

**Analyse der Verformungsmechanismen
nanokristalliner Palladium-Gold-Legierungen
mittels in-situ Röntgenbeugung und
Modellierung der Streuintensitäten**

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität des Saarlandes

von

Michael Johannes Deckarm

Saarbrücken

2020

Tag des Kolloquiums: 27.11.2020

Dekan: Prof. Dr. Jörn E. Walter

Berichterstatter: Prof. Dr. Rainer Birringer
Prof. Dr. mont. Christian Motz
Prof. Dr.-Ing. Jörg Weißmüller

Vorsitzender: Prof. Dr. Andreas Schütze

Akad. Mitarbeiter: Dr. Klaus Schappert

Kurzzusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Verformungsverhaltens von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀ in Abhängigkeit von Dehnrates, Spannungszustand und Relaxationszustand, sowie die Identifikation dabei aktiver Plastizitätsmechanismen. Dazu wurden Verformungsexperimente an entsprechend präparierten Shear-Compression-Specimens (SCS) bei verschiedenen Dehnrates durchgeführt, wobei die Verformung mittels optischer Dehnungsmessung erfasst wurde. Simultan dazu wurde die Mikrostruktur mittels Transmissionsröntgenbeugung untersucht. Die Analyse der Röntgendaten erfolgte mittels Whole Powder Pattern Modeling, wodurch eine detaillierte und richtungsabhängige Analyse der Mikrostruktur über die gesamte Verformung hinweg ermöglicht wurde. Zusammen mit den makroskopischen Kraft- und Dehnungsdaten ergibt sich damit eine umfassende sowie durchgängig konsistente Beschreibung des Verformungsverhaltens nanokristalliner Pd₉₀Au₁₀ SCS.

In der kristallinen Phase konnten Versetzungsgleiten, Coupling und Kornrotation als aktive und miteinander wechselwirkende Mechanismen gezeigt werden. Zusätzlich sind in den Korngrenzen weitere Plastizitätsmechanismen aktiv, die in Scherprozesse und volumenabbauende Relaxationsprozesse unterschieden werden können. Das gesamte Verformungsverhalten ist das Resultat des Zusammenwirkens und Konkurrierens aller Einzelmechanismen, welches maßgeblich durch Relaxation, Dehnrates, Spannungszustand und Verformungshistorie beeinflusst wird.

Abstract

The objective of this work was to investigate the deformation behaviour of nanocrystalline Pd₉₀Au₁₀ as a function of strain-rate, stress-state and relaxation-state, and to identify active plasticity mechanisms. Deformation experiments were carried out on accordingly prepared shear-compression-specimens (SCS) at different strain-rates, with the deformation being recorded by optical strain measurement. Simultaneously the microstructure was investigated by transmission X-ray diffraction. The analysis of the X-ray data was performed by Whole Powder Pattern Modeling, which allowed a detailed and directional analysis of the microstructure throughout the entire deformation. Together with the macroscopic force and strain data, this results in a comprehensive and consistent description of the deformation behaviour of nanocrystalline Pd₉₀Au₁₀ SCS.

In the crystalline phase, dislocation slip, coupling and grain rotation were shown to be active and interacting mechanisms. In addition, further plasticity mechanisms are active in the grain boundaries, which can be distinguished into shear processes and volume-reducing relaxation processes. The overall deformation behaviour is generated by the interaction and competition of individual mechanisms, which are significantly influenced by relaxation, strain-rate, stress-state and deformation history.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung der Arbeit	5
2	Theorie	11
2.1	Kristallgitter und reziproke Gitter	11
2.1.1	Allgemeines	11
2.1.2	Kubisch-flächenzentrierte Gitter	16
2.2	Spannung, Dehnung und lineare Elastizität	21
2.3	Phononen	41
2.4	Gitterfehler	49
2.4.1	Punktdefekte	49
2.4.2	Versetzungen	50
2.4.3	Stapelfehler und Zwillingsgrenzen	60
2.4.4	Korngrenzen	62
2.4.5	Poren	69
2.5	Röntgenbeugung	71
2.5.1	Röntgenstreuung an einem Elektron	72
2.5.2	Röntgenstreuung an einem Atom	73
2.5.3	Röntgenstreuung an einem Kristall	75
2.5.4	Röntgenstreuung an einem Polykristall (oder Pulver)	80
2.5.5	Einfluss der Messgeometrie	83
2.5.6	Effekt der Korngröße	87
2.5.7	Allgemeine Auswirkung von Gitterdefekten auf das Streubild	91
2.5.8	Effekt von Stapelfehlern	94
2.5.9	Effekt von Versetzungen	98
2.5.10	Thermodiffuse Streuung und zusätzliche Untergrundbeiträge	105
2.6	Plastizität	109
2.6.1	Kontinuumsmechanische Beschreibung der Plastizität	109
2.6.2	Thermodynamische Beschreibung und thermische Aktivierung	115
2.6.3	Plastizitätsmechanismen	122
2.7	Relaxation	132
2.8	Materialsystem PdAu	133

3	Methodik	135
3.1	Herstellung nanokristalliner PdAu Legierungen mittels Edelgaskondensation .	135
3.2	Charakterisierung	136
3.3	In-situ Experiment an Beamline ID11 der ESRF	139
3.3.1	Konzept und Präparation der SCS	140
3.3.2	Konzept des Experiments	146
3.3.3	Experimentsteuerung	151
3.4	Extraktion der Verschiebungsfelder aus Kamerabildern	155
3.5	Auswertung der Verschiebungsfelder	157
3.6	Änderung des Stegquerschnitts	166
3.7	Aufbereitung der in-situ Röntgendaten	167
3.8	Modellierung der in-situ Röntgendaten	169
3.8.1	Genereller Aufbau der WPPM	171
3.8.2	Korngröße	175
3.8.3	Versetzungen	176
3.8.4	Stapelfehler und Zwillingsgrenzen	179
3.8.5	Fehlpassungsspannungen & -Dehnungen	179
3.8.6	Korngrenzenverzerrung	187
3.8.7	Heterogene Verzerrung unter Last	196
3.8.8	Thermodiffuse Streuung	199
3.8.9	Überblick WPPM-Parameter	204
3.9	Automatisierung der WPPM	208
3.10	Ableitung von Spannungs- und Dehnungstensor	219
3.11	Analyse komplexer Größen	227
3.11.1	Analyse der Versetzungsdichten	227
3.11.2	Analyse von Stapelfehlern/Zwillingen	230

4 Ergebnisse	233
4.1 Probenübersicht	233
4.2 Referenzprobe Y4-2	235
4.2.1 Verschiebungsfelder	236
4.2.2 Dehnung und Spannung	249
4.2.3 Dehnungen und Spannungen der Kristallite im Detail	261
4.2.4 Intensität	269
4.2.5 Korngröße	287
4.2.6 Versetzungen	298
4.2.7 Debye-Temperatur und TDS	305
4.2.8 Stapelfehler	309
4.2.9 Zwillinge	313
4.2.10 Mikroverzerrung durch Fehlpassung	316
4.2.11 Zusammenfassung zur Referenzprobe	317
4.3 Dehnrateneinfluss	322
4.4 Stegwinkелеinfluss	340
4.5 Relaxationseinfluss	359
4.6 Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse	379
5 Zusammenfassung und Ausblick	383
A Anhang	387
A.1 Charakterisierungsdaten	387
A.2 Mittlere Elastizitätstensoren	393
A.3 Programme zur Visualisierung der Daten	394
A.4 Programme zur Datenauswertung	395
A.4.1 Sonstige Programme	395
A.4.2 Programme zur Auswertung der Verschiebungsfelder	396
A.4.3 Programme zur Auswertung der Röntgendaten	397
Literaturverzeichnis	400
Publikationsübersicht	425
Danksagung	427

1 Einleitung und Zielsetzung der Arbeit

Metallische Werkstoffe sind aufgrund ihrer Eigenschaften von herausragender technologischer Bedeutung. In mechanischen und konstruktiven Anwendungen sind vor allem ihre hohe Festigkeit, Zähigkeit und gute Formbarkeit relevant, die durch gezielte chemische und mikrostrukturelle Beeinflussungen an die jeweilige Anwendung angepasst werden können. Ein Beispiel für die chemische Anpassung ist die großindustrielle Entwicklung und Optimierung spezialisierter Stahlsorten. Die Mikrostruktur kann durch plastische Verformung (z.B. Schmieden, Walzen, Kugelmahlen, shot peening), thermische Behandlung (z.B. Glühen, Abschrecken) oder Bestrahlung geändert werden, wodurch zum Teil drastische Änderungen im Materialverhalten erzielt werden.

Für die gezielte Herstellung metallischer Werkstoffe mit optimalen Eigenschaften sind die wissenschaftliche Untersuchung der Eigenschaften von Metallen sowie der Prozesse, die für ihre Verformung und ihr Versagen verantwortlich sind, grundlegend. Untersuchungen zu diesen Themen wurden bereits im 19. Jahrhundert in großem Umfang durchgeführt (siehe z.B. [1, 2]), doch erst Anfang des 20. Jahrhunderts wurden durch neue Analyseverfahren, welche Messungen auf atomarer Ebene erlaubten, entscheidende Durchbrüche erzielt. Besonders hervorzuheben sind hier die Entdeckung der Röntgenstrahlen und der damit möglichen Röntgenbeugung, sowie die Entwicklung des Transmissionselektronenmikroskopes. Stark vereinfacht kann das Ergebnis dieser Bemühungen dadurch zusammengefasst werden, dass Metalle einen kristallinen Aufbau aufweisen und ihre Plastizität, je nach Materialzustand und Prozessbedingung, durch die Verschiebung nulldimensionaler (z.B. Fremdatome, Leerstellen) oder eindimensionaler (Versetzungen) Gitterdefekte bewerkstelligt wird. Die Plastizität und der kristalline Aufbau metallischer Werkstoffe sind also eng miteinander verbunden.

In den 1970ern wurde mit dem Schmelzschleudern ein Verfahren entwickelt, bei dem durch rasches Abkühlen geeigneter Legierungen eine Erstarrung im amorphen Zustand erreicht werden konnte. Die so hergestellten, amorphen metallischen Festkörper werden aufgrund ihrer fehlenden atomaren Fernordnung als metallische Gläser bezeichnet und zeichnen sich durch höhere Härte, Festigkeit und bessere Korrosionsbeständigkeit als die herkömmlichen kristallinen Metalle aus. Ihre plastische Verformbarkeit ist im Vergleich zu letzteren in der Regel zwar stark eingeschränkt, aber dennoch grundsätzlich vorhanden. Dieser Befund konnte, aufgrund der fehlenden kristallinen Struktur, nicht mit den konventionellen Plastizitätsmechanismen erklärt werden, wodurch die Entwicklung des Konzepts der Schertransformationen [3] motiviert wurde. Dieses beschreibt die plastische Verformung durch das lokale Abgleiten kleiner

Gruppen von Atomen relativ zueinander und stellt damit den grundlegenden Verformungsmechanismus in amorphen Materialien dar. Die Unterschiede in den Eigenschaften kristalliner und amorpher Metalle sind also eine Konsequenz aus den Unterschieden in Mikrostruktur und den daraus resultierenden Unterschieden in den Plastizitätsmechanismen.

Die Lücke zwischen metallischen Gläsern und konventionellen kristallinen Materialien wurde in den 1980ern geschlossen, indem mit der Edelgaskondensation ein Verfahren zur Herstellung nanokristalliner Metalle entwickelt wurde [4]. Die damit herstellbaren Materialien zeichnen sich in der Regel durch sehr kleine kristalline Bereiche (Körner) mit Durchmessern um 10 nm^1 aus, die von ihren unterschiedlich orientierten Nachbarkörnern durch Grenzflächen (Korngrenzen) voneinander getrennt sind. Die Atome in diesen Grenzflächen sind im Allgemeinen nicht Teil der kristallinen Ordnung und ähneln insofern dem amorphen Zustand. Durch die geringe Korngröße liegt der Volumenanteil dieser Korngrenzen über 10% des Gesamtvolumens und damit um mehrere Größenordnung über dem in konventionellen Metallen. Eine kontinuierliche Verkleinerung der Korngröße sollte demzufolge einen hypothetischen Übergang vom kristallinen in den amorphen Zustand darstellen.

Diese nanokristallinen Metalle zeichnen sich durch eine Reihe bemerkenswerter Eigenschaften aus, wie z.B. hohe Festigkeit [5, 6], hohe Härte [7, 8], hohe Verschleißfestigkeit [9], aber auch erhöhte Temperatur- und Dehnratenabhängigkeit [10, 11], sowie stark unterschiedliches Verformungsverhalten unter Zug- und Druckbelastung [5]. Umfassende Sammlungen dieser und weiterer Eigenschaften wurden in der Vergangenheit in einer Reihe von Übersichtsartikeln zusammengefasst [12, 13, 14, 15, 16, 17].

Dabei ist ein zentraler Befund, dass die Verformungseigenschaften nanokristalliner Metalle weder denen von amorphen, noch denen von konventionellen Metallen entsprechen. Eine Extrapolation der konventionellen Eigenschaften in den nanokristallinen Bereich führt in den meisten Fällen zu falschen Vorhersagen, von denen der Zusammenbruch der Hall-Petch-Beziehung [18, 19] vermutlich das bekannteste Beispiel ist.

Die Tatsache, dass plastische Verformungen nanokristalliner Proben unter Druck dennoch bis zu hohen Dehnungen möglich sind, stellt somit automatisch die Frage nach dem dafür verantwortlichen Mechanismus bzw. des Zusammenwirkens von unterschiedlichen Mechanismen. Bei der Suche nach Antworten auf diese Frage geht man gemeinhin von zwei prinzipiellen Ursachen für das veränderte plastische Verhalten aus. Einerseits kann der große Anteil von Korngrenzen als Hindernis für interkristalline Plastizität wirken, andererseits kann intrakristalline Plastizität aufgrund der geringen räumlichen Ausdehnung der Körner gehemmt werden. Zusätzlich können die Korngrenzen selbst als Träger plastischer Verformung fungieren und somit zur plastischen Dehnung des Gesamtmaterials beitragen.

Vor diesem Hintergrund wurde bislang eine Vielzahl von Plastizitätsmechanismen theoretisch hergeleitet, in Simulationen demonstriert und in Experimenten beobachtet. Ohne Anspruch

¹Heute werden in der Regel Materialien mit mittleren Korndurchmessern $< 100\text{ nm}$ als nanokristallin bezeichnet. Gegenstand dieser Arbeit ist aber nur der untere Korngrößenbereich um 10 nm .

auf Vollständigkeit wurden in der Literatur als intrakristalline Mechanismen das Nabarro-Herring-Kriechen und Gleiten von vollständigen sowie partiellen Versetzungen, einschließlich ihrer Emission und Absorption an Korngrenzen, vorgeschlagen. Für die Plastizität in und durch Korngrenzen werden Coble Kriechen, Korngrenzengleiten, Schertransformationen in Korngrenzen, spannungsgetriebene Korngrenzenmigration (Coupling), sowie Kornrotation diskutiert. Ein detaillierter Überblick zu diesen Themen findet sich in den zuvor genannten Übersichtsartikeln. Ein einzelner dominanter Mechanismus konnte bisher nicht identifiziert werden und die bisherige Datenlage legt zunehmend den Schluss nahe, dass das Verformungsverhalten im nanokristallinen Zustand Ausdruck eines komplexen Zusammenspiels mehrerer der genannten Mechanismen ist. Darüber hinaus benötigen einige der Mechanismen prinzipiell bereits mindestens einen zusätzlichen Akkomodationsmechanismus um mehr als inkrementelle Dehnungsbeiträge erzeugen zu können. Zudem mehren sich die Hinweise darauf, dass das Verformungsverhalten nanokristalliner Metalle in besonderem Maße durch Prozessparameter wie Dehnrage, Spannungs- und Dehnungszustand, Verformungshistorie oder Umgebungstemperatur beeinflusst wird. Die Untersuchung dieser Mechanismen stellt dadurch und durch die große Anzahl möglicher, gleichzeitig ablaufender Prozesse eine anspruchsvolle experimentelle Herausforderung dar.

Ein vielversprechender Ansatz zur Klärung dieser Fragen stellen in-situ Röntgenbeugungsexperimente dar, bei denen zeitgleich Daten zur makroskopischen Verformung (z.B. Dehnung, Kraft, usw.) und Streubilder aus der Röntgenbeugung aufgenommen werden, wodurch makroskopische und atomare Informationen direkt miteinander korreliert werden können. In der Vergangenheit wurden von verschiedenen Gruppen mit großem Aufwand wegweisende Experimente in dieser Richtung unternommen [20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28], die umfangreiche Erkenntnisse zu dem Thema geliefert haben. Dabei zeigten sich auch Verbesserungsmöglichkeiten in den experimentellen Aufbauten und insbesondere bei der Auswertung der Daten, die sich als große Herausforderung herausgestellt hat. Insbesondere während der Verformung sind konventionelle Analysemethoden nur noch begrenzt anwendbar.

Auf dieser Grundlage ist die vorliegende Dissertation im Rahmen eines Nachfolgeprojekts zu [29, 25, 30] entstanden, wo das Verformungsverhalten der in [29] entwickelten miniaturisierten Shear-Compression-Specimens (SCS) aus nanokristallinen Palladium-Gold-Legierungen (PdAu) in einer Reihe von in-situ Verformungsexperimenten an der Beamline ID11 der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) verformt wurden. Der grundlegende Aufbau dieser Experimente lehnt sich an die Aufbauten aus [25] an. Während des Experimentes wurde der sich plastisch verformende Bereich der Proben mit einem Röntgenstrahl durchleuchtet und das dabei entstehende Streubild auf einem zweidimensionalen Detektor aufgezeichnet. Gleichzeitig wurde der Verformungsprozess makroskopisch durch ein Kamerasystem erfasst und die auf die Probe wirkende Kraft mittels Kraftmessdose aufgezeichnet. Aufgrund der Ergebnisse aus [30] wurden zusätzlich SCS mit unterschiedlichen Stegwinkeln untersucht, um den Einfluss verschiedener Spannungszustände auf das Verformungsverhalten zu beleuchten. Darüber

hinaus wurden neben den wie-hergestellten Proben auch wärmebehandelte (relaxierte) Proben in die Studie mit einbezogen. Eine frühere eigene Arbeit [31] und die Untersuchungen anderer Gruppen [7] legten eine relevante Beeinflussung des plastischen Materialverhaltens durch die Relaxation nahe, die außerdem in späteren Arbeiten [8, 32] detaillierter untersucht und verifiziert werden konnte.

Die vorliegende Arbeit behandelt in kompakter Form Konzeption und Umsetzung des experimentellen Aufbaus und der Experimente, insbesondere im Hinblick auf die Neuerungen im Vergleich zu den vorangegangenen Arbeiten. Der zentrale Gegenstand dieser Dissertation ist die anschließende Aufbereitung und Analyse der Daten. Dazu zählt die Verarbeitung der Kamerabilder, aus denen makroskopische Rotations- und Dehnungsinformationen des vom Röntgenstrahl durchstrahlten Volumens extrahiert wurden. Der weitaus größere Teil befasst sich mit der Auswertung der Daten aus der Röntgenstreuung. Wie zuvor erwähnt, gestaltet sich die Anwendung konventioneller Analyseverfahren schwierig und eine zielführende Anpassung derselben stellte sich im Rahmen dieser Arbeit als unmöglich heraus. Die Ursache dafür ist, dass die komplexe Struktur des nanokristallinen Materials und die Überlagerung verschiedener Gitterverzerrungen durch Defekte, Belastungszustand und aktive Plastizitätsmechanismen zu stark von den Voraussetzungen für die Anwendbarkeit herkömmlicher Analysemethoden abweicht. Darüber hinaus ist die Informationsdichte im Streubild in diesem Fall so hoch, dass die starke Datenreduktion zu Beginn herkömmlicher Methoden² eine quantitative Auswertung vor große Herausforderungen stellt.

Daher wurde in dieser Dissertation auf Grundlage der Arbeit von Scardi et al. (z.B. [33]) eine angepasste Implementierung des Whole Powder Pattern Modeling (WPPM) realisiert. Bei diesem Verfahren wird auf Grundlage physikalischer Modelle das Streubild der untersuchten Probe theoretisch berechnet und durch Parametervariation an die gemessenen Daten angepasst. Die Parameter, die die größte Übereinstimmung zwischen Modell und Messung erzeugen, liefern dann die beste Beschreibung der modellspezifischen physikalischen Eigenschaften und Zustände der Probe und bilden die Grundlage für die weitere Analyse. Die Anpassung der WPPM-Methode wurde hier aus zwei Gründen motiviert. Zum einen musste der WPPM-Algorithmus aufgrund der immensen Datenmenge automatisiert und schnell auf die Streubilder angewandt werden können, insbesondere weil davor und danach zusätzliche Verarbeitungsschritte notwendig sind. Zum anderen erzwingen die komplexe Mikrostruktur und Belastungszustände der Proben eine Erweiterung und Ergänzung der in der WPPM enthaltenen physikalischen Modelle. Bereits bestehende Implementierungen sind nach jetzigem Kenntnisstand nicht zur Anpassung der vorliegenden Daten geeignet, besitzen dafür aber in anderen Bereichen fortgeschrittenere Modelle, z.B. zur Modellierung von Stapelfehlern.

Mit Hilfe der WPPM und der optischen Dehnungsmessung konnten in dieser Arbeit Spannungs- und Dehnungszustände der SCS während der Verformung detailliert analysiert werden, sowie Signaturen von diversen Plastizitätsmechanismen nachgewiesen werden. Dabei zeigten sich

²Z.B. die Betrachtung der Halbwertsbreite der Bragg-Peaks.

komplexe Abhängigkeiten und Zusammenspiele zwischen den verschiedenen Mechanismen, welche durch Dehnrage, Spannungszustand (Stegwinkel) und Probenzustand (wie-hergestellt bzw. relaxiert) systematisch beeinflusst werden.

Vor dem Hintergrund der komplexen Auswertungsprozedur müssen auch die recht umfangreich erscheinenden Theorie- und Methodikkapitel betrachtet werden. Für die Nachvollziehbarkeit – und damit Überprüfbarkeit – der WPPM Implementierung ist die Kenntnis weiter Teile der klassischen Streutheorie, einschließlich Grundzügen der Krivoglaz-Wilkens-Theorie zum Streuverhalten in Anwesenheit von Versetzungen, der Theorie zum Einfluss von Stapelfehlern und Zwillingsgrenzen, sowie der Auswirkung von Verzerrungen und homogenen Dehnungen notwendig. Letzteres erscheint vergleichsweise trivial, bedingt aber zwangsweise eine Auseinandersetzung mit dem Tensorformalismus der Elastizität und den Methoden zur Mittelung elastischer Eigenschaften von Polykristallen. Zusätzlich ist in der WPPM für die Anpassung der Daten unbedingt die Berücksichtigung der thermodiffusen Streuung notwendig, zu deren Bestimmung Grundlagen zur klassischen Phononentheorie genutzt werden. Schließlich beinhaltet die WPPM an zentraler Stelle eine Fourier-Transformation zwischen Real- und Impulsraum, welche im Zusammenhang mit dem Kristallgitter und reziproken Gitter behandelt wird. Die Ausführungen in dieser Arbeit sollen daher dem Komfort des interessierten Lesers dienen, indem diesem die, in Bezug auf diese Arbeit, wichtigsten Inhalte aus den Quellen in kompakterer Form und in Bezug zueinander dargereicht werden.

Hinweis zum Datenträger

Dieser Arbeit ist ein USB-Stick als Datenträger beigelegt, auf dem Programme zur Visualisierung der Messdaten und der Auswertungen enthalten sind (Ordner /Datenvisualisierung). Zusätzlich sind darauf die Quelltexte zur Auswertung und Darstellung der in dieser Arbeit diskutierten Daten enthalten. Eine Übersicht darüber wird im Anhang ab A.3 (S. 394) gegeben.

Auf dem Datenträger befindet sich außerdem eine Sammlungen der verwendeten Modellparameter und der zu Grunde liegenden Rohdaten. Diese liegen in Form von Matlab (.mat) Dateien vor, weshalb zur Ansicht der Rohdaten das Programm *Matlab* notwendig ist (GNU Octave könnte auch funktionieren, ist aber nicht getestet worden). Die Quelltexte (.m) können mit jedem Texteditor betrachtet werden.

Falls dieser Ausgabe der Arbeit kein USB-Stick beiliegt, schreiben Sie bitte eine E-Mail an diss.deckarm@gmail.com.

2 Theorie

2.1 Kristallgitter und reziproke Gitter

2.1.1 Allgemeines

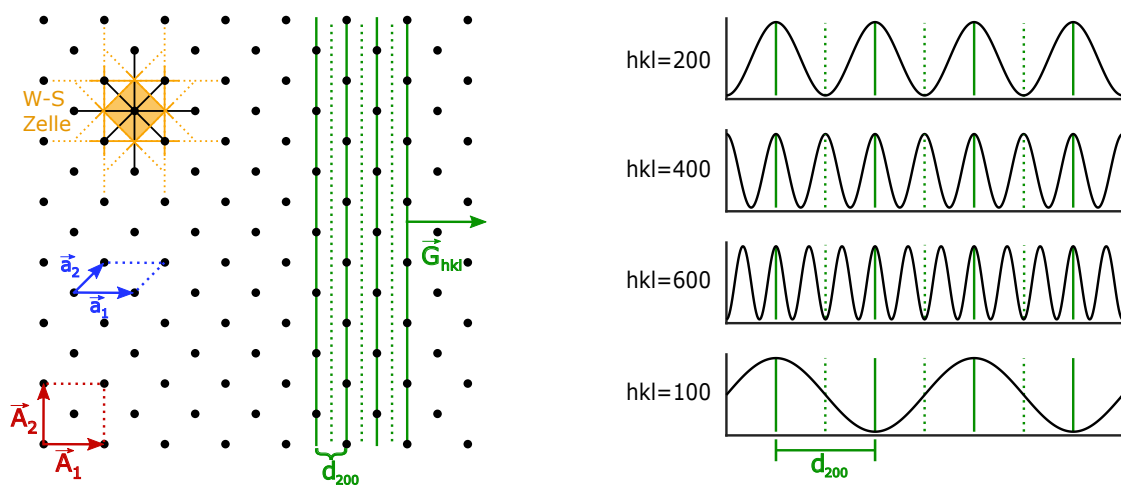


Abbildung 2.1: Zweidimensionale Darstellung eines Bravais-Gitter zur Veranschaulichung verschiedener, essenzieller Konzepte und Größen. Links sind primitive Basisvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 in blau dargestellt, ebenso die davon aufgespannte primitive Einheitszelle. Die Basisvektoren der kubischen Einheitszelle \vec{A}_1 und \vec{A}_2 sind rot dargestellt und die Wigner-Seitz-Zelle inklusive ihrer Konstruktionslinien in Gelb. In Grün sind 200 Gitterebenen mit reziprotem Gittervektor \vec{G}_{hkl} und Ebenenabstand d_{200} in das Gitter eingezeichnet. Die Mitten zwischen benachbarten Ebenen werden gepunktet dargestellt. Rechts ist die Periodizität der Gitterebenen für verschiedene Ordnungen gezeigt. Die Positionen der Ebenen sind dort ebenfalls durch grüne Linien markiert.

Die definierende Eigenschaft eines (perfekten) Kristalls ist sein räumlich periodischer Aufbau. Er wird am direktesten über die Angabe der Raumkoordinaten der Gleichgewichtspositionen der Atome beschrieben, welche durch die Periodizität gewöhnlich in zwei Teilprobleme gegliedert wird. Zunächst beschreibt man die grundlegende Baueinheit des Kristalls, die sogenannte Basis. Dabei handelt es sich um ein Cluster mit der minimalen Menge benachbarter und zueinander charakteristisch angeordneter Atome, deren periodische Wiederholung den Kristall erzeugt. In dieser Arbeit wird aber lediglich der einfache Fall einer einatomigen Basis betrachtet, welcher den Gegebenheiten beim PdAu Substitutionsmischkristall entspricht.

Der Kristall wird durch die Anordnung von Atomen (allg. Basen) in einem dreidimensionalen räumlich periodischen Punktgitter konstruiert, dessen Ortsvektoren (oder Punktkoordinaten) durch die Linearkombination

$$\vec{r} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (2.1)$$

erzeugt werden können, wobei der Koordinatenursprung selbst immer Teil des Gitters ist. Dabei gilt $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$, sowie dass die primitiven Gittervektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ eine (Vektor)Basis des (Orts)Vektorraumes \mathbb{R}^3 bilden. Ein solches Gitter ist translationsinvariant gegenüber Verschiebungen um Translationsvektoren des Gitters $\vec{t} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$, was zur Folge hat, dass jede ortsabhängige physikalische Eigenschaft im Gitter $f(\vec{x})$ (z.B. Ladungsdichte, potentielle Energie, usw.) dieser Gitterperiodizität entsprechen muss, also

$$f(\vec{x}) = f(\vec{x} + \vec{t}). \quad (2.2)$$

Das hat zur Folge, dass jeder Gitterpunkt gleichermaßen geeignet ist als Ursprung des Koordinatensystems zur Beschreibung des Kristalls zu dienen, wodurch sich eine Unterscheidung von Ortsvektor \vec{r} und Translationsvektor \vec{t} erübrigt und daher im Folgenden vernachlässigt wird. Das Parallelepiped, das durch die Basisvektoren aufgespannt wird, wird als *primitive* (Gitter)Zelle bezeichnet. Sie enthält genau einen Gitterpunkt (hier Atom, allg. Basis), sodass ihr Volumen $V_{pz} = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ gerade dem Volumen entspricht, das von einem Atom im Kristall eingenommen wird. Darüber hinaus erreicht man durch ihre Verschiebung entlang von Translationsvektoren eine raumfüllende Parkettierung des dreidimensionalen Raums. Die bisherigen Bedingungen, die an das Gitter gestellt wurden, liefern jedoch keine Kriterien für eine eindeutige Wahl der Basisvektoren.

Es gibt immer die Möglichkeit, eine eindeutige primitive Zelle unabhängig von den gewählten Basisvektoren zu konstruieren, die genau einen Gitterpunkt enthält und die vollständige Symmetrie des Gitters widerspiegelt. Dabei handelt es sich um die Wigner-Seitz-Zelle [34], die konstruiert wird, indem Verbindungsstrecken eines Gitterpunktes zu seinen umgebenden Gitterpunkten (nächste Nachbarn, übernächste Nachbarn, usw.) durch Normalenebenen halbiert werden. Das Volumen, das durch diese Ebenen um den Gitterpunkt eingeschlossen wird, bildet die Wigner-Seitz-Zelle und umfasst alle (mathematischen) Punkte im Raum, die näher am eingeschlossenen Gitterpunkt liegen als an allen anderen. Aufgrund der Translationsinvarianz des Gitters (vgl. Gl. (2.2)) können die ortsabhängigen physikalischen Eigenschaften des gesamten Kristalls durch Punkte innerhalb der Wigner-Seitz-Zelle beschrieben werden.

Um eine sinnvolle Beschreibung der Kristallstruktur vorzunehmen, hat es sich als praktisch erwiesen, solche Basisvektoren zu wählen, die an die Symmetrie des Gitters angepasst sind [35]. Diese Überlegung liefert für kugelsymmetrische Basen (z.B. Basen, die nur aus einem Atom bestehen) Einschränkungen für die Längen der Basisvektoren und die von ihnen eingeschlossenen Winkel, sodass nur 7 verschiedene Kristallsysteme mit den Basisvektoren $\vec{A}_1, \vec{A}_2, \vec{A}_3$ unterschieden werden müssen, die sich in 14 Bravais-Gitter untergliedern [1]. Die Längen

dieser Basisvektoren werden Gitterkonstanten genannt und in der Regel mit a , b , c bezeichnet. Die von den Basisvektoren aufgespannten Einheitszellen sind ebenfalls raumfüllend und translationsinvariant unter Verschiebungen um den Vektor $\vec{R} = n_1\vec{A}_1 + n_2\vec{A}_2 + n_3\vec{A}_3$. Sie müssen jedoch nicht mehr zwangsweise nur noch eine einzelne Basis beinhalten, was genau dann der Fall ist, wenn es sich nicht um primitive Gitter, sondern um zentrierte Gitter handelt (raumzentriert, flächenzentriert, basiszentriert). Das hat zur Folge, dass die Ortsvektoren eines Atoms für Vektorbasen von zentrierten Bravais-Gitter durch die Linearkombination

$$\vec{R} = \underbrace{(n_1\vec{A}_1 + n_2\vec{A}_2 + n_3\vec{A}_3)}_{\text{Adressierung Einheitszelle}} + \underbrace{(m_1\vec{A}_1 + m_2\vec{A}_2 + m_3\vec{A}_3)}_{\text{Adressierung Atom in Einheitszelle}} \quad (2.3)$$

beschrieben wird, wobei nur solche Kombinationen von $0 \leq m_1, m_2, m_3 < 1$, sinnvoll sind, die einen Ortsvektor auf ein Atom innerhalb der Einheitszelle erzeugen. Hier zeigt sich, dass man zu Gunsten der einfacheren Beschreibung der Symmetrie, die einfache Beschreibung der Translationsinvarianz gegenüber Gittervektoren aufgibt. Das wird bereits dadurch deutlich, dass die Basisvektoren ($\vec{A}_1, \vec{A}_2, \vec{A}_3$) für sich alleine keinen Rückschluss mehr darauf zulassen, ob ein primitives oder zentriertes Gitter vorliegt. Später wird das in Bezug auf das reziproke Gitter noch zu einem Problem.

Für jedes Bravais-Gitter gibt es eine charakteristische Anzahl von nächsten Nachbarn zu einem beliebigen Punkt im Gitter, also Punkte, die den gleichen, kürzest möglichen Abstand zu einem Aufpunkt besitzen. Diese Anzahl wird Koordinationszahl genannt.

Richtungen in einem Kristall werden durch Zahlentriplets betragsmäßig kleinster, ganzer Zahlen in eckigen Klammern $[uvw]$ angegeben, wobei es sich bei den Zahlen um die Vektorkomponenten des Richtungsvektors in der Vektorbasis der Einheitszelle handelt. Negative Werte werden üblicherweise mit einem Querstrich dargestellt, also $-u = \bar{u}$. Sollen alle symmetrisch äquivalenten Richtungen bezeichnet werden, verwendet man spitze Klammern $\langle uvw \rangle$ mit $u \geq v \geq w \geq 0$.

Neben den Gitterpunkten sind die von ihnen gebildeten Netzebenen von zentraler Bedeutung für die Beschreibung physikalischer Eigenschaften und Vorgänge in Kristallen (Röntgenstreuung, Gitterschwingungen, etc.). Netzebenen sind alle Ebenen im Kristall, die mindestens drei nicht kollineare Gitterpunkte enthalten. Durch die Periodizität des Gitters existiert zu jeder Netzebene eine Schar paralleler Netzebenen mit festem Netzebenenabstand. Eine Schar äquivalenter und parallel zueinander verlaufender Netzebenen wird durch die ganzzahligen Miller'schen Indizes beschrieben [36, 37], die einen Normalenvektor (hkl) definieren, dessen Länge reziprok zum Netzebenenabstand d_{hkl} ist. Die Gesamtheit aller äquivalenter Ebenenscharen, die in alle symmetrisch äquivalenten Richtungen orientiert sind, werden durch geschweifte Klammern $\{hkl\}$ gekennzeichnet. Ganz fundamental betrachtet bilden Netzebenen die eindimensionale Periodizität des Kristalls entlang der Richtung $[hkl]$ ab, was formal und anschaulich durch stehende Wellen beschrieben werden kann. Die Netzebenen bilden in diesem Bild die Oszillatoren der ebenen Welle, die alle die gleiche Phase besitzen müssen, um der

Periodizitätsbedingung zu genügen (vgl. Abb. 2.1). Der Begriff Oszillatoren ist hier als abstraktes Konzept zur Beschreibung der Periodizität im Kristall zu verstehen und beschreibt keine Bewegung von Atomen oder Elektronen. Eine Interpretation der oben eingeführten Funktion f als ebene Wellenfunktion ergibt damit

$$f(\vec{x}) = f_0 \exp(i\vec{G}_{hkl}\vec{x}) = f_0 \exp(i\vec{G}_{hkl}\vec{x}) \exp(i\vec{G}_{hkl}\vec{r}) = f(\vec{x} + \vec{r}). \quad (2.4)$$

Hier sind f_0 die (hier unwichtige) Amplitude der Wellenfunktion und \vec{G}_{hkl} der Wellenvektor parallel zur Netzebenennormalen (hkl) . Um diese Gleichung zu erfüllen, muss

$$\exp(i\vec{G}_{hkl}\vec{r}) = 1, \quad (2.5)$$

erfüllt sein, was äquivalent ist zu

$$\vec{G}_{hkl}\vec{r} = 2\pi n \quad (2.6)$$

mit $n \in \mathbb{Z}^*$. Das heißt, es gibt unendlich viele diskrete, ebene Wellenfunktionen, welche die Gleichung (2.5) bzw. (2.6) erfüllen, wobei die Fälle $n \neq \pm 1$ dadurch zustande kommen, dass zusätzliche Schwingungsperioden zwischen benachbarten Netzebenen eingeschoben werden. Da an diesen Orten im Kristall aber keine Netzebenen, also Oszillatoren, existieren, ist die tatsächlich beobachtbare Schwingung identisch zum Fall $n = \pm 1$ ¹.

Dieser Befund lässt sich verallgemeinern auf eine allgemeine gitterperiodische Funktion f , die aufgrund ihrer Periodizität in einer Fourier-Reihe entwickelt werden kann und die Form

$$f(\vec{x}) = \sum_{j \in \mathbb{Z}} g_j \exp(i\vec{G}_j\vec{x}) \quad (2.7)$$

annimmt. Die Fourier-Koeffizienten g_j folgen der üblichen Definition

$$g_j = \frac{1}{V_{pz}} \int_{V_{pz}} f(\vec{x}) \exp(-i\vec{G}_j\vec{x}) d^3x \quad (2.8)$$

wobei über das Volumen der primitiven Einheitszelle V_{pz} (z.B. Wigner-Seitz-Zelle) integriert wird, also sozusagen der dreidimensionalen Periodenlänge des Kristalls. Analog zu oben gilt auch hier die Periodizitätsbedingung Gl. (2.2), sodass sich die Fourierreihenentwicklung jeder gitterperiodischen Funktion aus einer Überlagerung von ebenen Wellen zusammensetzt, deren diskrete Wellenvektoren $\vec{G}_j \hat{=} \vec{G}_{hkl}$ der Bedingung (2.5) bzw. (2.6) genügen. Fasst man alle \vec{G}_{hkl} als Ortsvektoren im reziproken Raum auf, also dem Vektorraum, der alle Wellenvektoren enthält, ergibt sich wieder ein Bravais-Gitter, genannt reziprokes Gitter, das der Fourier-Transformation des Kristallgitters im Realraum entspricht (siehe Beziehung von \vec{x} und \vec{G}_{hkl}

¹Dieser Effekt ist formal identisch zu einem bekannten Befund aus dem Shannon-Nyquist-Abtasttheorem aus der Nachrichtentechnik, nämlich dem Aliasing bei der Rekonstruktion von diskret abgetasteten Signalen [38, 39]. Die Netzebenen (Maxima) und ihre Lückenmitten (Minima) nehmen hier die Rolle der äquidistanten Abtastung ein, welche die „Rekonstruktion“ der ebenen Wellen ermöglicht.

in Gl. (2.7)). Dabei kann aus den primitiven Gittervektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ mit der Bedingung (2.6) ein Satz entsprechender Basisvektoren $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ für den reziproken Raum passend zum reziproken Gitter abgeleitet werden, indem man folgende Konstruktion verwendet:

$$\vec{b}_x = \frac{2\pi}{V_{\text{pz}}} (\vec{a}_y \times \vec{a}_z) \quad (2.9)$$

mit $x, y, z \in \{1,2,3\}$. Damit kann jeder reziproke Gittervektor durch die Linearkombination

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (2.10)$$

dargestellt werden, wobei $h, k, l \in \mathbb{Z}$ gilt und die h, k, l den Miller'schen Indizes entsprechen. Sowohl das Konzept der Netzebenen als auch das reziproke Gitter beschreiben die entlang der $[hkl]$ -Richtung projizierte Periodizität des Kristalls. Allerdings ist die Beschreibung durch das reziproke Gitter etwas allgemeiner, da hier die Bedingung wegfällt, dass die zu einer hkl -Kombination gehörende Netzebene auch tatsächlich Basen (Atome) enthalten muss. Dieser Umstand wird immer dann relevant, wenn „Netzebenen“ höherer Ordnung betrachtet werden, deren Miller'schen Indizes einen gemeinsamen ganzzahligen Teiler besitzen. Ein Beispiel sind die (400)-Ebenen, die in allen kubischen Gittern keine Atome mehr beinhalten, wohingegen die (100)-Ebenen im Kristallgitter immer Basen (Atome) beinhalten. Trotzdem sind die zu den (400)-Ebenen gehörenden reziproken Gitterpunkte „echt“ und von Bedeutung, da sie z.B. zum Streubild des Kristalls beitragen.

Eine wichtige Konsequenz aus dem reziproken Gitter ist, dass jede Welle mit Wellenvektor \vec{q} , die sich als periodische Störung des Kristalls oder einer damit verbundenen Größe (z.B. Auslenkung von Atomen aus ihrer Ruhelage, Änderung der Ladungsdichte, etc.) manifestiert, invariant gegenüber Verschiebungen im reziproken Raum um einen reziproken Gittervektor ist. Es gilt also im Kristall für Wellenfunktionen $g(\vec{q})$ die Periodizitätsbedingung:

$$g(\vec{q}) = g(\vec{q} + \vec{G}_{hkl}). \quad (2.11)$$

Darüber hinaus lassen sich alle Eigenschaften von Bravais-Gittern, die den Kristall im Ortsraum beschreiben, ohne Einschränkung auf das reziproke Gitter übertragen. Das beinhaltet insbesondere die Möglichkeit der Konstruktion einer primitiven Gitterzelle analog zur Wigner-Seitz-Zelle im Ortsraum, die im reziproken Raum 1. Brillouin-Zone genannt wird. Alle Wellenvektoren außerhalb der Brillouin-Zone können durch einen äquivalenten Wellenvektor innerhalb der Brillouin-Zone beschrieben werden, indem man eine Verschiebung um einen geeigneten reziproken Gittervektor vornimmt.

Sowohl das Kristallgitter als auch das reziproke Gitter stellen vollständige, äquivalente Beschreibungen des Kristalls dar. Das wird bereits dadurch sichergestellt, dass eines der Gitter jeweils aus dem anderen mittels Fourier-Transformation erzeugt werden kann und somit der

Informationsgehalt beider Darstellungen identisch sein muss. Der Vorteil dieser zwei Sichtweisen auf den Kristall wird sich im Weiteren zwanglos ergeben, soll hier aber schon einmal kurz motiviert werden. Das Kristallgitter ist intuitiv verständlich und liefert damit eine einfachere Möglichkeit der räumlichen Orientierung im Kristall, was insbesondere nützlich bei der Beschreibung der mechanischen Eigenschaften wird. Im Gegensatz dazu wird die Beschreibung von Gitterschwingungen (Phononen), sowie die Beschreibung von Streuphänomenen im reziproken Gitter dramatisch vereinfacht.

Im Folgenden werden nun die oben vorgestellten, allgemeinen Befunde zum Kristallgitter auf den konkreten Fall des kubisch-flächenzentrierten Gitters (kfz, engl. face centered cubic - fcc) mit einatomiger Basis übertragen, welches das Kristallgitter der in dieser Arbeit untersuchten PdAu Legierung beschreibt.

2.1.2 Kubisch-flächenzentrierte Gitter

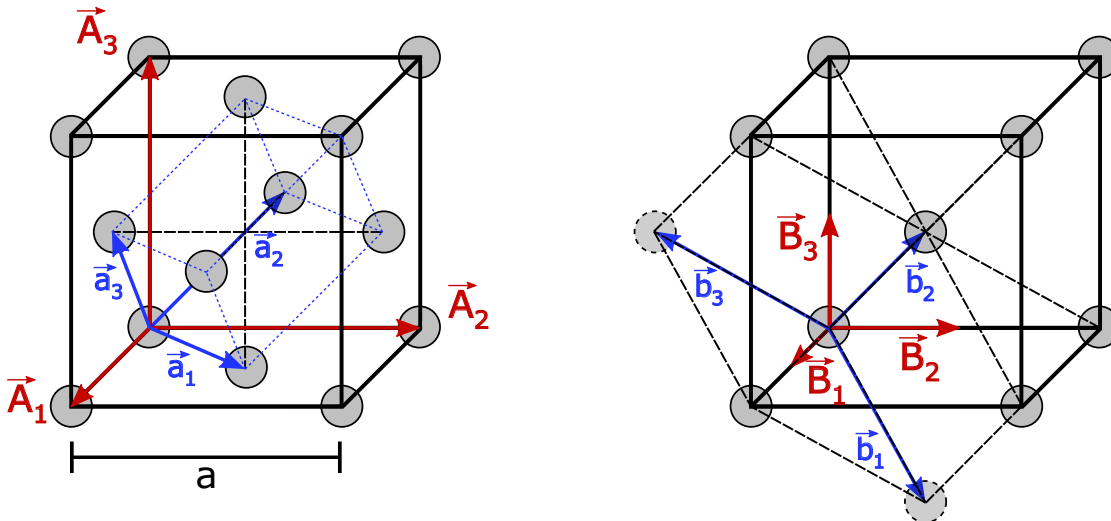


Abbildung 2.2: (links) Darstellung des kubisch-flächenzentrierten Kristallgitters. (rechts) Zugehöriges, kubisch-raumzentriertes reziprokes Gitter. Die eingezeichneten Vektoren entsprechen der Notation im Text.

Das kubisch-flächenzentrierte Gitter, im Folgenden durch fcc abgekürzt, gehört zu den kubischen Kristallsystemen, hat also an Würfecken befindliche Atome, zu denen auf den Würfelseiten zentrierte Atome hinzukommen. Die Zahl der Atome pro Einheitszelle ist damit 4, die Koordinationszahl ist 12. Orientiert man eine Orthonormalbasis entlang der Würfelkanten, erhält man für die Gittervektoren der kubischen Einheitszelle

$$\vec{A}_1 = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{A}_2 = a \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{A}_3 = a \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

Tabelle 2.1: Ausgezeichnete und für diese Arbeit relevante Richtungen im fcc Kristall und ihre Häufigkeiten.

Richtung $\langle uvw \rangle$ bzw. Ebene $\{hkl\}$	Richtungshäufigkeit bzw. Flächenhäufigkeit
111	8
100	6
110	12
311	24

mit der Gitterkonstante a .

Das fcc Gitter gehört zur Kristallklasse $4/m \bar{3} 2/m$ und für die hier betrachtete einatomige Basis ist die Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit Raumgruppennummer 225 [40]. Beide Angaben kategorisieren die Symmetrieeigenschaften des Kristalls, wobei letztere die der Basis mit berücksichtigt. Ohne an dieser Stelle genauer auf die Notation und Systematik einzugehen sollen Symmetrieeigenschaften hier kurz anhand der Einheitszelle erläutert werden. Der erste Teil $4/m$ beschreibt die vierzählige Symmetrie des Würfels bei Rotationen von 90° um die Seitennormalen $\langle 100 \rangle$, die durch die Seitenmittenatome verlaufen. Zusätzlich dazu existiert eine Spiegelsymmetrie an der zu den Würfelflächen parallelen Ebenen durch die Würfelmitte. Der zweite Teil $\bar{3}$ steht für eine dreizählige Symmetrie bei Drehungen von 120° um die Würfeldiagonalen $\langle 111 \rangle$, sowie für eine Punktspiegelung um die Würfelmitte. Der letzte Bestandteil, $2/m$, beschreibt eine zweizählige Symmetrie gegenüber Drehungen von 180° um die $\langle 110 \rangle$ Achsen durch die Kantenmitten, sowie gegenüber einer entsprechenden Spiegelung. Somit sind $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ sowie $\langle 100 \rangle$ ausgezeichnete Richtungen mit den ausgeprägtesten Symmetrieeigenschaften im fcc Kristall.

Durch die an die Gittersymmetrie angepasste Einheitszelle (bzw. Basisvektoren) ist die Identifikation äquivalenter Richtungen und Ebenen im kubischen Gitter besonders einfach und systematisch durchführbar. Es handelt sich dabei lediglich um alle Permutationen u , v und w (bzw. h , k , und l) inklusive Vertauschung des Vorzeichens. Die Anzahl von symmetrisch äquivalenten Richtungen/Ebenen ist dabei abhängig von der jeweiligen uvw , bzw. hkl -Kombination. In Tabelle (2.1) sind diese für die in dieser Arbeit besonders relevanten Ebenenscharen und Richtungen angegeben.

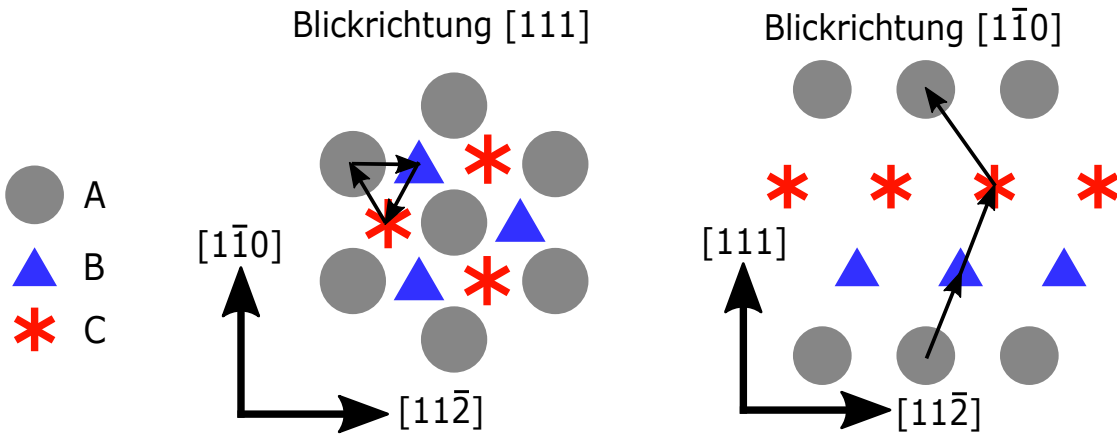


Abbildung 2.3: Illustration der Stapelfolge A, B, C entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtungen im fcc Kristall. Die Unterscheidbarkeit der einzelnen Ebenen, hier durch verschiedene Symbole gekennzeichnet, ist in der Realität in $\langle 111 \rangle$ -Richtung nicht möglich. Die schwarzen Pfeile stellen die Verschiebungsvektoren aus Gl. (2.14a)ff dar.

Eine übliche Wahl der primitiven Gitterzelle mit entsprechenden Basisvektoren ist in Abb. 2.2 gezeigt. In der Basis der kubischen Einheitszelle sind die primitiven Gittervektoren

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (2.13)$$

Damit ergibt sich für das Volumen der primitiven Gitterzelle $V_{pz} = a^3/4$, also wie erwartet ein Viertel des Volumens der kubischen Einheitszelle. Die dichtest gepackten Ebenen sind die $\{111\}$ -Ebenen mit der Stapelfolge ...ABCABC... entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtung, wobei benachbarte Ebenen einen Abstand von $d_{111} = a/\sqrt{3}$ haben. Die Sequenz ABC beschreibt hier eine Verschiebung von aufeinander folgenden $\{111\}$ -Ebenen senkrecht zur Stapelrichtung $[111]$ um folgende Verschiebungsvektoren:

$$A \rightarrow B: \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 2 \\ \bar{1} \\ \bar{1} \end{pmatrix}_{\text{pr}} = \frac{1}{6} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \bar{2} \end{pmatrix} \quad (2.14a)$$

$$B \rightarrow C: \frac{1}{3} \begin{pmatrix} \bar{1} \\ 2 \\ \bar{1} \end{pmatrix}_{\text{pr}} = \frac{1}{6} \begin{pmatrix} 1 \\ \bar{2} \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.14b)$$

$$C \rightarrow A: \frac{1}{3} \begin{pmatrix} \bar{1} \\ \bar{1} \\ 2 \end{pmatrix}_{\text{pr}} = \frac{1}{6} \begin{pmatrix} \bar{2} \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.14c)$$

Der Index *pr* dient hier zur Verdeutlichung, dass die Vektoren in der primitiven Basis ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$) angegeben sind, ansonsten in der Standardbasis ($\vec{A}_1, \vec{A}_2, \vec{A}_3$).

Aus den primitiven Gittervektoren ergeben sich die primitiven Basisvektoren des reziproken Gitters zu

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{1}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \bar{1} \end{pmatrix}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{1}{a} \begin{pmatrix} \bar{1} \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{1}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ \bar{1} \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (2.15)$$

welche ein kubisch raumzentriertes Gitter (krz, engl. body centered cubic - bcc) beschreiben. Auch hier bietet sich die Wahl einer kubischen Einheitszelle mit passenden Basisvektoren an, die die Symmetrieeigenschaften des bcc Gitters besser repräsentiert. Man erhält für die Basisvektoren der bcc Einheitszelle

$$\vec{B}'_1 = 2\pi \frac{2}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{B}'_2 = 2\pi \frac{2}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{B}'_3 = 2\pi \frac{2}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (2.16)$$

Das hierdurch erzeugte reziproke Gitter stellt die korrekte Beschreibung der Periodizität des Kristalls gemäß obiger Kriterien dar, wobei dessen Gitterpunkte alle reziproken Gittervektoren gemäß Bedingungen (2.5) bzw. (2.6) repräsentieren. Gleichzeitig verletzt es aber Bedingung (2.10) insofern, dass die raumzentrierten reziproken Gitterpunkte an den Positionen $n \cdot (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ mit ungeradzahligem n nicht ganzzahligen Koeffizienten hkl entsprechen. Dieses Problem zeichnete sich bereits im Zusammenhang mit Gl. (2.3) ab. Die pragmatische Lösung ist die Halbierung der Länge der Basisvektoren \vec{B}'_i um die reziproken Gitterpunkte wieder in Einklang mit ganzzahligen Vorfaktoren hkl der Linearkombination in Gl. (2.10) zu bringen, sodass ab jetzt gilt

$$\vec{B}_1 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{B}_2 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{B}_3 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (2.17)$$

Dieser Schritt dient ausschließlich dazu, der Konvention der Miller'schen Indizes zu folgen; also um zu verhindern, dass der raumzentrierte Gitterpunkt, der den (111)-Ebenen entspricht, die Koordinate $[\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}]^2$ anstatt [111] hat. Offensichtlich führt das zu einem Bruch der Systematik, der für allerlei Verwirrung sorgt und schlussendlich in uneleganten Konstruktionen mündet, wie z.B. dem Strukturfaktor in der Röntgenstreuung³.

Immerhin bleibt durch diese Skalierung die Eigenschaft erhalten, dass keine unlogischen reziproke Gitterpunkte auftreten, wie z.B. solche, die den {100}-Ebenen entsprechen. Die Indizierung dieser Ebenenschar im fcc Gitter stellt, unter den bisherigen Gesichtspunkten, eigentlich einen Fehler dar, der im Wellenbild (siehe Abb. (2.1) rechts unten) direkt ersichtlich ist. Die

²Eigentlich systematisch richtig.

³Mehr dazu im Kapitel zur Röntgenstreuung.

mit $\{100\}$ assoziierten, ebenen Wellen hätten an jeder zweiten $\{200\}$ -Ebene, die tatsächlich als physikalisches Objekt existieren und mit Atomen besetzt sind, eine Phasenverschiebung von π . Für diese Ebenen würde also nicht die korrekte Periodizität beschrieben werden. Diese Aussage ist jedoch nur unter der Voraussetzung korrekt, dass nur die Periodizität des *ein-dimensional* entlang der $\langle hkl \rangle$ -Richtungen projizierten Kristalls berücksichtigt wird. Es wird also z.B. keine Unterscheidung von aufeinander folgenden $\{111\}$ -Ebenen in Sinne der Stapelfolge ...ABC... vorgenommen, was sich im Folgenden als durchaus praktisch herausstellen wird.

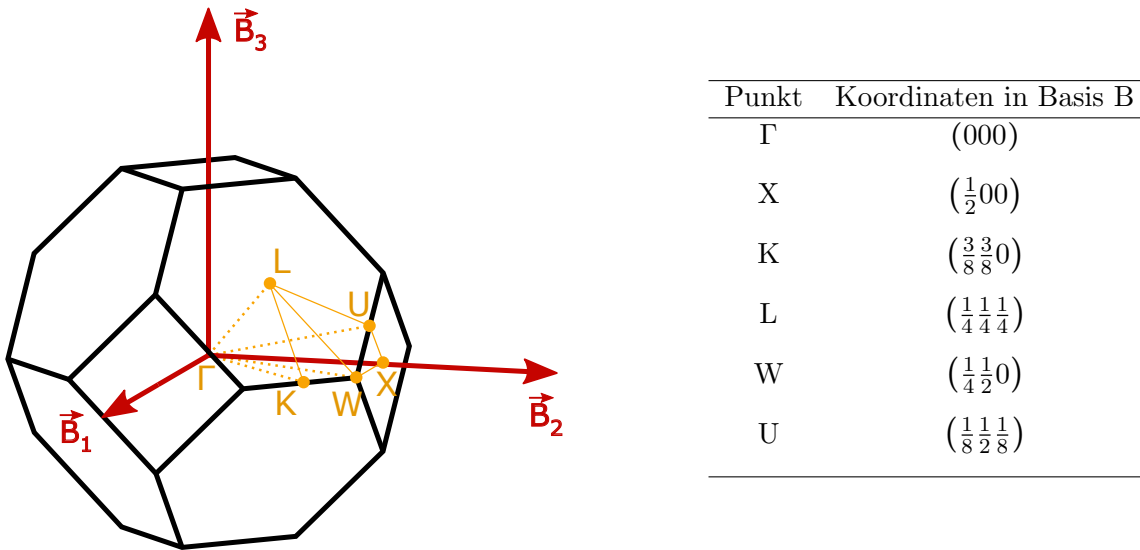


Abbildung 2.4: (links) Darstellung der 1. Brillouin-Zone (BZ) eines fcc Gitters. Die Basis des reziproken bcc Gitters ist rot dargestellt mit Ursprung im Zentrum der 1. BZ. Charakteristische Punkte auf dem Rand der 1. BZ sind gelb markiert, die Verbindungslinien innerhalb der 1. BZ sind gepunktet eingezeichnet. (rechts) Koordinaten der charakteristischen Punkte auf dem Rand der 1. BZ.

Für den Abstand von Netzebenen $\{hkl\}$, also der entsprechenden, eindimensionalen Periodenlänge in $[hkl]$ -Richtung, gilt im kubischen Gitter

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}}. \quad (2.18)$$

Abschließend soll hier noch die 1. Brillouin-Zone von PdAu eingeführt werden, die für die Beschreibung des Phononenspektrums weiter unten von entscheidender Bedeutung sein wird, da alle Wellenvektoren von Phononen auf die 1. Brillouin-Zone beschränkt sind (vgl. Wigner-Seitz-Zelle im Ortsraum). Sie hat die Form eines Oktaederstumpfes mit Kantenlänge $\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{2\pi}{a}$ und Volumen $V_{BZ} = 4 \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$, wobei die abgeschnittenen Ecken des Oktaeders entlang der $\langle 100 \rangle$ -Richtungen orientiert sind. Das Volumen V_{BZ} entspricht gerade dem reziproken Volumen eines Atomes im Gitter $V_{at.} = 1/V_{BZ}$. Die quadratischen Flächen haben einen Abstand von $\frac{1}{2} \frac{2\pi}{a}$ vom Mittelpunkt und die sechseckigen Flächen einen von $\frac{\sqrt{3}}{4} \frac{2\pi}{a}$.

2.2 Spannung, Dehnung und lineare Elastizität

Spannung

Die Ausführungen zur Tensorrechnung und Elastizität erfolgt in Anlehnung an [41, 42, 43] und stellt hier nur ausgewählte Aspekte dar, die in dieser Arbeit zur Anwendung kommen. Elastizität beschreibt eine vollständig reversible Verformung eines Körpers, hervorgerufen durch Einwirkung einer (mechanischen) Spannung, die kleiner ist als die kritische Grenzspannung für Elastizität [42]. Oberhalb dieser Spannung werden plastische Verformungsmechanismen aktiv, welche eine permanente Verformung erzeugen.

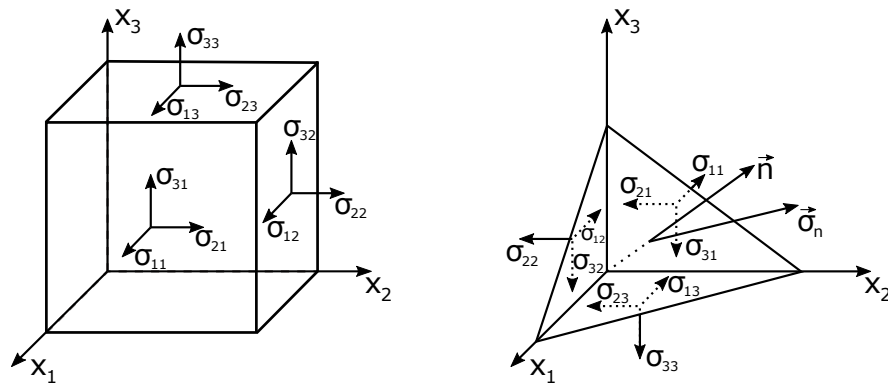


Abbildung 2.5: (links) Definition der Spannungskomponenten in Bezug auf die Oberflächen eines Würfels. (rechts) Spannungskomponenten an einem Cauchy-Tetraeder zur Bestimmung des Spannungsvektors $\vec{\sigma}_n$ in Bezug auf die Fläche mit Normalenvektor \vec{n} .

Zunächst soll der Begriff *Spannung* im kontinuumsmechanischen Sinne geklärt werden. Spannung σ ist die Kraft F pro Einheitsfläche A , die auf die Oberfläche eines Volumenelements in einem Körper wirkt. Eine homogene Spannung liegt dann vor, wenn die Kräfte auf ein Volumenelement mit konstanter Form und Orientierung unabhängig von der Position im Körper sind. Zunächst soll dieser Fall für einen Körper im statischen Gleichgewicht betrachtet werden, wobei die Bedingung für statisches Gleichgewicht durch den Ausdruck [42]

$$\int_{\partial V} \vec{F} dA = 0 \quad (2.19)$$

gegeben ist (unter Vernachlässigung von Volumenkräften wie z.B. Gravitation). Hier ist ∂V die Oberfläche, die das Volumenelement berandet, und über die die Kraft integriert wird. Im Grunde handelt es sich hierbei um das dritte Newton'sche Axiom für einen ruhenden Körper. In der Regel erfolgt die Beschreibung von dreidimensionalen Spannungen in einem kartesischen Koordinatensystem mit den Achsen x_1 , x_2 und x_3 , sodass die natürlichste Wahl für das spannungsbeschreibende Volumenelement ein Würfel ist, dessen Oberflächennormalen entlang der Koordinatenachsen nach außen orientiert sind (siehe Abb. 2.5). Die Kraft, die auf die Oberflächen wirkt, ist aufgrund der Homogenität der Spannung überall betragsmäßig

gleich, also insbesondere auch auf allen Würfeloberflächen, und kann in ihre drei Komponenten entlang der Koordinatenachsen aufgeteilt werden. Damit ergibt sich für die Notation der Spannungskomponenten folgende Konvention: σ_{ij} ist die Kraftkomponente in x_i -Richtung bezogen auf die Oberfläche mit Oberflächennormale in positive x_j -Richtung. Um der Bedingung für statisches Gleichgewicht zu genügen sind folglich die Richtungen der Spannungskomponenten in Bezug auf die Oberfläche mit Oberflächennormale in negative x_j -Richtung gerade umgekehrt. Außerdem gilt, aufgrund der ebenfalls aus dem statischen Gleichgewicht resultierenden Drehmomentfreiheit, dass $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ gilt, sodass jeder Spannungszustand eine Zentralsymmetrie aufweist (unabhängig von und zusätzlich zur Kristallsymmetrie). Der komplette Spannungszustand kann als symmetrischer Tensor zweiter Stufe $\bar{\sigma}$ mit den Einträgen

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

dargestellt werden. Bei den σ_{ij} mit $i \neq j$ handelt es sich um die Scherkomponenten und bei den σ_{ii} um die Normalkomponenten der Spannung. Weiterhin wird hier die verbreitete Vorzeichenkonvention verwendet, dass Zugspannungen, bei denen die Kraftkomponenten entlang der Flächennormalen wirken, positiv gezählt werden und Kompressionsspannungen entsprechend negativ. Die Spannung $\vec{\sigma}_n$, die auf eine beliebig orientierte Oberfläche mit normiertem Normalenvektor \vec{n} wirkt, lässt sich dann mit

$$\vec{\sigma}_n = \bar{\sigma} \cdot \vec{n} = \begin{pmatrix} \sigma_{11}n_1 + \sigma_{12}n_2 + \sigma_{13}n_3 \\ \sigma_{12}n_1 + \sigma_{22}n_2 + \sigma_{23}n_3 \\ \sigma_{13}n_1 + \sigma_{23}n_2 + \sigma_{33}n_3 \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

berechnen, was außerdem graphisch durch das Cauchy-Tetraeder in Abb. 2.5 dargestellt werden kann.

Dehnung

Im nächsten Schritt werden nun Verformungen eines Körpers mithilfe von Dehnungen beschrieben. Grundsätzlich bedingt jede Verformung eine Verschiebung von Material, die durch ein Verschiebungsfeld $\vec{u}(\vec{r}) = \vec{r}' - \vec{r}$ beschrieben wird. Hier beschreibt \vec{r} die Position eines infinitesimalen Materialvolumens oder eines Atoms im unverformten Ausgangszustand und \vec{r}' ist die entsprechende Position im verformten Zustand. Mit dieser Definition wird der unverformte Zustand als Referenz festgelegt. Eine umgekehrte Wahl ist prinzipiell möglich und gleichwertig [42], wird hier aber nicht weiter betrachtet. Ist $\vec{u}(\vec{r})$ homogen, also ortsunabhängig, wird

eine Translation des Körpers beschrieben. Verformungen resultieren also nur aus dem inhomogenen Anteil der Verschiebung in den neuen Zustand $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{u}(\vec{r})$, welcher durch $\bar{\bar{F}}$, den (Deformations-)Gradienten⁴ von \vec{r}' , charakterisiert ist. Für $\bar{\bar{F}}$ gilt:

$$\bar{\bar{F}} = \text{grad}(\vec{r}') = \mathbb{1} + \begin{pmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial x_1} & \frac{\partial u_1}{\partial x_2} & \frac{\partial u_1}{\partial x_3} \\ \frac{\partial u_2}{\partial x_1} & \frac{\partial u_2}{\partial x_2} & \frac{\partial u_2}{\partial x_3} \\ \frac{\partial u_3}{\partial x_1} & \frac{\partial u_3}{\partial x_2} & \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \end{pmatrix}. \quad (2.22)$$

Eine (kurze) Strecke $d\vec{X}$ im unverformten Material wird durch die Verformung/Dehnung zu $d\vec{X}' = \bar{\bar{F}} d\vec{X}$. Der Deformationsgradient $\bar{\bar{F}}$ liefert also eine Abbildung von Streckenlängen und Orientierung vom unverformten in den verformten Zustand. Da $\bar{\bar{F}}$ invertierbar und quadratisch ist, existiert eine eindeutige Polarzerlegung der Form

$$\bar{\bar{F}} = \bar{\bar{R}} \bar{\bar{U}}. \quad (2.23)$$

Der Tensor $\bar{\bar{U}}$ wird rechter Strecktensor genannt und enthält die gesamte Dehnungsinformation. Der Tensor $\bar{\bar{R}}$ ist der Rotationstensor und beschreibt die Starrkörperdrehung. Seine Einträge haben die gleiche Bedeutung wie die in den üblichen Drehmatrizen. Der quadratische rechte Strecktensor kann aus $\bar{\bar{F}}$ mit

$$\bar{\bar{U}}^2 = \bar{\bar{F}}^T \bar{\bar{F}} \quad (2.24)$$

bestimmt werden. Hier ist $\bar{\bar{F}}^T$ der transponierte Deformationsgradient. Damit lässt sich $\bar{\bar{U}}$ über eine Eigenwert-Eigenvektor Zerlegung von $\bar{\bar{U}}^2$ berechnen, also

$$\bar{\bar{U}} = \begin{pmatrix} \vec{e}_1 & \vec{e}_2 & \vec{e}_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{\lambda_1} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\lambda_2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\lambda_3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{e}_1^T \\ \vec{e}_2^T \\ \vec{e}_3^T \end{pmatrix}. \quad (2.25)$$

Hier sind λ_i und \vec{e}_i die Eigenwerte bzw. die rechten Eigenvektoren von $\bar{\bar{U}}^2$. Den Rotationstensor erhält man dann durch Invertieren von $\bar{\bar{U}}$ mit

$$\bar{\bar{R}} = \bar{\bar{F}} \bar{\bar{U}}^{-1}. \quad (2.26)$$

Ein Maß für die Dehnung erhält man mit dem Green-Lagrange-Dehnungstensor, der über

$$\bar{\bar{E}} = \frac{1}{2} (\bar{\bar{F}}^T \bar{\bar{F}} - \mathbb{1}) \quad (2.27)$$

⁴Der Gradient eines Vektorfeldes $\text{grad } \vec{u} = (\nabla \otimes \vec{u}) = J_{\vec{u}}$ entspricht außerdem gerade der Jacobi-Matrix $J_{\vec{u}}$.

definiert ist. Die Einträge von $\bar{\bar{E}}$ hängen naheliegenderweise nur von dem Verschiebungsfeld \bar{u} ab und können Komponentenweise in der Form

$$E_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \sum_s \left[\frac{\partial u_s}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial u_s}{\partial x_j} \right] \right) \quad (2.28)$$

geschrieben werden.

Des Weiteren sei hier erwähnt, dass die Volumendehnung bei großen Dehnungen direkt aus der Determinante von \bar{F} mit

$$\frac{\Delta V}{V} = \det \bar{F} - 1 \quad (2.29)$$

bestimmt werden muss. Die oft genutzte Näherung über die Spur des Dehnungstensors kann, je nach Dehnungszustand, deutlich abweichende Ergebnisse liefern.

Für kleine Verschiebungen, und damit kleine Dehnungen, ist der Summenterm in Gl. (2.28) vernachlässigbar und der Dehnungstensor vereinfacht sich entsprechend. Alternativ kann man den Dehnungstensor für *kleine* Dehnungen auch direkt aus dem transponierten Gradienten des Verschiebungsfeldes \bar{e} ableiten:

$$\bar{e} = (\nabla \otimes \bar{u})^T = \begin{pmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial x_1} & \frac{\partial u_2}{\partial x_1} & \frac{\partial u_3}{\partial x_1} \\ \frac{\partial u_1}{\partial x_2} & \frac{\partial u_2}{\partial x_2} & \frac{\partial u_3}{\partial x_2} \\ \frac{\partial u_1}{\partial x_3} & \frac{\partial u_2}{\partial x_3} & \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \end{pmatrix}. \quad (2.30)$$

Der Gradient \bar{e} selbst enthält im allgemeinen Fall neben Dehnungen noch Starrkörperrotationen, wobei der Dehnungsanteil einem symmetrischen Tensor $\bar{\bar{e}}$ und der Rotationsanteil einem antisymmetrischen Tensor \bar{w} entspricht, was zu folgender Aufteilung von \bar{e} führt:

$$\bar{e} = \underbrace{\bar{\bar{e}} + \bar{e}^T}_{\text{symmetrisch}} + \underbrace{\frac{1}{2}(\bar{e} - \bar{e}^T)}_{\text{antisymmetrisch}}. \quad (2.31)$$

Der Dehnungstensors ist damit der symmetrische Anteil von \bar{e} und ist definiert als

$$\bar{\bar{e}} = \frac{1}{2} (\bar{e} + \bar{e}^T). \quad (2.32)$$

Für kleine Dehnungen gilt $\bar{\bar{E}} = \bar{\bar{e}}$, für große Dehnungen wird in $\bar{\bar{e}}$ aber der Summenterm aus Gl. (2.28) unzulässig vernachlässigt.

Analog zum Spannungstensor, handelt es sich bei den Diagonalelementen um die Normaldehnungen und bei den Nebendiagonalelementen um die Scherdehnungen.

Darüber hinaus ergibt sich die Bedeutung der Vorzeichen von Normaldehnungen passend zur Konvention bei den Spannungen; Zugdehnungen, die Abstände im Material vergrößern, sind positiv und Kompressionsdehnungen entsprechend negativ.

Eigentlich ist das Thema Dehnung damit in dem Umfang behandelt, der für diese Arbeit notwendig ist. Allerdings haben die zwei vermutlich gebräuchlichsten Dehnungsmaße noch

keine Erwähnung gefunden, nämlich die technische Dehnung (engl. engineering strain) ε_e und die wahre Dehnung (engl. true strain) ε_t . Diese zwei unterschiedlichen, eindimensionalen Dehnungsmaße unterscheiden sich darin, relativ zu welcher Referenz das Verschiebungsfeld $\vec{u}(\vec{r})$ gemessen wird. Bezieht man es immer auf den Anfangszustand zum Zeitpunkt $t = 0$ erhält man die technische Dehnung ε_e mit der verbreiteten, eindimensionalen Definition

$$\varepsilon_e = \frac{\Delta L}{L_0}, \quad (2.33)$$

bei der L_0 die Anfangslänge des Körpers ist und ΔL die Änderung derselben entlang der Messrichtung. Hierbei wird eine homogene Dehnung des Körpers vorausgesetzt. Die wahre Dehnung⁵ wählt für jeden Zeitpunkt der Dehnung den aktuellen Zustand als Referenz für $\vec{u}(\vec{r})$, sodass man ε_t als Summe über alle infinitesimalen Teildehnungen erhält:

$$\varepsilon_t = \int d\varepsilon = \int \frac{1}{L} dL = \int \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial t} dt = \log(1 + \varepsilon_e). \quad (2.34)$$

Für kleine Dehnungen, was im Normalfall alle elastischen Dehnungen einschließt, sind diese beide Dehnungsmaße praktisch identisch. Bei großen Dehnungen, wie sie bei plastischen Verformungen vorkommen⁶, können die Unterschiede jedoch bedeutender sein. Der Grund dafür ist, dass bei der technischen Dehnung der Unterschied zwischen $\bar{\bar{E}}$ und $\bar{\varepsilon}$ bei großen Dehnungswerten voll zum Tragen kommt, während die wahre Dehnung in jedem infinitesimalen Inkrement den Umstand $\bar{\bar{E}} = \bar{\varepsilon}$ ausnutzt und so diesen Fehler vermeidet. Bei großen Dehnungswerten stellt die technische Dehnung damit eine implizite Linearisierung dar. In den folgenden Beschreibungen werden nur kleine Dehnungen betrachtet und daher, aus Gründen der Übersichtlichkeit und Gewohnheit, Dehnungen mit ε gekennzeichnet. Wenn später größere, plastische Dehnungen behandelt werden, wird an passender Stelle wieder $\bar{\bar{E}}$ benutzt.

Eigenschaften von Spannungs- und Dehnungstensor

Sowohl der Spannungstensor $\bar{\sigma}$ als auch der Dehnungstensor $\bar{\varepsilon}$ ($\bar{\bar{E}}$) sind symmetrische Tensoren zweiter Stufe, was zwei relevante Konsequenzen nach sich zieht.

Zum einen können $\bar{\sigma}$ und $\bar{\varepsilon}$ immer in ihren Hauptspannungs- bzw. Hauptdehnungsraum transformiert werden, sodass alle Nebendiagonalelemente zu null werden. Die Diagonalelemente in diesem Fall $\sigma_I, \sigma_{II}, \sigma_{III}$ bzw. $\varepsilon_I, \varepsilon_{II}, \varepsilon_{III}$ werden von den Eigenwerten des Tensors gebildet und die zugehörigen normierten Eigenvektoren bilden die Basisvektoren des Hauptspannungs- bzw. Hauptdehnungsraumes. Diese Transformation entspricht einer dreidimensionalen Drehung des Bezugssystems, in welchem die Tensoren definiert sind⁷. Damit ist direkt klar, dass reine Scherspannungen oder Scherdehnungen in der Tensordarstellung nicht ausschließlich über Nebendiagonalelemente dargestellt werden, auch wenn ihre Benennung

⁵Die wahre Dehnung ist auch als logarithmische Dehnung bekannt.

⁶Insbesondere bei negativen Dehnungen.

⁷Die Realisierung dieser Drehungen wird später im Zusammenhang mit Gl. (2.57) behandelt.

diesen Zusammenhang suggeriert, denn eine einfache Drehung des Bezugssystems kann diese Einträge verschwinden lassen.

Im Gegensatz dazu ist die Spur der Tensoren eine Erhaltungsgröße gegenüber Transformationen, bei denen die Bezugssysteme rotiert werden. Es gilt also

$$\text{Sp}(\bar{\varepsilon}) = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} = \varepsilon_I + \varepsilon_{II} + \varepsilon_{III} \quad (2.35)$$

und für Spannungen analog. Das erlaubt die Bestimmung einer orientierungsunabhängigen, hydrostatischen Spannung σ_{iso} bzw. Dehnung ε_{iso} , die als mittleres Diagonalelement der entsprechenden Tensoren definiert ist, also

$$\sigma_{\text{iso}} = \frac{1}{3} \text{Sp}(\bar{\sigma}) \quad \text{und} \quad \varepsilon_{\text{iso}} = \frac{1}{3} \text{Sp}(\bar{\varepsilon}). \quad (2.36)$$

Die isotrope Spannung σ_{iso} wird oft auch hydrostatischer Druck oder einfach Druck p genannt. Die isotrope Dehnung ε_{iso} beschreibt die Volumendehnung des Materials, die durch den isotropen Dehnungstensor $\bar{\varepsilon}_{\text{vol}}$ dreidimensional ausgedrückt werden kann, für den gilt

$$\bar{\varepsilon}_{\text{iso}} = \varepsilon_{\text{iso}} \cdot \mathbf{1} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\text{iso}} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\text{iso}} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\text{iso}} \end{pmatrix}. \quad (2.37)$$

Subtrahiert man vom Dehnungstensor $\bar{\varepsilon}$ nun $\bar{\varepsilon}_{\text{iso}}$, bleiben die volumenerhaltenden, reinen Scherdehnungen im sogenannten Dehnungsdeviator $\bar{\varepsilon}_{\text{dev}}$ übrig und es gilt

$$\bar{\varepsilon}_{\text{dev}} = \bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon}_{\text{iso}}. \quad (2.38)$$

Das gilt analog für Spannungen, also $\bar{\sigma}_{\text{dev}} = \bar{\sigma} - \bar{\sigma}_{\text{iso}}$.

Elastizität

Die Elastizität ist durch die Beziehung von Spannung und Dehnung zueinander charakterisiert, die durch die Änderung der inneren Energie bzw. der freien Energie des Materials als Reaktion auf Dehnungen bestimmt wird. Daher wird im Folgenden kurz der Zusammenhang von Energie mit elastischen Spannungen und Dehnungen skizziert, um schließlich die elastischen Konstanten abzuleiten.

Wird ein Volumenelement V bei einer Spannung $\bar{\sigma} \neq 0$ um ein infinitesimales Dehnungsincrement $d\bar{\varepsilon}$ gedehnt, wird an diesem Volumen eine mechanische Arbeit dW verrichtet. Die Änderung der Arbeitsdichte dW/V ergibt sich mit dem Frobenius-Skalarprodukt ($:$) aus Spannung und Dehnungsänderung [41, 42, 43], sodass gilt

$$\frac{dW}{V} = \bar{\sigma} : d\bar{\varepsilon} = \sum_i \sum_j \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}. \quad (2.39)$$

Im adiabatischen Fall ($dS = dQ = 0$) entspricht dW dann gerade der Änderung der inneren Energie $dU = dW|_{S=\text{const}}$ und im isothermen Fall gilt entsprechend für die Änderung der freien Energie $dF = dW|_{T=\text{const}}$.

Auf mikroskopischer Ebene wird eine elastische Verformung eines Kristalls durch die kollektive Auslenkung der Atome im Kristall aus ihren Gleichgewichtslagen erzeugt. Diese Gleichgewichtslagen werden durch das Minimum der potentiellen Energie des Kristalls $\Phi(\vec{r}_{ij})$ bestimmt, welche durch die Summe der Energierterme aller interatomaren Paarwechselwirkungen gebildet wird und von der räumlichen Verteilung der Atome relativ zueinander \vec{r}_{ij} , sowie von der von außen angelegten Spannung abhängt [41, 43]. Die Indizes ij beziehen sich auf eine Nummerierung der Atome i und j , sodass \vec{r}_{ij} die Verbindungsvektoren zwischen diesen Atomen bezeichnet. Die potentielle Energie des Kristalls stellt im unbelasteten Gleichgewichtszustand eine Näherung der inneren Energie $\Phi \approx U(S, V(\vec{r}_{ij}))$ oder der Helmholtz freien Energie $\Phi \approx F(T, V(\vec{r}_{ij}))$ des Kristalls dar [41, 43].

Zunächst wird die thermische Vibration der Atome im Kristall vernachlässigt, welche bei Raumtemperatur nur einen relativ kleinen Energiebeitrag zur Gesamtenergie liefert [43]; die Atome im Kristallgitter werden also vorläufig statisch behandelt. Da PdAu ein zentrosymmetrisches Gitter besitzt, treten außerdem keine piezoelektrischen Effekte auf [41].

Dehnt man den Kristall im Gleichgewichtszustand nun um $d\vec{\epsilon}$, so ändert sich zwangsweise \vec{r}_{ij} und erzeugt damit eine Anhebung von Φ bzw. U oder F . Die Zunahme der inneren Energie dU entspricht bei adiabatischen Prozessen gerade der geleisteten mechanischen Arbeit dW , sodass

$$du = \frac{dU}{V} = \sum_i \sum_j \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} \Big|_{S=\text{const}} \quad (2.40)$$

gilt. Gleiches gilt für die Änderung der freien Energie bei isothermen Prozessen, nämlich

$$df = \frac{dF}{V} = \sum_i \sum_j \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} \Big|_{T=\text{const}}. \quad (2.41)$$

In diesen Fällen werden die Spannungskomponenten σ_{ij} abhängig von der inneren/freien Energie und der assoziierten Dehnungskomponente und aus (2.40) bzw. (2.41) folgt

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial u}{\partial \epsilon_{ij}} \Big|_{S=\text{const}} \quad \sigma_{ij} = \frac{\partial f}{\partial \epsilon_{ij}} \Big|_{T=\text{const}}. \quad (2.42)$$

Mithilfe des totalen Differentials von σ_{ij} kann schließlich die Beziehung zwischen Spannung und Dehnung abgeleitet werden und es ergibt sich

$$d\sigma_{ij} = \sum_k \sum_l \frac{\partial^2 u}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} d\epsilon_{kl} \Big|_{S=\text{const}} \quad d\sigma_{ij} = \sum_k \sum_l \frac{\partial^2 f}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} d\epsilon_{kl} \Big|_{T=\text{const}}. \quad (2.43)$$

Jeder einzelne Eintrag des Spannungstensors hängt also von jedem Eintrag des Dehnungstensors ab; umgekehrt gilt das Gleiche.

Für kleine Dehnungen relativ zum Gleichgewichtszustand, ohne äußere angelegte Spannung, sind die Vorfaktoren in (2.43) gerade die adiabatischen elastischen Konstanten c_{ijkl}^S bzw. die isothermen elastischen Konstanten c_{ijkl}^T , also

$$c_{ijkl}^S = \frac{\partial^2 u}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \quad c_{ijkl}^T = \frac{\partial^2 f}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}}. \quad (2.44)$$

Elastische Prozesse, die in dieser Arbeit betrachtet werden, laufen in der Regel nicht adiabatisch, aber bei konstanter Temperatur ab, sodass im weiteren Verlauf nur noch die isothermen elastischen Konstanten betrachten werden. In Zuge dessen fällt die Kennzeichnung T aus Gl. (2.44) ab jetzt weg.

Wie die Bezeichnung *Konstanten* bereits andeutet, sind im Fall des Gleichgewichts ohne äußere angelegte Spannung sowohl u als auch f in guter Näherung parabolisch in der Nähe ihres Minimums für kleine Dehnungen. Dann sind Spannung und Dehnung linear korreliert und die elastischen Konstanten in der Tat konstant. Dieser Fall für hinreichend kleine Spannungen wird durch das Hook'sche Gesetz beschrieben, [44, 41] und als Hook'sch oder linear elastisch bezeichnet.

Die Gesamtheit der c_{ijkl} bilden einen Tensor 4. Stufe, den Elastizitätstensor oder Steifigkeitstensor $\overset{\equiv}{\bar{C}}$, der 81 Einträgen umfasst. Die Symmetrie von $\bar{\varepsilon}$ und $\bar{\sigma}$ erzwingt jedoch, dass

$$c_{ijkl} = c_{ijlk} \quad \text{und} \quad c_{ijkl} = c_{jilk}, \quad (2.45)$$

wodurch die maximale Anzahl von unabhängigen Einträgen im Elastizitätstensor auf nur 36 beschränkt wird. Darüber hinaus wurde oben bereits gezeigt, dass sowohl Spannungen als auch Dehnungen prinzipiell Zentralsymmetrie besitzen, womit diese Eigenschaft auch von $\overset{\equiv}{\bar{C}}$ erfüllt werden muss. Für $\overset{\equiv}{\bar{C}}$ gilt also zusätzlich

$$c_{ijkl} = \delta_{im} \delta_{jn} \delta_{ko} \delta_{lp} c_{mnop}, \quad (2.46)$$

wobei hier δ_{im} (mit allen Indizes) das Kronecker Delta bezeichnet. In der Tensordarstellung vereinfacht sich die Beziehung von Spannung und Dehnung damit zum Hook'schen Gesetz:

$$\bar{\sigma} = \overset{\equiv}{\bar{C}} \bar{\varepsilon} \quad (2.47)$$

oder komponentenweise

$$\sigma_{ij} = \sum_k \sum_l c_{ijkl} \varepsilon_{kl}. \quad (2.48)$$

Die Symmetrie von $\overset{\equiv}{C}$ bezüglich der ersten beiden und letzten beiden Indizes erlaubt es immer, den Elastizitätstensor vergleichsweise kompakt als symmetrische 6x6 Matrix darzustellen, also

$$\overset{\equiv}{C} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ & & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ & & & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ & & & & c_{55} & c_{56} \\ & & & & & c_{66} \end{pmatrix}. \quad (2.49)$$

Damit kann Gleichung (2.47) in die Matrixschreibweise

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ & & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ & & & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ & & & & c_{55} & c_{56} \\ & & & & & c_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (2.50)$$

überführt werden, die auch als (Kelvin-)Voigt-Notation bekannt ist. Der Zusammenhang zwischen den einfachen und doppelten Indizes von Spannungs- und Dehnungstensor ist

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ & & \sigma_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ & \sigma_2 & \sigma_4 \\ & & \sigma_3 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ & & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0.5 \varepsilon_6 & 0.5 \varepsilon_5 \\ & \varepsilon_2 & 0.5 \varepsilon_4 \\ & & \varepsilon_3 \end{pmatrix}. \quad (2.51)$$

Der Faktor 0.5 der Nebendiagonalelemente im Dehnungstensor ist Konvention der Voigt-Notation. Für den Zusammenhang der doppelten und vierfachen Indizierung des Elastizitätstensors gilt:

- $c_{ii} = c_{iii}$, für $i \in \{1,2,3\}$
- $c_{ij} = c_{ijj}$, für $i,j \in \{1,2,3\}$
- $c_{im} = c_{ijl}$, für $i,j,l \in \{1,2,3\}$ und $m \in \{4,5,6\}$ und m entspricht der Zuordnung zu jl gerade wie im Fall des Spannungstensors.
- $c_{mm} = c_{ijij}$, für $i,j \in \{1,2,3\}$ und $m \in \{4,5,6\}$ und m entspricht der Zuordnung zu ij gerade wie im Fall des Spannungstensors.
- $c_{im} = c_{ijl}$, für $i,j,l \in \{1,2,3\}$ und $m \in \{4,5,6\}$ und m entspricht der Zuordnung zu jl gerade wie im Fall des Spannungstensors.
- $c_{mn} = c_{ijlj}$, für $i,j,l \in \{1,2,3\}$ und $m,n \in \{4,5,6\}$ und m,n entspricht der Zuordnung zu ij bzw. lj gerade wie im Fall des Spannungstensors.

Die Matrixdarstellung in (2.49) und (2.50) ist in vielen Fällen nützlich und übersichtlicher als die vierfach indizierte Variante des Elastizitätstensors und stellt somit eine Vereinfachung der Interpretation von $\overset{\equiv}{\bar{C}}$ und den Rechnungen dar. Sie bedeutet aber nicht, dass die Komponenten von $\overset{\equiv}{\bar{C}}$ sich wie Komponenten eines Tensors zweiter Stufe verhalten, was insbesondere bei Transformationen im Zuge von Drehungen des Bezugssystems (Basisvektoren) zu beachten ist. In diesem Fall muss immer mit den vierfach indizierten Komponenten gerechnet werden; dazu mehr weiter unten. Trotzdem ergibt sich aus der Matrixdarstellung (2.49) die Konsequenz, dass zu $\overset{\equiv}{\bar{C}}$ eine inverse 6x6 Matrix $\overset{\equiv}{\bar{C}}^{-1} = \overset{\equiv}{\bar{S}}$, genannt Nachgiebigkeitstensor, existiert, sodass

$$\overset{\equiv}{\bar{C}}\overset{\equiv}{\bar{S}} = \mathbf{1}, \quad (2.52)$$

womit analog zu Gl. (2.50) der Zusammenhang

$$\overset{\equiv}{\bar{\varepsilon}} = \overset{\equiv}{\bar{S}} \overset{\equiv}{\bar{\sigma}} \quad (2.53)$$

gilt. Dabei sind speziell für $\overset{\equiv}{\bar{S}}$ folgende Bedingungen zu berücksichtigen:

- $s_{mn} = s_{ijkl}$, für $m, n \in \{1,2,3\}$
- $s_{mn} = 2 s_{ijkl}$, für $m \in \{1,2,3\} \wedge n \in \{4,5,6\}$ oder $m \in \{4,5,6\} \wedge n \in \{1,2,3\}$
- $s_{mn} = 4 s_{ijkl}$, für $m, n \in \{4,5,6\}$

Sowohl $\overset{\equiv}{\bar{S}}$ als auch $\overset{\equiv}{\bar{C}}$ stellen gleichwertige Beschreibungen der elastischen Eigenschaften eines Kristalls dar. Dabei müssen die Symmetrieeigenschaften des Kristallgitters auch auf die physikalischen und damit auch elastischen Eigenschaften übergehen⁸; ein Befund, der als Neumannsches Prinzip [2] bekannt ist. Dadurch wird die Anzahl der unabhängigen Komponenten von $\overset{\equiv}{\bar{S}}$ und $\overset{\equiv}{\bar{C}}$ abhängig von der Symmetrie des Kristallgitters und dadurch weiter reduziert. Im hier relevanten Fall eines kubisch-flächenzentrierten (bzw. allgemein kubischen) Gitters reduziert sich die Anzahl unabhängiger Komponenten auf lediglich drei. Wählt man zur Beschreibung die Basis aus Gl. (2.12) mit Basisvektoren entlang den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen, so ergibt sich in der Matrixdarstellung für $\overset{\equiv}{\bar{C}}$ und $\overset{\equiv}{\bar{S}}$

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ & & & c_{44} & 0 & 0 \\ & & & & c_{44} & 0 \\ & & & & & c_{44} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ & & s_{11} & 0 & 0 & 0 \\ & & & s_{44} & 0 & 0 \\ & & & & s_{44} & 0 \\ & & & & & s_{44} \end{pmatrix}. \quad (2.54)$$

⁸Die Umkehrung dieser Aussage ist im Allgemeinen nicht wahr. Tatsächlich besitzen physikalische Eigenschaften oft mehr Symmetrieelemente als die Kristallgitter.

Hier manifestiert sich wieder einmal die Tatsache, dass die kubischen Gitter die höchste Symmetrie aller Bravais Gitter besitzen [35, 41], und lediglich durch ein komplett isotropes Material übertroffen werden. Die Umrechnung von s -Komponenten zu c -Komponenten, und umgekehrt, vereinfacht sich damit zu

$$c_{11} = \frac{s_{11} + s_{12}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})} \quad (2.55a)$$

$$c_{12} = \frac{-s_{12}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})} \quad (2.55b)$$

$$c_{44} = \frac{1}{s_{44}} \quad (2.55c)$$

$$s_{11} = \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})} \quad (2.55d)$$

$$s_{12} = \frac{-c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})} \quad (2.55e)$$

$$s_{44} = \frac{1}{c_{44}} \quad (2.55f)$$

Im isotropen Fall reduziert sich die Anzahl unabhängiger Komponenten weiter auf zwei, indem $c_{44} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$ und $s_{44} = 2(s_{11} - s_{12})$ gilt. Im Unterschied zum kubischen Kristall, sind die elastischen Konstanten im isotropen Fall unabhängig von der Wahl der Basis, wohingegen die einfache Darstellung für kubische Kristalle in Gl. (2.54) nur in der Standardbasis mit Basisvektoren entlang der Würfelkanten der Einheitszelle gültig ist.

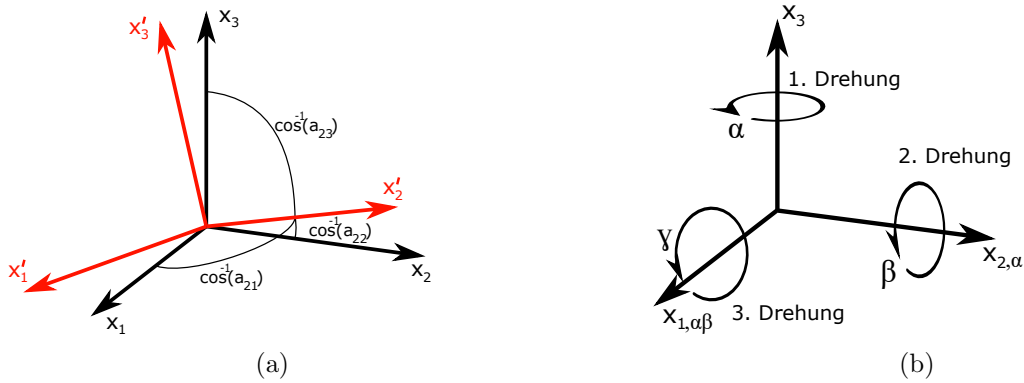


Abbildung 2.6: a) Skizze zur Lage der Richtungskosinus anhand des Beispiels der a_{1i} Komponenten mit $i \in \{1,2,3\}$. Das gedrehte Koordinatensystem mit den gestrichelten Basisvektoren ist rot dargestellt. b) Darstellung der Reihenfolge der Drehungen um die Winkel α , β und γ . Die zweite und dritte Drehung (β bzw. γ) erfolgt jeweils um die Achsen des zuvor gedrehten Koordinatensystems.

Im weiteren Verlauf wird es sich jedoch als nützlich erweisen, die Orientierung der Basis des Koordinatensystems durch Drehungen an die jeweilige Situation anzupassen; meistens, um das Koordinatensystem entlang relevanter $[hkl]$ -Richtungen im Kristallgitter auszurichten. Die dadurch bedingte Transformation der Tensoren erfolgt über die Richtungskosinus a_{ij} der

neuen (gedrehten) Basisvektoren $\vec{x}'_1, \vec{x}'_2, \vec{x}'_3$ mit den ursprünglichen Basisvektoren $\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3$, die definiert sind als

$$a_{ij} = \frac{\vec{x}'_i \cdot \vec{x}_j}{|\vec{x}'_i| |\vec{x}_j|} = \cos \alpha_{ij}, \quad (2.56)$$

wobei a_{ij} der von \vec{x}'_i und \vec{x}_j eingeschlossene Winkel ist (vgl. Gl. 2.56). Die 9 möglichen a_{ij} werden in einer im Allgemeinen unsymmetrischen 3x3 Matrix \mathbf{a} zusammengefasst, deren Einträge über drei Eulerwinkel α, β, γ gemäß folgender Regeln bestimmt sind [45]:

$$\begin{aligned} A &= \cos \beta \cos \alpha & D &= \sin \beta \cos \alpha & G &= \cos \alpha \\ B &= \cos \beta \sin \alpha & E &= -\sin \alpha & H &= \cos \beta \\ C &= \sin \beta & F &= -\sin \beta \sin \alpha \end{aligned}$$

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} A & B & C \\ (D \sin \gamma + E \cos \gamma) & (F \sin \gamma + G \cos \gamma) & H \sin \gamma \\ (D \cos \gamma - E \sin \gamma) & (F \cos \gamma - G \sin \gamma) & H \cos \gamma \end{pmatrix}. \quad (2.57)$$

Die Drehungen der Basis um die Eulerwinkel erfolgen zuerst um α um die ursprüngliche x_3 Achse, dann um β um die gedrehte x_2 Achse ($x_{2,\alpha}$) und schließlich um γ um die zweifach gedrehte x_1 Achse ($x_{1,\alpha\beta}$) (vgl. Abb. 2.6b).

Die Transformation der Komponenten eines Vektors \vec{p} , eines Tensors zweiter Stufe \bar{t} und eines Tensors vierter Stufe \bar{T} erfolgt dann durch

$$p'_i = a_{ij} p_j \quad (2.58a)$$

$$t'_{ij} = a_{ik} a_{jl} t_{kl} \quad (2.58b)$$

$$T'_{ijkl} = a_{im} a_{jn} a_{ko} a_{lp} T_{mnop} \quad (2.58c)$$

Hier gilt die Einstein'sche Summationskonvention, d.h. über doppelte Indizes wird summiert. Für jeden Eintrag eines transformierten Tensors vierter Stufe ist damit jeweils eine Summation über 81 Einträge notwendig.

Die Rückrichtung von der gestrichelten Basis zur ungestrichelten wird durch die Komponenten der transponierten Matrix der Richtungskosinus \mathbf{a}^T beschrieben und erfolgt im Sinne von Abb. 2.6b in umgekehrter Richtung und Reihenfolge.

Um den Nutzen dieser Transformationen zu demonstrieren sollen nun zwei einfache Beispiele betrachtet werden. Zunächst betrachte man eine uniaxiale Spannung σ in x_1 bzw. [100]-Richtung. Der Spannungstensor kann direkt hingeschrieben werden und lautet

$$\bar{\sigma}_{[100]} = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.59)$$

Legt man jedoch dieselbe Spannung an den Kristall in [111]-Richtung an, ist die Darstellung im Standardkoordinatensystem nicht mehr offensichtlich. Orientiert man die x'_1 -Richtung jedoch entlang der [111]-Richtung, ist der Fall gerade genauso trivial wie der erste und man erhält nach Transformation mit den Richtungskosinus (Rückrichtung, also mit \mathbf{a}^T)

$$\bar{\sigma}_{[111]} = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad x'_1 \parallel [111], \quad x'_2 \parallel [\bar{1}10], \quad x'_3 \parallel [\bar{1}\bar{1}2] \quad (2.60a)$$

$$= \frac{\sigma}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad x_1 \parallel [100], \quad \text{Standardbasis} \quad (2.60b)$$

Der entscheidende Vorteil der Darstellung in der Standardbasis (2.60b) ist, dass damit die elastischen Dehnungen mit dem üblichen Nachgiebigkeitstensor $\bar{\bar{S}}$ berechnet werden können, was mit der Darstellung (2.60a) aufgrund der unterschiedlichen Basen unmöglich ist. Alternativ kann man mit dem analogen Vorgehen die (vierfach indizierten) elastischen Konstanten transformieren (diesmal vorwärts, also mit \mathbf{a}) und die Darstellung (2.60a) beibehalten. Man erhält dann natürlich auch die Dehnungen in Bezug auf die Basis in (2.60a). Beide Herangehensweisen haben situationsspezifische Vorteile und werden im Weiteren zur Anwendung kommen.

Die Transformation von Tensoren mittels Richtungskosinus hat aber noch einen anschaulichen Nutzen, der bisher nur implizit benutzt wurde und nun ausgeführt wird. Es ist oft intuitiv, die Stärke oder Größe einer physikalischen Eigenschaft, die durch symmetrische Tensoren zweiter Stufe beschrieben werden, entlang einer bestimmten Richtung oder Orientierung Ω (z.B. die Spannung oder Dehnung in [110]-Richtung) zu diskutieren. Um diese eindimensionale Größe aus den Tensoren zu extrahieren, ist eine zweifache Projektion entlang eines Einheitsvektors \bar{n}_Ω notwendig. Das soll nun am Beispiel der Spannung demonstriert werden, für Dehnungen ist das Vorgehen analog. Die erste Projektion ist bereits in Gl. 2.21 gezeigt und erfolgt über

$$\bar{\sigma} = \bar{\sigma} \bar{n}_\Omega \quad (2.61)$$

$$\sigma_i = \sum_j \sigma_{ij} n_j$$

Daraus resultiert der Vektor $\bar{\sigma}$, der die Spannungskomponenten in alle drei Raumrichtungen bezogen auf eine Fläche mit Flächennormale \bar{n}_Ω beinhaltet. Die Vektoren $\bar{\sigma}$ und \bar{n}_Ω sind dabei im Allgemeinen nicht kollinear. Die Größe der Spannung σ_Ω in Richtung \bar{n}_Ω ist dann die Projektion von $\bar{\sigma}$ entlang \bar{n}_Ω , sodass man in Matrixschreibweise

$$\sigma_\Omega = \bar{n}_\Omega \bar{\sigma} = \bar{n}_\Omega \bar{\sigma} \bar{n}_\Omega \quad (2.62)$$

$$\sigma_\Omega = \sum_i \sum_j \sigma_{ij} n_i n_j$$

erhält. Genau das Gleiche kann erreicht werden, indem man in der Basis eine Bezugsachse wählt, in diesem Fall x_1 , und diese durch Transformation mittels Richtungskosinus in die Richtung Ω orientiert. In diesem gedrehten Koordinatensystem ist der Vektor $\vec{n}_\Omega = (100)$, sodass $\sigma_\Omega = \sigma'_{11}$ ist. Mit den Richtungskosinus ergibt sich dann

$$\sigma_\Omega = \sum_i \sum_j \sigma_{ij} a_{1i} a_{1j}. \quad (2.63)$$

Damit steht eine einfache Beschreibung der richtungsabhängigen Stärke einer physikalischen Eigenschaft über die Winkel α und β zur Verfügung. Sowohl Gl. (2.62) als auch Gl. (2.63) können nun zur graphischen Darstellung einer tensoriellen Größe genutzt werden, indem ihre Projektion in alle Richtungen als Skalierung des Radius einer Einheitskugel aufgefasst wird. Für den Radius der (ehemaligen) Kugel in Richtung Ω gilt dann $R_\Omega = \sigma_\Omega$ (für Dehnungen analog). In Abb. 2.7 ist diese Visualisierung beispielhaft für die beiden dimensionslosen Beispieltensoren

$$\bar{a}) = \begin{pmatrix} 0.4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \bar{b}) = \begin{pmatrix} 0.25 & 0.25 & 0 \\ 0.25 & 0.25 & 0 \\ 0 & 0 & -0.5 \end{pmatrix} \quad (2.64)$$

dargestellt. Eine Anwendung dieses Vorgehens auf Tensoren höherer Stufen ist jedoch nicht direkt möglich.

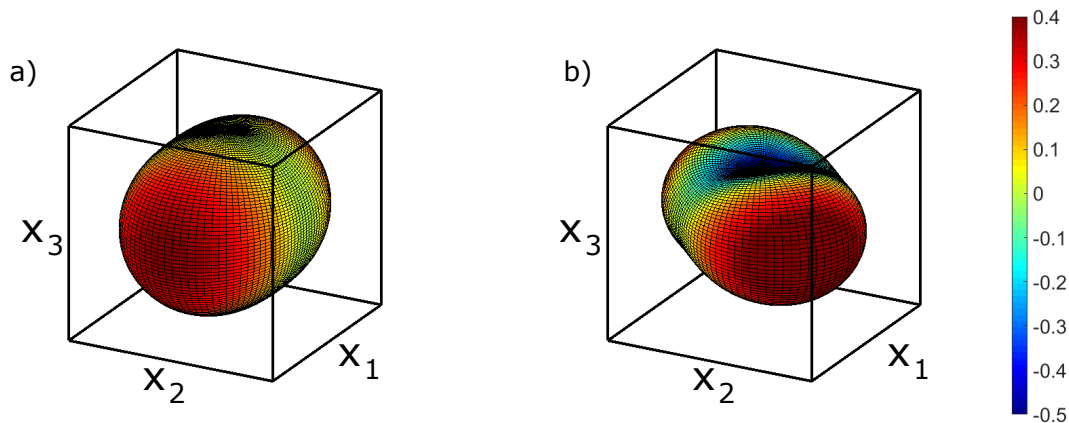


Abbildung 2.7: Visualisierung der Tensoren $\bar{a})$ und $\bar{b})$ aus Gl. (2.64) wie im Text beschrieben. Der Radius wird zusätzlich farblich kodiert dargestellt.

Gebräuchliche Elastizitätsmaße und elastische Anisotropie

In vielen Fällen, in denen elastische Konstanten oder elastische Eigenschaften untersucht werden, werden der Elastizitätsmodul E , Schermodul G , Kompressionsmodul K und Poissonzahl ν , seltener auch die Lamé-Konstanten λ und μ benutzt; in der Regel unter Annahme von elastischer Isotropie (z.B. für untexturierte, polykristalline Materialien). Im Folgenden wird nun der Zusammenhang zwischen $\overset{\equiv}{S}$ bzw. $\overset{\equiv}{C}$ und den genannten Größen hergestellt.

Der Elastizitätsmodul E ist die Proportionalitätskonstante zwischen der Dehnung in Richtung einer angelegten, uniaxialen Spannung und dieser Spannung, also $\sigma = E\varepsilon$. Sei die angelegte Spannung σ entlang der x_1 -Richtung orientiert, so ergibt sich für ihre Komponenten $\sigma_{11} = \sigma$ und $\sigma_{ij} = 0$ für alle übrigen Komponenten. In x_1 bzw. $[100]$ -Richtung ist dann die Dehnung

$$\varepsilon_{11} = s_{1111} \sigma = s_{11} \sigma = \frac{\sigma}{E}, \quad (2.65)$$

womit folgt, dass $E = \frac{1}{s_{1111}} = \frac{1}{s_{11}}$. Auf die kompliziertere Darstellung in c-Komponenten, die sich aus Gl. (2.55) ergibt, wird hier verzichtet. Der E -Modul hängt nur von der Orientierung einer Richtung (hier x_1 -Richtung) ab und kommt damit einem Maß der Größe der elastischen Konstanten in eine Richtung im Sinne der obigen Diskussion zu Tensoren zweiter Stufe recht nahe, deckt dafür aber auch nur den Fall uniaxialer Spannungen ab. Entsprechend kann die richtungsabhängige Größe des E -Moduls, in Anlehnung an Abb. 2.7, dargestellt werden. Für das in dieser Arbeit untersuchte Palladium mit den elastischen Konstanten $c_{11} = 226$ GPa, $c_{12} = 175$ GPa und $c_{44} = 71.4$ GPa [46] liefert das Abb. 2.8, worin u.a. die starke Anisotropie der elastischen Eigenschaften im Pd Kristall deutlich wird.

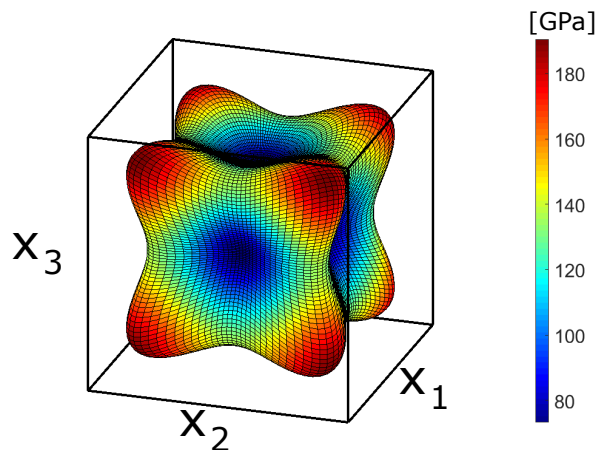


Abbildung 2.8: Visualisierung der Projektionen des E-Moduls von Pd in verschiedenen Richtungen. Der Wert des E-Moduls in einer Richtung wird durch den Radius der Kugel, sowie durch die Farbe an dieser Stelle markiert. Die $\langle 100 \rangle$ -Richtungen sind parallel zu den x_1 , x_2 und x_3 -Richtungen.

Zusätzlich zu der Dehnung in x_1 -Richtung, bildet sich bei uniaxialer Belastung die Querdehnung in die dazu senkrechten Richtungen (z.B. x_2 und x_3) aus, die durch Gl. (2.53) bestimmt wird zu

$$\varepsilon_{22} = s_{1122} \sigma = s_{12} \sigma. \quad (2.66)$$

Das negative Verhältnis von Querdehnung zur Dehnung in Richtung der angelegten Spannung ist die Poissonzahl ν und es gilt hier

$$\nu_{12} = -\frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}} = -\frac{s_{1122}}{s_{1111}} = -\frac{s_{12}}{s_{11}}. \quad (2.67)$$

Im Fall von elastisch anisotropen Materialien ist damit auch die Poissonzahl richtungsabhängig. Im Unterschied zur Richtungsabhängigkeit des E-Moduls spielen hier jedoch die Orientierung von zwei Richtungen, also der x_1 und x_2 -Richtung, eine Rolle. Darüber hinaus besteht für die meisten Orientierungen ein Unterschied zwischen ν_{12} und ν_{21} , also in welche Richtung die Spannung angelegt wird.

Der Schermodul G ist das Analogon zu E für Scherspannungen, also die Nebendiagonalelemente im Spannungstensor. Der Schermodul ist also der Proportionalitätsfaktor zwischen Scherspannung und entsprechender Scherdehnung, z.B.

$$\sigma_{23} = c_{2323} \varepsilon_{23} = c_{44} \varepsilon_{23} = G_{23} \varepsilon_{23}. \quad (2.68)$$

Ähnlich wie die Poissonzahl, ist auch G zweifach richtungsabhängig (hier im Beispiel x_2 und x_3 -Richtung) und muss dementsprechend für allgemeine Orientierungen des Bezugssystems bei elastisch anisotropen Materialien zusätzlich über zwei Indizes spezifiziert werden.

Der Kompressionsmodul K ist schließlich die Proportionalitätskonstante zwischen der Volumendehnung $\Delta V/V \approx \sum_i \varepsilon_{ii}$ oder als Tensor $\mathbb{1}\varepsilon_{iso}$ (für kleinen Dehnungen) und der Volumenspannung bzw. dem hydrostatischen Druck $\mathbb{1}p = \mathbb{1}\sigma_{iso}$. Bei beiden Größen handelt es sich, wie oben beschrieben, um isotrope Größen (vgl. Gl. (2.36)), womit auch der Kompressionsmodul frei von jeglicher Richtungsabhängigkeit ist und damit den isotropen Anteil der elastischen Eigenschaften darstellt. Es gilt also

$$dp = K \frac{dV}{V}. \quad (2.69)$$

In Tensorschreibweise ergibt sich der Ausdruck

$$\sum_i \varepsilon_{ii} = \sum_i \sum_j s_{ijij} \sigma_{iso} \quad (2.70)$$

Der Vorfaktor von σ_{iso} in Gl. (2.70) ist gerade die Kompressibilität $\kappa = \sum_i \sum_j s_{ijij}$, deren Kehrwert der Kompressionsmodul ist, also

$$K = \frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\sum_i \sum_j s_{ijij}}. \quad (2.71)$$

Im Falle von kubischen Gittern gilt dann für die Standardorientierung des Koordinatensystems $K = 1/(3(s_{11} + 2s_{12})) = (c_{11} + 2c_{12})/3$

Mit Ausnahme des Kompressionsmoduls besitzen alle elastischen Eigenschaften prinzipiell eine Richtungsabhängigkeit. Das kann dazu führen, dass sich Kristalle elastisch anisotrop verhalten. Das Ausmaß dieser Anisotropie wird oftmals mit dem Anisotropieindex A für kubische Kristalle nach Zener [47] quantifiziert, der durch folgenden Ausdruck definiert wird

$$A = 2 \frac{c_{44}}{c_{11} - c_{12}} = 2 \frac{s_{11} - s_{12}}{s_{44}}. \quad (2.72)$$

Für Palladium nimmt er den Wert 2.8 an. Zum Vergleich: Für isotrope Materialien ist $A = 1$, da in diesem Fall $c_{44} = 0.5(c_{11} - c_{12})$ gilt. Höhere Werte von A kennzeichnen also höheres Maß an elastischer Anisotropie. Ein neueres, universelles Maß A^U für die Anisotropie [48] überkommt die Beschränkung von A auf kubische Systeme und ist außerdem frei von Ausnahmen mit Zener Anisotropie kleiner 1 (z.B. Po, Nb, ...), indem die komplette tensorielle Information berücksichtigt wird. Es ist definiert als

$$A^U = \langle \bar{\bar{\bar{C}}}(\Omega) \rangle^V : \langle \bar{\bar{\bar{S}}}(\Omega) \rangle^R - 6. \quad (2.73)$$

Hier sind $\langle \bar{\bar{\bar{C}}}(\Omega) \rangle^V$ der über alle Orientierungen Ω gemittelte Elastizitätstensor, was der Voigt-Näherung für mittlere elastische Konstanten entspricht, und $\langle \bar{\bar{\bar{S}}}(\Omega) \rangle^R$ der über alle Orientierungen gemittelte Nachgiebigkeitstensor, was der Reuss-Näherung entspricht⁹. Isotrope elastische Konstanten entsprechen bei diesem Maß $A^U = 0$ und zunehmende elastische Anisotropie erzeugt eine Zunahme von A^U , was für Pd zu einem Wert von 1.35 führt.

Elastische Konstanten von Polykristallen

In den meisten Fällen liegen Metalle nicht in der Form von Einkristallen vor, sondern als Polykristalle; also als Zusammenschluss vieler kleinerer Einkristalle. Nanokristalline Materialien sind davon die Extremform, da durch die kleine Größe der einzelnen Kristallite bei gleichem Volumen der Zusammenschluss besonders vieler Kristalle bedingt wird. Makroskopisch betrachtet hat der Polykristall veränderte elastischen Eigenschaften im Vergleich zum Einkristall, die in erster Näherung als eine Mittelung der elastischen Eigenschaften der Einkristalle über alle vorkommenden Orientierungen aufgefasst werden können.

⁹Mehr Informationen zu mittleren elastischen Konstanten bzw. isotropen elastischen Konstanten folgen später.

Im hier vorliegenden Fall von nanokristallinem PdAu liegt keine Textur, also keine kristalline Vorzugsorientierung, im Material vor [49, 50]. Darüber hinaus folgen die Misorientierungswinkel der Korngrenzen zwischen den Kristalliten einer Mackenzie-Verteilung [51, 52, 53, 54, 55], d.h. es gibt keine Korrelationen zwischen den Orientierungen benachbarter Kristalle. Damit ist nanokristallines PdAu ein Aggregat zufällig orientierter Kristalle und in dieser Hinsicht ein statistisch perfekt isotroper Polykristall. Für diesen Fall sollen im Folgenden nun die verschiedenen Ansätze zur Ableitung der makroskopischen, elastischen Eigenschaften aus denen des kubischen Einkristalls und deren Vergleich mit den tatsächlich, makroskopisch messbaren, erfolgen. In Anlehnung an das Neumann'sche Prinzip [2] ist aber bereits im Voraus klar, dass die makroskopischen elastischen Eigenschaften des statistisch isotropen Polykristalls isotrop sein müssen. Außerdem ist der Kompressionsmodul, der an sich bereits den isotropen Anteil der elastischen Eigenschaften beinhaltet, vollkommen unabhängig von Kristallorientierungen, weshalb der Kompressionsmodul des Polykristalls identisch zu dem der einzelnen Kristallite ist.

Es sei vorausgeschickt, dass alle hier vorgestellten Ansätze Korngrenzen als mathematische Grenzflächen zwischen den Kristalliten behandeln, womit Korngrenzen als Phase oder dreidimensionales Objekt nicht existieren und damit keine direkte Beeinflussung der elastischen Eigenschaften bewirkt.

Zunächst gibt es zwei sehr direkte Methoden, um die mittleren elastischen Konstanten eines statistisch isotropen Polykristalls zu berechnen: Die Näherung von Voigt [56] und die von Reuss [57]. Bei beiden handelt es sich um eine Mittelung des Tensors, der die elastischen Eigenschaften beschreibt, über alle möglichen Orientierungen Ω .

Im Fall der Näherung von Voigt geschieht das anhand des Elastizitätstensors $\overset{\equiv}{\bar{C}}_{\text{Voigt}} = \langle \overset{\equiv}{\bar{C}}(\Omega) \rangle_{\Omega}$, dessen Einträge sich über die beiden orientierungsunabhängigen Invarianten (es gilt die Einstein'sche Summationskonvention)

$$\langle c_{ijkl} \rangle_{\Omega} \delta_{ij} \delta_{kl} = c_{ijkl} \delta_{ij} \delta_{kl} \quad (2.74)$$

$$\langle c_{ijkl} \rangle_{\Omega} \delta_{ik} \delta_{jl} = c_{ijkl} \delta_{ik} \delta_{jl} \quad (2.75)$$

schnell berechnen lassen [58]. Diese Mittelung bedeutet anschaulich, dass alle Kristallite die gleiche, homogene Dehnung erfahren, wodurch jedoch unterschiedlich orientierte, aneinander grenzende Kristallite unterschiedliche Spannungszustände an ihrer gemeinsamen Korngrenze erzeugen und damit die Stetigkeitsbedingung für die Spannung an Grenzflächen verletzt wird. Durch diese Näherung werden die mittleren elastischen Konstanten überschätzt, und stellen damit eine obere Grenze dar [59].

Die Näherung von Reuss erfolgt genau analog zu der von Voigt mit dem Unterschied, dass hier der Nachgiebigkeitstensor $\overset{\equiv}{\bar{S}}_{\text{Reuss}} = \langle \overset{\equiv}{\bar{S}}(\Omega) \rangle_{\Omega}$ gemittelt wird. Hier wird eine homogene

Spannung über alle Kristallite hinweg angenommen, womit automatisch auch die Stetigkeitsbedingung an den Grenzflächen erfüllt ist. Allerdings resultiert diese Näherung in unterschiedlichen, unkorrelierten Dehnungen benachbarter Kristalle, was im Allgemeinen zu Rissen zwischen und Durchdringungen von benachbarten Kristallen führen müsste. Dieser Fall führt zu einer systematischen Unterschätzung, also zu einer unteren Grenze [59], der elastischen Konstanten.

Für den Schubmodul G existiert außerdem die empirische Hill Näherung (auch Voigt-Reuss-Hill Näherung) [59], die einfach den Mittelwert für G aus den Voigt und der Reuss Näherung berechnet $G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R)$ und in den meisten Fällen eine deutlich bessere Näherung darstellt. Diese Näherung kann auch auf die übrigen elastischen Konstanten ausgeweitet werden, dann aber mit schlechterer Übereinstimmung von Näherung und wahren Wert.

Eine mathematisch exakte¹⁰ Lösung für das Problem wurde von Kröner [58], aufbauend auf den Ergebnissen von Eshelby [60], veröffentlicht. Darin wird zugleich das Problem der Dehnung eines anisotropen Kristallits im Verbund des Polykristalls gelöst; insbesondere letzterer Aspekt ist im Weiteren noch von Bedeutung. Krönners Ansatz besagt, dass sich unter Einwirkung einer äußeren Kraft im Polykristall eine mittlere homogene Spannung $\langle \bar{\sigma} \rangle$ und eine mittlere homogene Dehnung $\langle \bar{\varepsilon} \rangle$ ausbilden, die über die zu bestimmenden, mittleren isotropen elastischen Konstanten $\langle \bar{\bar{C}} \rangle$ oder $\langle \bar{\bar{S}} \rangle$ in Beziehung stehen, also

$$\langle \bar{\sigma} \rangle = \langle \bar{\bar{C}} \rangle \langle \bar{\varepsilon} \rangle. \quad (2.76a)$$

$$\langle \bar{\varepsilon} \rangle = \langle \bar{\bar{S}} \rangle \langle \bar{\sigma} \rangle. \quad (2.76b)$$

Die Spannung $\bar{\sigma}(\Omega)$ bzw. Dehnung $\bar{\varepsilon}(\Omega)$, die sich in einem Kristallit mit bestimmter Gitterorientierung Ω unter diesen Bedingungen einstellt, ist linear von diesen mittleren Größen abhängig, sodass der Zusammenhang

$$\bar{\sigma}(\Omega) = \left(\langle \bar{\bar{C}} \rangle + \bar{\bar{r}}(\Omega) \right) \langle \bar{\varepsilon} \rangle. \quad (2.77a)$$

$$\bar{\varepsilon}(\Omega) = \left(\langle \bar{\bar{S}} \rangle + \bar{\bar{t}}(\Omega) \right) \langle \bar{\sigma} \rangle. \quad (2.77b)$$

gilt. Die Tensoren vierter Stufe $\bar{\bar{r}}$ und $\bar{\bar{t}}$ erzeugen die zusätzlich induzierte Spannung, bzw. Dehnung im Einzelkristall, die entsteht, da die elastischen Konstanten des Einkristalls von den mittleren des Polykristalls abweichen. Es handelt sich also um elastische Suszeptibilitäten oder, nach Multiplikation mit dem Einheitsvolumen, um elastische Polarisierbarkeiten [58, 61]. Für ellipsoide Körner, die intern eine homogene elastische Polarisierung aufweisen,

¹⁰Die Exaktheit bezieht sich hier auf die praxisrelevante, statistische Bedeutung. Also immer auf ein Volumen, das genügend Kristallite enthält, sodass die Mittelwerte für Spannung, Dehnung und elastischen Eigenschaften identisch zu denen der gesamten Probe sind.

lassen sich $\bar{\bar{r}}$ und $\bar{\bar{t}}$ auf folgende Art komponentenweise berechnen (es gilt die Einstein'sche Summationskonvention)

$$r_{ijkl}(\Omega) = c_{ijkl}(\Omega) - \langle c_{ijkl} \rangle + c_{ijmn}(\Omega) u_{mnkl}(\Omega) \quad (2.78a)$$

$$t_{ijkl}(\Omega) = u_{ijmn}(\Omega) \langle S_{mnkl} \rangle \quad (2.78b)$$

$$u_{ijkl}(\Omega) = -v_{ijmn}^{-1}(\Omega) (c_{mnkl}(\Omega) - \langle c_{mnkl} \rangle) \quad (2.78c)$$

$$v_{ijkl}(\Omega) = c_{ijkl}(\Omega) - \langle c_{ijkl} \rangle + \langle c_{ijmn} \rangle w_{mnkl} \quad (2.78d)$$

Der Tensor $\bar{\bar{w}}$ ist ein Ergebnis aus der Arbeit von Eshelby [60] und seine direkte Berechnung ist im Anhang von [58] gegeben (siehe auch Implementierung im Matlabprogramm *kroener_eshelby_tensor.m* auf dem Datenträger).

In [58] wird auf Grundlage von Gl. (2.78a) bis (2.78d) dann für den isotropen mittleren Schermodul des Polykristalls G die Bestimmungsgleichung

$$0 = G^3 + aG^2 + bG + c \quad (2.79)$$

$$a = \frac{5 c_{1111} + 4 c_{1122}}{8}$$

$$b = \frac{4 c_{1122} - 7 c_{1111}}{8} c_{1212}$$

$$c = \frac{c_{1111}^2 + c_{1111} c_{1122} - 2 c_{1122}^2}{8} c_{1212}$$

abgeleitet, wobei die c_{ijkl} Einträge des Elastizitätstensors des Einkristalls in der gewöhnlichen Orientierung sind. Zusammen mit dem bereits bekannten Kompressionsmodul des Polykristalls $\langle K \rangle = K(\Omega)$ hat man nun zwei elastische Konstanten, aus denen der komplette isotrope Elastizitätstensor des Polykristalls abgeleitet werden kann. Genauso kann man dieses Ergebnis nun verwenden um rückwärts auf etwas einfachere Weise $\bar{\bar{w}}$ und damit auch $\bar{\bar{r}}$, $\bar{\bar{t}}$, $\bar{\bar{u}}$ sowie $\bar{\bar{v}}$ auszurechnen. Die physikalische Bedeutung von $\bar{\bar{r}}$ und $\bar{\bar{t}}$ wurden bereits oben geklärt, aber auch $\bar{\bar{u}}$ macht eine direkt ersichtliche Aussage; er dient der Berechnung der zusätzlichen Dehnung des Einzelkristalls $\Delta\bar{\bar{\varepsilon}}(\Omega) = \varepsilon(\Omega) - \langle \bar{\bar{\varepsilon}} \rangle$ bei homogener mittlerer Dehnung $\langle \bar{\bar{\varepsilon}} \rangle$, also gilt

$$\Delta\varepsilon_{ij}(\Omega) = u_{ijkl}(\Omega) \langle \varepsilon \rangle_{kl} \quad (2.80a)$$

$$\varepsilon_{ij}(\Omega) = (1 + u_{ijkl}(\Omega)) \langle \varepsilon \rangle_{kl}. \quad (2.80b)$$

Das Analogon für Spannungen ergibt sich durch entsprechendes Hintereinanderreihen des bereits Bekannten und hat die etwas sperrigere Form

$$\Delta\sigma_{ij}(\Omega) = c_{ijkl}(\Omega) u_{klmn}(\Omega) \langle s_{mnop} \rangle \langle \sigma \rangle_{op} \quad (2.81a)$$

$$\sigma_{ij}(\Omega) = (1 + c_{ijkl}(\Omega) u_{klmn}(\Omega) \langle s_{mnop} \rangle) \langle \sigma \rangle_{op}. \quad (2.81b)$$

Damit steht nun eine Beschreibung der elastischen Eigenschaften des Polykristalls aus denen des Einkristalls zu Verfügung, sowie eine Methode zur Berechnung der elastischen Verzerrung und Spannung eines im Polykristall eingebetteten Einkristalls in Abhängigkeit seiner Gitterorientierung relativ zur angelegten, mittleren homogenen Spannung bzw. Dehnung. Allerdings hat die hier vorgestellte Theorie Einschränkungen, die aus den grundlegenden Annahmen entstehen: Es wird von perfekten Einkristallen ausgegangen, die einen perfekten Polykristall bilden, der nur soweit belastet bzw. verformt wird, dass die linear elastischen Näherungen gültig sind. Insbesondere werden Korngrenzen als dreidimensionale Objekte, mit eigenen elastischen Eigenschaften, vernachlässigt. Genauso werden Kristalldefekte, die die elastischen Eigenschaften beeinflussen würden, ignoriert. Eine Abweichung von Messergebnissen von der hier vorgestellten Theorie stellt also keine Falsifizierung derselben dar, sondern bietet eine Möglichkeit zur quantitativen Abschätzung der Abweichung des experimentell beobachteten Verhaltens vom theoretischen Ideal.

2.3 Phononen

In diesem Kapitel wird nun die statische Betrachtung des Kristalls aufgegeben und die Dynamik des Kristalls in Form von thermisch angeregten Schwingungen der Atome um ihre Gitterplätze betrachtet. Daraus leitet sich die Versuchsfrequenz für das Überkommen von Potentialbarrieren von thermisch aktivierbaren Prozessen, sowie ein Modell für die thermodiffuse Streuung von Röntgenstrahlen im Rahmen der Modellierung der in-situ Röntgenexperimente ab.

Die kollektiven Schwingungen von Atomen erzeugen stehende oder sich ausbreitende elastische Wellen im Kristall, die über Phononen genannte Quasiteilchen beschrieben werden. Die Anzahl der Phononen entspricht der Anzahl der Freiheitsgrade von N Atomen, also $3N$. Im Allgemeinen führt das zu sehr großen Zahlen, da die Anzahl der Atome, wie das Volumen, mit der dritten Potenz der linearen Ausdehnung des Kristalls skaliert. Im speziellen Fall von Nanokristallen sind diese Zahlen aber noch im Rahmen dessen, was mit Computern innerhalb von Minuten bis wenigen Stunden explizit gerechnet oder wenigstens sehr genau numerisch angenähert werden kann.

Für die Zwecke dieser Arbeit wird die Betrachtung der Phononen auf die harmonische Näherung unter weitgehender Vernachlässigung von Phonon-Phonon Wechselwirkung beschränkt, weshalb hier hauptsächlich auf die kompakte und anwendungsorientierte Darstellung des Themas aus [62] zurückgegriffen werden kann. Detailliertere Beschreibungen von Phononen können z.B. aus darauf aufbauenden Störungsrechnungen gewonnen werden und sind u.a. in [43] zu finden.

Da Phononen elastische Wellen im Kristall beschreiben, sind spezifische Phononen durch die Angabe von Schwingungsamplitude und -orientierung \vec{a} , Wellenvektor \vec{q} und Frequenz ν bzw. Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ vollständig charakterisiert. Der Betrag von \vec{q} ist reziprok zur

Wellenlänge λ ($|\vec{q}| = 1/\lambda$). Die zeitabhängige Verschiebung \vec{u}_n eines Atoms n an der Position \vec{R}_n , die durch ein Phonon hervorgerufen wird, ist dann

$$\vec{u}_n(\vec{q}) = a(\vec{q}) \vec{e}(\vec{q}) \cos(\omega(\vec{q}) t - 2\pi \vec{q} \cdot \vec{R}_n - \delta(\vec{q})). \quad (2.82)$$

Hier ist $\delta(\vec{q})$ ein Phasenfaktor, der formal notwendig ist um die fehlende Phasenbeziehung zwischen verschiedenen Phononen abzubilden. Im Weiteren wird auf ihn bei der Betrachtung von Einzelphononen verzichtet. Die Amplitude \vec{a} wird hier in ihren Betrag a und ihre Richtung, dargestellt durch den Einheitsvektor \vec{e} , aufgespalten. Die Einträge von \vec{e} entsprechen den Richtungskosinus auf die Koordinatenachsen e_1, e_2, e_3 . Die gesamte Verschiebung des Atoms ergibt sich dann aus der Superposition aller Einzelverschiebungen $u_{n,j} = \sum_q u_{n,j}(\vec{q})$ (j bezeichnet die Komponenten 1 bis 3). Bevor diese Größen und ihr Zusammenhang hergeleitet werden, können aus der Wellennatur der Phononen und der Struktur des Kristalls bereits wichtige Schlüsse gezogen werden.

Die Wellenvektoren \vec{q} der Phononen sind im Vektorraum des reziproken Gitters enthalten [62] und es gilt für sie die Periodizitätsbedingung (2.11). Das heißt, dass eine Unterscheidung von Wellenvektoren, die um einen reziproken Gittervektor G_{hkl} zueinander verschoben sind, bedeutungslos ist. Daher kann die Gesamtheit aller relevanter Wellenvektoren für Phononen auf die 1. Brillouin-Zone (siehe Abb. 2.4) beschränkt werden. Alle N Wellenvektoren beginnen im Ursprung des reziproken Raumes oder an den Gitterpunkten des reziproken Gitters und enden auf einem regelmäßigen Gitter innerhalb der 1. Brillouin-Zone. Dieses Untergitter entspricht dem Bravais-Gitter des reziproken Gitters [62, 43, 36]. Die Basisvektoren dieses Phonongitters entsprechen denen des reziproken Gitters (vgl. (2.17)), die jeweils um den Faktor $1/N_i$ skaliert sind, wobei N_i der Anzahl der Einheitszellen bzw. Atome des Kristalls in dieser Richtung entspricht [36]. Somit ist die Basis für das Gitter der Phononenvektoren

$$\vec{B}_{1,\text{phon}} = \frac{2\pi}{N_1 a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{B}_{2,\text{phon}} = \frac{2\pi}{N_2 a} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{B}_{3,\text{phon}} = \frac{2\pi}{N_3 a} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (2.83)$$

womit alle Wellenvektoren der Bedingung

$$\vec{q} = n_1 \vec{B}_{1,\text{phon}} + n_2 \vec{B}_{2,\text{phon}} + n_3 \vec{B}_{3,\text{phon}} \quad (2.84)$$

genügen, wobei für die ganzzahligen Faktoren n_i gilt, dass $-N_i/2 \leq n_i \leq N_i/2$. Für den Fall eines kugelförmigen PdAu Kristalls mit Durchmesser ≈ 6 nm sind die Endpunkte der ca. 7000 Wellenvektoren in der 1. Brillouin-Zone in Abb. 2.9 als blaue Punkte eingezeichnet.

Damit können die Wellenvektoren aller möglichen Phononen nur aus den Eigenschaften des Gitters vollständig abgeleitet werden. Was bleibt ist die Bestimmung der Amplituden, inklusive Orientierung, und der Schwingungsfrequenzen.

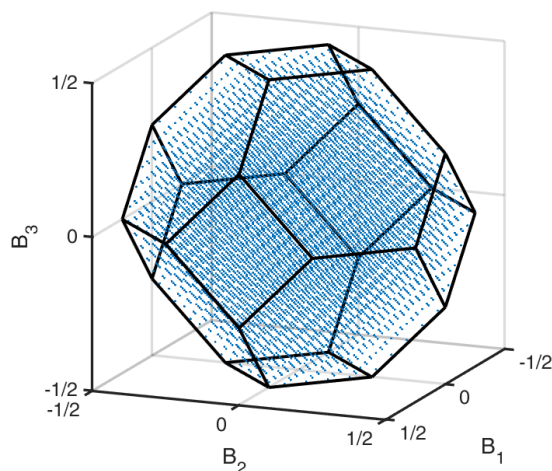


Abbildung 2.9: Darstellung der Endpunkte aller Wellenvektoren in der 1. BZ eines kugelförmigen PdAu Kristalls mit Durchmesser ≈ 6 nm.

Sowohl Schwingungsfrequenz als auch Schwingungsrichtung können über die Born-von-Karman-Theorie der Gitterschwingungen bestimmt werden [63, 64]. Darin hängt die rücktreibende Kraft auf ein Atom linear von der relativen Verschiebung \vec{u} aller Atome zu dem betrachteten Aufatom ab. Die interatomare Kraftkonstante (engl. interatomic force constants) $D_{ij}(nl)$ beschreibt die Kraft, die das Aufatom l in Richtung i durch die Verschiebung von Atom n in j -Richtung erfährt. Die gesamte Kraftkomponente $F(l)_i$ in Richtung i , die auf das Aufatom l wirkt, ist dann gegeben durch

$$F(l)_i = \sum_{n=1}^N (D_{i1}(nl)u_1(n) + D_{i2}(nl)u_2(n) + D_{i3}(nl)u_3(n)), \quad (2.85)$$

woraus man mittels $F = m a$ die Bewegungsgleichung

$$m \frac{d^2 u_i(l)}{dt^2} = \sum_{n=1}^N (D_{i1}(nl)u_1(n) + D_{i2}(nl)u_2(n) + D_{i3}(nl)u_3(n)), \quad (2.86)$$

erzeugen kann. Einsetzen von Gl. (2.82) in Gl. (2.86) und Vereinfachen (siehe [62]) liefert dann für die Frequenzen ω und Schwingungsrichtungen $\vec{e} = (e_1, e_2, e_3)$ die drei Bedingungen ($i = 1, 2, 3$)

$$-m\omega^2 e_i = \sum_{n=1}^N (D_{i1}(nl)e_1 + D_{i2}(nl)e_2 + D_{i3}(nl)e_3) \cos(2\pi\vec{q} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_l)). \quad (2.87)$$

Ausgehend davon, lassen sich anstatt $D_{ij}(nl)$ nun \vec{q} spezifische Koeffizienten definieren als

$$D_{ij}(\vec{q}) = -\frac{1}{m} \sum_{n=1}^N D_{ij}(nl) \cos(2\pi\vec{q}(\vec{R}_n - \vec{R}_l)). \quad (2.88)$$

Damit wird aus den Gl. (2.87) für jeden Wellenvektor \vec{q} das lineare Gleichungssystem,

$$(D_{11}(\vec{q}) - \omega^2(\vec{q}))e_1 + D_{12}(\vec{q})e_2 + D_{13}(\vec{q})e_3 = 0 \quad (2.89a)$$

$$D_{21}(\vec{q})e_1 + (D_{22}(\vec{q}) - \omega^2(\vec{q}))e_2 + D_{23}(\vec{q})e_3 = 0 \quad (2.89b)$$

$$D_{31}(\vec{q})e_1 + D_{32}(\vec{q})e_2 + (D_{33}(\vec{q}) - \omega^2(\vec{q}))e_3 = 0 \quad (2.89c)$$

Die nicht-triviale Lösung von Gl. (2.89a – 2.89c), also Lösungen abseits von $e_1 = e_2 = e_3 = 0$, sind durch die Nullstellen der Determinante der Koeffizientenmatrix, auch dynamische Matrix genannt, bestimmt. Es gilt also für diese Lösungen

$$\begin{vmatrix} D_{11}(\vec{q}) - \omega^2(\vec{q}) & D_{12}(\vec{q}) & D_{13}(\vec{q}) \\ D_{21}(\vec{q}) & D_{22}(\vec{q}) - \omega^2(\vec{q}) & D_{23}(\vec{q}) \\ D_{31}(\vec{q}) & D_{32}(\vec{q}) & D_{33}(\vec{q}) - \omega^2(\vec{q}) \end{vmatrix} = 0. \quad (2.90)$$

Die sich daraus ergebende Sekulargleichung oder charakteristische Gleichung ist eine Gleichung dritten Grades von $\omega^2(\vec{q})$, woraus sich die (Kreis)Frequenzen der drei zu \vec{q} gehörenden Phononen bestimmen lassen. Eine elegante und für die Implementierung in Matlab besonders geeignete Lösungsmethode dieser Gleichung, erfolgt über die Begleitmatrix des charakteristischen Polynoms. Wenn das Polynom die Form $x^3 + p_2x^2 + p_1x + p_0 = 0$ mit $x = \omega^2$ hat, sind seine Nullstellen identisch zu den Eigenwerten der Begleitmatrix in Kardinalform [65]

$$\begin{pmatrix} -p_0(\vec{q}) & -p_1(\vec{q}) & -p_2(\vec{q}) \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.91)$$

Im konkreten Fall folgen die Koeffizienten des Polynoms aus Gl. (2.90) und haben die Form

$$\begin{aligned} -p_0(\vec{q}) &= D_{11}(\vec{q})D_{22}(\vec{q})D_{33}(\vec{q}) - D_{11}(\vec{q})D_{23}^2(\vec{q}) - D_{12}^2(\vec{q})D_{33}(\vec{q}) \\ &\quad - D_{13}^2(\vec{q})D_{22}(\vec{q}) + 2D_{12}(\vec{q})D_{13}(\vec{q})D_{23}(\vec{q}) \end{aligned} \quad (2.92a)$$

$$\begin{aligned} -p_1(\vec{q}) &= D_{12}^2(\vec{q}) + D_{13}^2(\vec{q}) + D_{23}^2(\vec{q}) \\ &\quad - D_{11}(\vec{q})D_{22}(\vec{q}) - D_{11}(\vec{q})D_{33}(\vec{q}) - D_{22}(\vec{q})D_{33}(\vec{q}) \end{aligned} \quad (2.92b)$$

$$-p_2(\vec{q}) = D_{11}(\vec{q}) + D_{22}(\vec{q}) + D_{33}(\vec{q}). \quad (2.92c)$$

Damit liefert die Eigenwertbestimmung von Gl. (2.91) die Dispersionsrelationen für die Schwingungsfrequenzen $\omega_1(\vec{q})$, $\omega_2(\vec{q})$ und $\omega_3(\vec{q})$. Durch Einsetzen von $\omega_i(\vec{q})$ in Gl. (2.89a – 2.89c), zusammen mit der Bedingung $|\vec{e}| = 1 \Leftrightarrow e_1^2 + e_2^2 + e_3^2 = 1$, ergeben sich schließlich die zu den

Schwingungsfrequenzen gehörenden Schwingungsrichtungen \vec{e}_i . Tatsächlich müssen aber nur zwei Orientierungen ausgerechnet werden, da die Schwingungsrichtungen orthogonal zueinander stehen und die dritte über das Kreuzprodukt der beiden anderen bestimmt werden kann.

Die vollständige Charakterisierung der Phononen, in Abhängigkeit von den bereits bekannten \vec{q} , wurde somit auf die Bestimmung der 9 Koeffizienten $D_{ij}(\vec{q})$ reduziert. Diese soll nun für ein kubisch-flächenzentriertes Material erfolgen.

Dazu werden die Größen in Gl. (2.88) zunächst in Gitterkoordinaten angegeben, also

$$\vec{R}_n - \vec{R}_l = \frac{1}{2} (n_1 \vec{A}_1 + n_2 \vec{A}_2 + n_3 \vec{A}_3) \quad (2.93a)$$

$$\vec{q} = q_1 \frac{\vec{B}_1}{2\pi} + q_2 \frac{\vec{B}_2}{2\pi} + q_3 \frac{\vec{B}_3}{2\pi}, \quad (2.93b)$$

wobei für die Ganzzahlen n_1, n_2, n_3 die Einschränkung gilt, dass ihre Summe immer gerade ist und für $q_1, q_2, q_3 \leq 1$ gilt (vgl. mit Gl. (2.84) als alternative Darstellung). Der Faktor $1/2\pi$ in Gl. (2.93b) dient der Normierung auf die 1. Brillouin-Zone und entspricht der Konvention aus [62]. Damit wird Gl. (2.88) zu

$$D_{ij}(\vec{q}) = -\frac{1}{m} \sum_{n_1, n_2, n_3} D_{ij}(n_1 n_2 n_3) \cos(\pi(n_1 q_1 + n_2 q_2 + n_3 q_3)). \quad (2.94)$$

Die Koeffizienten $D_{ij}(n_1 n_2 n_3)$ nehmen mit wachsendem Abstand zum Aufatom ab, weshalb in der Regel die Summe in Gl. (2.94) nur über einige Schalen von nächsten Nachbaratomen ausgeführt wird. In Anlehnung an [62], wird die Summe hier bis zur dritten nächsten Nachbarschale ausgeführt. Die 12 nächsten Nachbaratome der ersten Schale sitzen auf den $n_1 n_2 n_3 = 110$ Positionen (also alle eindeutigen Permutationen davon, inklusive Vorzeichen-tausch), die 6 Übernächsten Nachbarn sind auf den Positionen $n_1 n_2 n_3 = 200$ und die 24 drittnächsten Nachbarn auf den Positionen $n_1 n_2 n_3 = 211$. Insgesamt gibt es also 42 Koeffizienten $D_{ij}(n_1 n_2 n_3)$ zu bestimmen, die aber aufgrund der Symmetrie des Gitters lediglich aus den folgenden 9 unabhängigen Koeffizienten bestehen:

$$\begin{aligned} D_{11}(101) &= \alpha_1 & D_{11}(200) &= \alpha_2 & D_{11}(211) &= \alpha_3 \\ D_{22}(101) &= \beta_1 & D_{22}(200) &= \beta_2 & D_{22}(211) &= \beta_3 \\ D_{31}(101) &= \gamma_1 & D_{23}(211) &= \gamma_3 & D_{12}(211) &= \delta_3 \end{aligned} \quad (2.95)$$

Der Index dieser 9 Koeffizienten auf der rechten Seite bezieht sich auf die Ordnung der zugehörigen nächsten Nachbarschale. Die Bestimmungsgleichungen der $D_{ij}(\vec{q})$ werden damit zu

$$D_{ij}(\vec{q}) = \frac{4}{m}([\gamma_1 + 2\gamma_3 \cos(2\pi q_k)] \sin(\pi q_i) \sin(\pi q_j) + 2\delta_3 \cos(\pi q_k) [\sin(2\pi q_i) \sin(\pi q_j) + \sin(2\pi q_j) \sin(\pi q_i)]) \quad (2.96a)$$

$$D_{ii}(\vec{q}) = \frac{4}{m}(\alpha_1 [2 - \cos(\pi q_i) (\cos(\pi q_j) + \cos(\pi q_k))] + \beta_1 [1 - \cos(\pi q_j) \cos(\pi q_k)] + \alpha_2 \sin^2(\pi q_i) + \beta_2 [\sin^2(\pi q_j) + \sin^2(\pi q_k)] + 2\alpha_3 [1 - \cos(2\pi q_i) \cos(\pi q_j) \cos(\pi q_k)] + 2\beta_3 [2 - \cos(\pi q_i) (\cos(2\pi q_j) \cos(\pi q_k) + \cos(\pi q_j) \cos(2\pi q_k))]). \quad (2.96b)$$

Die $D_{ij}(\vec{q})$ in der Form von Gl.(2.96a und 2.96b) kann man heranziehen, um $\omega(\vec{q})$ gemäß Gl. (2.90) auszurechnen. Im Allgemeinen führt das zu offensichtlich unhandlichen Ausdrücken. Für die drei Richtungen mit der höchsten Symmetrie im kubischen Gitter, also [100], [110] und [111], werden diese Ausdrücke aber zum einen sehr kompakt, zum anderen sind alle Komponenten q_i , q_j und q_k entweder null oder gleich. Somit hängen Gl. (2.96a) und Gl. (2.96b) effektiv nur noch von einem einzelnen, skalaren q ab.

Für die [100]-Richtung ergibt sich dann

$$\omega_L = \frac{16}{m}(\alpha_1 + 2\beta_3) \sin^2\left(\frac{\pi}{2}q\right) + \frac{4}{m}(\alpha_2 + 4\beta_3) \sin^2(\pi q) \quad (2.97a)$$

$$\omega_T = \frac{8}{m}(\alpha_1 + \beta_1 + 2\alpha_3 + 2\beta_3) \sin^2\left(\frac{\pi}{2}q\right) + \frac{4}{m}(\beta_2 + 4\beta_3) \sin^2(\pi q). \quad (2.97b)$$

Die Frequenzen der beiden Transversalschwingungen ω_T sind hier identisch für alle Richtungen in der Ebene senkrecht zur [100]-Richtung. Selbiges gilt für die [111]-Richtung, bei der für die Schwingungsfrequenzen gilt

$$\omega_L = \frac{4}{m}((2\alpha_1 + 2\beta_1 + \alpha_2 + 2\beta_2 + 2\alpha_3 + 4\beta_3 + 2\gamma_1 - 4\gamma_3) \sin^2(\pi q) + (\alpha_3 + 2\beta_3 + 2\gamma_3 + 4\delta_3) \sin^2(2\pi q)) \quad (2.98a)$$

$$\omega_T = \frac{4}{m}((2\alpha_1 + \beta_1 + \alpha_2 + 2\beta_2 + 2\alpha_3 + 4\beta_3 - \gamma_1 + 2\gamma_3) \sin^2(\pi q) + (\alpha_3 + 2\beta_3 - \gamma_3 - 2\delta_3) \sin^2(2\pi q)), \quad (2.98b)$$

und für [110] schließlich

$$\begin{aligned}\omega_L = \frac{4}{m} & \left((2\alpha_1 + 2\beta_1 + 2\alpha_3 + 2\beta_3 - 4\delta_3) \sin^2\left(\frac{\pi}{2}q\right) \right. \\ & + (\alpha_1 + \alpha_2 + \beta_2 + 2\beta_3 + \gamma_1 + 2\gamma_3) \sin^2(\pi q) \\ & \left. + (1\alpha_3 + 2\beta_3 + 4\delta_3) \sin^2\left(\frac{3\pi}{2}q\right) \right) \quad (2.99a)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\omega_{T1} = \frac{4}{m} & \left((2\alpha_1 + 2\beta_1 + 2\alpha_3 + 2\beta_3 - 4\delta_3) \sin^2\left(\frac{\pi}{2}q\right) \right. \\ & + (\alpha_1 + \alpha_2 + \beta_2 + 2\beta_3 - \gamma_1 - 2\gamma_3) \sin^2(\pi q) \\ & \left. + (1\alpha_3 + 2\beta_3 - 4\delta_3) \sin^2\left(\frac{3\pi}{2}q\right) \right) \quad (2.99b)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\omega_{T2} = \frac{4}{m} & \left((4\alpha_1 + 4\beta_3) \sin^2\left(\frac{\pi}{2}q\right) \right. \\ & + (\beta_1 + 2\beta_2 + 2\alpha_3) \sin^2(\pi q) \\ & \left. + 4\beta_3 \sin^2\left(\frac{3\pi}{2}q\right) \right). \quad (2.99c)\end{aligned}$$

$$(2.99d)$$

Die Dispersionsrelationen (2.97a) bis (2.99c) sind ausreichend, um die 9 Koeffizienten α , β etc. zu bestimmen. Sie werden als Messergebnisse aus Neutronenstreuung gewonnen und in der Literatur für gewöhnlich graphisch dargestellt, z.B. für Gold in [66] oder für Palladium in [67] (siehe auch Abb. 2.10). Diese Daten dienen in dieser Arbeit als Ausgangspunkt zur Bestimmung der 9 Koeffizienten und damit der dynamischen Matrix. Die Koordinate q aus Gl. (2.97a) bis (2.99c) ist identisch in Abb. 2.10 enthalten und entspricht dem üblicherweise angegebenen, reduzierten Wellenvektor ζ (vgl. z.B. [67]). Die Symbole am oberen Rand von Abb. 2.10 spezifizieren die Punkte in der ersten Brillouin-Zone, wie sie in Abb. 2.4 (S. 20) gezeigt sind.

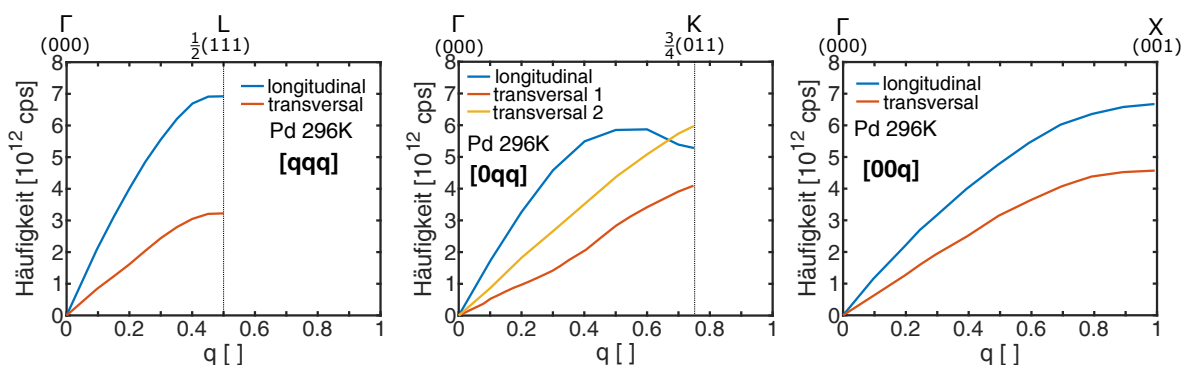


Abbildung 2.10: Phononen-Dispersionskurven von Pd bei einer Temperatur von 296 K zur Berechnung der interatomaren Kraftkonstanten. Daten aus [67].

Das Anfitzen der in Abb. 2.10 dargestellten Dispersionsrelationen mithilfe von Gl. (2.97a) bis (2.99c) liefert folgende Werte für die Koeffizienten:

$$\begin{aligned}
 \alpha_1 &= 19.38 \text{ N/m} & \alpha_2 &= 7.46 \text{ N/m} & \alpha_3 &= -1.31 \text{ N/m} \\
 \beta_1 &= 1.84 \text{ N/m} & \beta_2 &= -2.19 \text{ N/m} & \beta_3 &= 0.01 \text{ N/m} \\
 \gamma_1 &= 18.36 \text{ N/m} & \gamma_3 &= -1.49 \text{ N/m} & \delta_3 &= 1.04 \text{ N/m}
 \end{aligned} \tag{2.100}$$

Diese Koeffizienten beschreiben näherungsweise auf mikroskopischer Ebene (bis zum dritten nächsten Nachbarn) denselben physikalischen Sachverhalt, wie die elastischen Konstanten auf makroskopischer Ebene für das Material als Kontinuum. Daher können die elastischen Konstanten auch aus den 9 effektiven Federkonstanten aus Gl. (2.100) berechnet werden. Für kubische Kristalle gilt, mit dem Gitterparameter a , der Zusammenhang aus [62]

$$c_{11} = (4\alpha_1 + 4\alpha_2 + 16\alpha_3 + 8\beta_3)/a = 223 \text{ GPa} \tag{2.101a}$$

$$c_{44} = (2\alpha_1 + 2\beta_1 + 4\beta_2 + 3\alpha_3 + 20\beta_3)/a = 74 \text{ GPa} \tag{2.101b}$$

$$c_{12} = (4\gamma_1 + 8\gamma_3 + 32\delta_3)/a - c_{44} = 170 \text{ GPa}, \tag{2.101c}$$

was zu einer recht guten Übereinstimmung mit den Literaturwerten für Pd ($c_{11} = 226 \text{ GPa}$, $c_{12} = 175 \text{ GPa}$ und $c_{44} = 71.4 \text{ GPa}$ [46]) führt.

Somit bleibt als letzte Unbekannte nur noch der Betrag der Schwingungsamplituden $a_i(\vec{q})$. Im Weiteren sind aber nur die mittleren quadratischen Amplituden $\langle a_i^2(\vec{q}) \rangle$ relevant, die für Gold und Palladium ab Raumtemperatur durch den Ausdruck

$$\langle a_i^2(\vec{q}) \rangle = \frac{2k_B T}{Nm\omega_i^2(\vec{q})} \tag{2.102}$$

gut angenähert werden [62]. Hier sind m die Masse eines Atoms, N die Anzahl der Atome im Kristall, ω die Kreisfrequenz der Schwingung, k_B die Boltzmann Konstante und T die Temperatur.

Das bedeutet, dass die Gesamtheit der anregbaren Phononen (Ausbreitungsrichtung, Schwingungsrichtung, Schwingungsfrequenzen) nur durch Eigenschaften des Kristalls bestimmt wird und die Temperatur lediglich die Amplitude, oder anders betrachtet, die Besetzung dieser Zustände bestimmt.

Damit steht nun alles zur Verfügung, um alle Phononen in einem perfekten, aber endlichen Kristalliten zu berechnen. Aus der Korngröße und der Kenntnis des Gitters lassen sich mit Gl. (2.83) und (2.84) alle möglichen Wellenvektoren \vec{q} bestimmen. Mit diesen und mit den Koeffizienten aus Gl. (2.100) können die drei Schwingungsfrequenzen mittels Gl. (2.90) berechnet werden, woraus sich dann die Schwingungsrichtungen mit dem Gleichungssystem (2.89a – 2.89c) ergeben. Die Amplitude ergibt sich mit Gl. (2.102) aus der Schwingungsfrequenz und der Temperatur. Streng genommen ist das mit den gegebenen Werten nur für Palladium

möglich. Für Gold könnten die gleichen Schritte anhand der entsprechenden Dispersionsrelationen (z.B. [66]) ergänzt werden, worauf hier jedoch verzichtet wird, da die Herleitung der Eigenschaften der Phononen für die hier untersuchte PdAu Legierung nicht über eine einfache Mischungsregel erfolgen kann. Stattdessen wird als Näherung mit den Werten von reinem Palladium weitergearbeitet.

2.4 Gitterfehler

Bisher wurden nur perfekte Einkristalle behandelt, sowie der ideale Polykristall, der als form- und kraftschlüssige Ansammlung unterschiedlich orientierter, perfekter Einkristalle aufgefasst wurde. Reale Kristalle und Polykristalle besitzen jedoch eine Reihe von Abweichungen von diesen idealen Modellen, die als Kristalldefekte (auch Fehlorderungen, Fehlstellen, Gitterdefekte) bezeichnet werden und nach ihrer räumlichen Ausdehnung in 0-dimensionale Punktdefekte, 1-dimensionale Liniendefekte, 2-dimensionale Flächendefekte und 3-dimensionale Volumendefekte gegliedert sind.

In vielen Fällen sind diese Defekte zahlreich vorhanden und beeinflussen die Materialeigenschaften maßgeblich [36, 68, 69]. Die unkonventionellen Eigenschaften nanokristalliner Metalle sind im Kern eine Konsequenz aus der Änderung der Anzahl und des Charakters dieser Defekte und ihrem Zusammenspiel als Folge der nanokristallinen Struktur des Materials [12, 16, 17]. Im Folgenden wird daher ein Überblick über die möglichen Defekte in der untersuchten, nanokristallinen PdAu Legierung gegeben.

2.4.1 Punktdefekte

Es gibt in der untersuchten PdAu Legierung drei mögliche Punktdefekte: Leerstellen, interstitielle bzw. Zwischengitteratome und Fremdatome. Leerstellen sind unbesetzte Gitterplätze im Kristall, die bei Temperaturen über 0K prinzipiell in jedem Kristall im Gleichgewicht in einer bestimmten, temperaturabhängigen Konzentration auftreten, da ihre Anwesenheit zu einer Erhöhung der Konfigurationsentropie führt, was eine Absenkung der freien Energie des Kristalls bewirkt [36, 69, 70]. Darüber hinaus kann es bei bestimmten Legierungen, unabhängig von der Temperatur, zu zusätzlichen, stabilen Fehlstellen, den constitutional vacancies, kommen [71, 72]. Außerdem können Leerstellen, genau wie Zwischengitteratome, durch plastische Verformung oder Bestrahlung erzeugt werden [36, 69, 70]. Eine zunehmende Konzentration von Leerstellen führt zu einer Volumenzunahme der gesamten Probe, bei gleichzeitiger Absenkung der Gitterkonstanten [73].

Fremdatome können im Gitter entweder auf Zwischengitterplätzen als interstitielle Fremdatome oder auf regulären Gitterplätzen als Substitutionsfremdatome auftreten [36, 74]. Beide Fälle spielen in dem hier untersuchten Material keine nennenswerte Rolle, da Fremdatome nicht in relevanten Konzentrationen vorliegen (siehe EDX Messungen).

2.4.2 Versetzungen

Schneidet man in einem Gedankenexperiment in einen Kristall und verschiebt die beiden dadurch entstandenen Schnittflächen relativ zueinander um einen Gittervektor, so erzeugt man entlang der Linie, die den Schnitt im Kristall berandet, eine 1-dimensionale Störung der Gitterperiodizität; diese wird Versetzung genannt. Die statische der beiden Schnittebenen wird dann Gleitebene genannt, relativ zu der die andere Ebene verschoben wurde. Versetzungen wurden in den 1930ern als zentraler Bestandteil der Plastizitätstheorie von kristallinen Materialien unabhängig von Orowan [75, 76, 77], Polanyi [78] und Taylor [79, 80] erstmals eingeführt. Sie werden durch die Versetzungslinie \vec{s} und den Burgers-Vektor \vec{b} [70] vollständig charakterisiert.

Die Versetzungslinie ist eine Raumkurve im Kristall, welche die Lage des Kerns der Versetzung beschreibt und ist identisch zu der Berandung des gedachten Schnittes in den Kristall. Sie hat entlang ihrer Länge einen einheitlichen Richtungssinn, der die Ausrichtung der Tangentialvektoren an die Versetzungslinie bestimmt, wodurch die mathematisch positive Umlaufrichtung um die Versetzungslinie gemäß der Rechten-Hand-Regel festgelegt ist¹¹. Versetzungslinien können aus geometrischen Gründen nicht im Kristall enden, sondern nur an Grenzflächen (z.B. Oberflächen, Korngrenzen oder Phasengrenzflächen) oder sie formen geschlossene Konturen. Darüber hinaus können sich Versetzungslinien in zwei oder mehr Versetzungslinien aufspalten.

Der Burgers-Vektor gibt die Relativverschiebung des Kristalls entlang der Versetzungslinie in Bezug auf ihre Richtung oder ihren mathematischen Umlaufsinn an und wird durch einen sogenannten Burgersumlauf bestimmt. Dieser ist ein geschlossener Umlauf in der Ebene senkrecht zur Versetzungslinie entlang von Gitterpunkten in mathematisch positivem Sinn. Führt man den gleichen Umlauf im perfekten Gitter durch, bleibt eine Lücke zwischen Anfangs- und Endpunkt bestehen, deren Verbindungsvektor von Endpunkt zu Anfangspunkt der Burgers-Vektor ist. Entlang einer Versetzungslinie ist die Länge und Ausrichtung des Burgers-Vektors konstant und zwar auch dann, wenn die Versetzungslinie in mehrere Versetzungslinien aufspaltet. In diesem Fall ist die Summe aus den Burgers-Vektoren der aufgespaltenen Versetzungslinien gleich dem ursprünglichen Burgers-Vektor, also $\vec{b} = \sum_i \vec{b}_i$. Es gibt zwei offensichtliche, ausgezeichnete Richtungsbeziehungen zwischen Versetzungslinie und Burgers-Vektor: Kollinearität und Orthogonalität.

Stehen \vec{s} und \vec{b} senkrecht aufeinander, beschreiben sie eine Stufenversetzung (siehe Abb. 2.11). Die Stufenversetzung wird durch eine zusätzlich in den zuvor defektfreien Kristall eingeschobene Gitterebene gebildet, die an der Versetzungslinie endet. Die Richtung, in der diese Zusatzebene eingeschoben ist, wird durch den zu ihr senkrechten Burgers-Vektor bestimmt. Die Ebene befindet sich relativ zur Versetzungslinie dort im Kristall, wo der Burgers-Vektor

¹¹Zeigt der Daumen der rechten Hand in Richtung der Versetzungslinie, so zeigen die Finger der rechten Hand in Richtung des mathematisch positiven Umlaufs um die Versetzungslinie.



Abbildung 2.11: Schematische Darstellung einer (a) Schraubenversetzung und (b) Stufenversetzung. Der Burgers-Vektor \vec{b} ist rot eingezeichnet, die Versetzungslinie blau. Die zusätzliche Halbebene der Stufenversetzung ist grau hervorgehoben. Zeichnung entnommen aus [70].

entgegen der Umlaufrichtung um die Versetzungslinie orientiert ist. Oft werden Stufenversetzungen in Darstellungen mit dem Symbol \perp gekennzeichnet, bei dem die vertikale Linie in Richtung der eingeschobenen Ebene ausgerichtet wird.

Sind \vec{s} und \vec{b} kollinear, beschreiben sie eine Schraubenversetzung, bei der die Kristallebenen senkrecht zur Versetzungslinie einen schraubenförmigen Pfad um die Versetzungslinie beschreiben, ähnlich wie eine Wendeltreppe aus Gitterebenen (siehe Abb. 2.11). Wenn der Burgers-Vektor in die selbe Richtung wie die Versetzungslinie orientiert ist, so ist die entstehende Schraube rechtsgängig, im umgekehrten Fall linksgängig.

Im Allgemeinen kann der Burgers-Vektor beliebige Orientierungen relativ zur Versetzungslinie einnehmen, womit Versetzungen in der Regel eine Mischung aus Stufen- und Schraubenversetzung sind, deren Zusammensetzung sich bei gekrümmten Versetzungslinien kontinuierlich ändern kann.

Die Versetzungsdichte ρ_{\perp} ist als Gesamtlänge aller Versetzungen l_{\perp} pro Einheitsvolumen V definiert, also $\rho_{\perp} = l_{\perp}/V$. Die Werte für Versetzungsdichten können sich für verschiedene Materialien über viele Größenordnungen erstrecken. So haben Siliziumwafer für die Halbleiterproduktion sehr niedrige Versetzungsdichten um 10^6 $1/\text{m}^2$, normale Kristalle etwa 10^{11} $1/\text{m}^2$ und stark verformte Metalle bis zu 10^{15} $1/\text{m}^2$ [70].

In der Nähe der Versetzung sind die Atome relativ zu ihrer normalen Gleichgewichtsposition verschoben, was eine lokale Dehnung erzeugt. Diese führt, aufgrund der elastischen Eigenschaften des Kristalls, zu einer Spannung und somit zu einer Energieerhöhung. In unmittelbarer Nähe der Versetzungslinie sind die Abweichungen der Atompositionen von denen des Gitters so groß, dass in diesem Bereich die lineare Elastizitätstheorie nicht mehr sinnvoll angewandt werden kann. Diesen Bereich der Versetzung nennt man Versetzungskern, der in der Regel einen Durchmesser von 2 bis 8 Burgers-Vektorlängen senkrecht zur Versetzungslinie, also $< 2 \text{ nm}^{12}$, besitzt [70].

¹²Die Länge des Burgers-Vektor in den untersuchten PdAu-Legierungen beträgt $\approx 277 \text{ pm} \pm 2 \text{ pm}$

Für gerade Versetzungslinien lassen sich analytische Ausdrücke für die Spannungs- und Dehnungsfelder von Schrauben und Stufenversetzungen in elastisch isotropen Medien herleiten. Die Dehnungskomponenten des Dehnungstensors einer rechtsgängigen Schraubenversetzung mit Versetzungslinie entlang der x_3 -Richtung und Schnittebenennormalen in x_2 -Richtung sind nach [70]

$$\begin{aligned}\varepsilon_{13} &= -\frac{|\vec{b}| \sin(\theta)}{4\pi r} \\ \varepsilon_{23} &= \frac{|\vec{b}| \cos(\theta)}{4\pi r} \\ \varepsilon_{11} &= \varepsilon_{22} = \varepsilon_{33} = \varepsilon_{12} = 0.\end{aligned}\tag{2.103}$$

Hier ist θ der Polarwinkel um die Versetzungslinie, wobei die Schnittebene der Versetzung bei $\theta = 0$ liegt und r die Abstandskoordinate zur Versetzungslinie ist. Für die Spannungen gilt mit dem Schermodul G

$$\begin{aligned}\sigma_{13} &= -\frac{G|\vec{b}| \sin(\theta)}{2\pi r} \\ \sigma_{23} &= \frac{G|\vec{b}| \cos(\theta)}{2\pi r} \\ \sigma_{11} &= \sigma_{22} = \sigma_{33} = \sigma_{12} = 0.\end{aligned}\tag{2.104}$$

Bei Schraubenversetzungen treten also nur radialsymmetrische Scherspannungen und Scherdehnungen auf, die proportional zur Länge des Burgers-Vektors sind und mit $1/r$ abnehmen. Beides ist in Abb. 2.12 dargestellt. Sowohl Gl. (2.103) als auch Gl. (2.104) sind nur für $r > r_0$ gültig, wo r_0 der Radius des Versetzungskerns ist. Für $r \rightarrow 0$ ergibt sich sogar der physikalisch unsinnige Befund von divergierenden Spannungen und Dehnungen. Zusätzlich erzeugen die Scherspannungen in endlich ausgedehnten Kristallen eine Verdrehung um die Versetzungslinie, die als Eshelby-twist bekannt ist [70, 81].

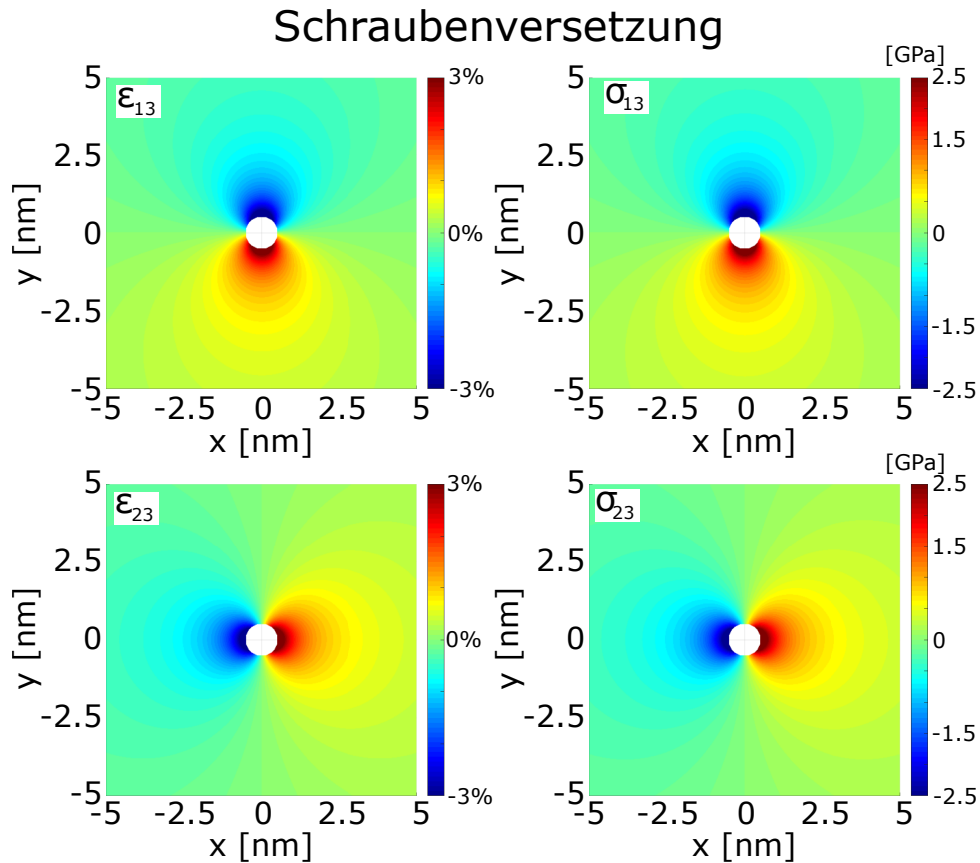


Abbildung 2.12: Dehnungen (links) und Spannungen (rechts) um die Versetzungslinie einer rechtsgängigen Schraubenversetzung. Die Versetzungslinie steht senkrecht auf der gezeigten x - y -Ebene bzw. x_1 - x_2 -Ebene. Die Normale auf die Ebene ist die z - oder x_3 -Richtung, die Normale der Schnittebene der Versetzung zeigt in die y - oder x_2 -Richtung. Der Burgers-Vektor zeigt entlang der x_3 -Richtung aus der Zeichenebene heraus.

Eine Stufenversetzungen mit Burgers-Vektor entlang der x_1 -Richtung und Versetzungslinie entlang der x_3 -Richtung erzeugt in einem isotropen Medium das Spannungsfeld [70]

$$\begin{aligned}
 \sigma_{11} &= -\frac{G|\vec{b}|y}{2\pi(1-\nu)} \frac{3x^2 + y^2}{(x^2 + y^2)^2} \\
 \sigma_{22} &= \frac{G|\vec{b}|y}{2\pi(1-\nu)} \frac{x^2 - y^2}{(x^2 + y^2)^2} \\
 \sigma_{33} &= \nu(\sigma_{11} + \sigma_{22}) \\
 \sigma_{12} &= \frac{G|\vec{b}|x}{2\pi(1-\nu)} \frac{x^2 - y^2}{(x^2 + y^2)^2} \\
 \sigma_{13} &= \sigma_{23} = 0,
 \end{aligned} \tag{2.105}$$

wobei ν hier die isotrope Poissonzahl bezeichnet und die x_1 - und x_2 -Koordinaten hier durch x und y ausgedrückt sind. Die entsprechenden Dehnungen erhält man direkt aus der Elastizitätstheorie mithilfe des isotropen Nachgiebigkeitstensors, womit sich ein ebener Dehnungszustand in der x_1 - x_2 -Ebene ergibt, also der Ebene senkrecht zur Versetzungslinie. Beides ist in Abb. 2.13 dargestellt. Dieses Modell vernachlässigt die elastische Anisotropie der PdAu Legierung vollständig, ist aber dennoch gut geeignet um die Absolutwerte der Spannungen und Dehnungen, sowie ihre Ortsabhängigkeit abzuschätzen und zu illustrieren. Das ist besonders für das Verständnis der Modellierung des Einflusses von Versetzungen auf die Röntgenstreuung von Bedeutung.

Die elastische Dehnungsenergie durch die Anwesenheit einer Stufen- bzw. Schraubenversetzung ergibt sich aus Gl. (2.39) und resultiert im isotropen Modell in [70]

$$W_{\text{el}}(\text{Stufe}) = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln\left(\frac{R}{r_0}\right) \quad (2.106a)$$

$$W_{\text{el}}(\text{Schraube}) = \frac{1}{1-\nu} \frac{Gb^2}{4\pi} \ln\left(\frac{R}{r_0}\right) \quad (2.106b)$$

Hier ist R der äußere Abschneideradius, bis zu dem das elastische Feld der Versetzungen berücksichtigt wird. Im Fall von nanokristallinen Körnern entspricht R etwa dem Kornradius. Zur Gesamtenergie der Versetzung fehlt noch der Energieanteil des Versetzungskerns, der in einen elastischen Verzerrungsanteil und einen Fehlpassungsanteil zerlegt werden kann [82].

Die Modellierung der Energie der elastischen Verzerrung ist bereits Gegenstand des Peierls-Nabarro Modells [83, 84], das in modernisierter Form auch heute noch als rechenzeitsparsame Alternative zu aufwändigeren ab-initio Energierechnungen zur Anwendung kommt [82]. Dieser elastische Anteil des Versetzungskerns liefert noch einmal ca. 1/6 der elastischen Energie im Außenraum [70, 82] und hängt, wie diese, vom Versetzungscharakter ab. Auch hier ist die Energie der Stufenversetzung höher als die der Schraubenversetzung. Die gesamte *elastische* Verzerrungsenergie ist für Stufenversetzungen somit im Wesentlichen um den Faktor $1/(1-\nu) \simeq 1.5$ größer als die von Schraubenversetzungen und hängt in allen Fällen entscheidend von der Länge des Burgers-Vektors ab.

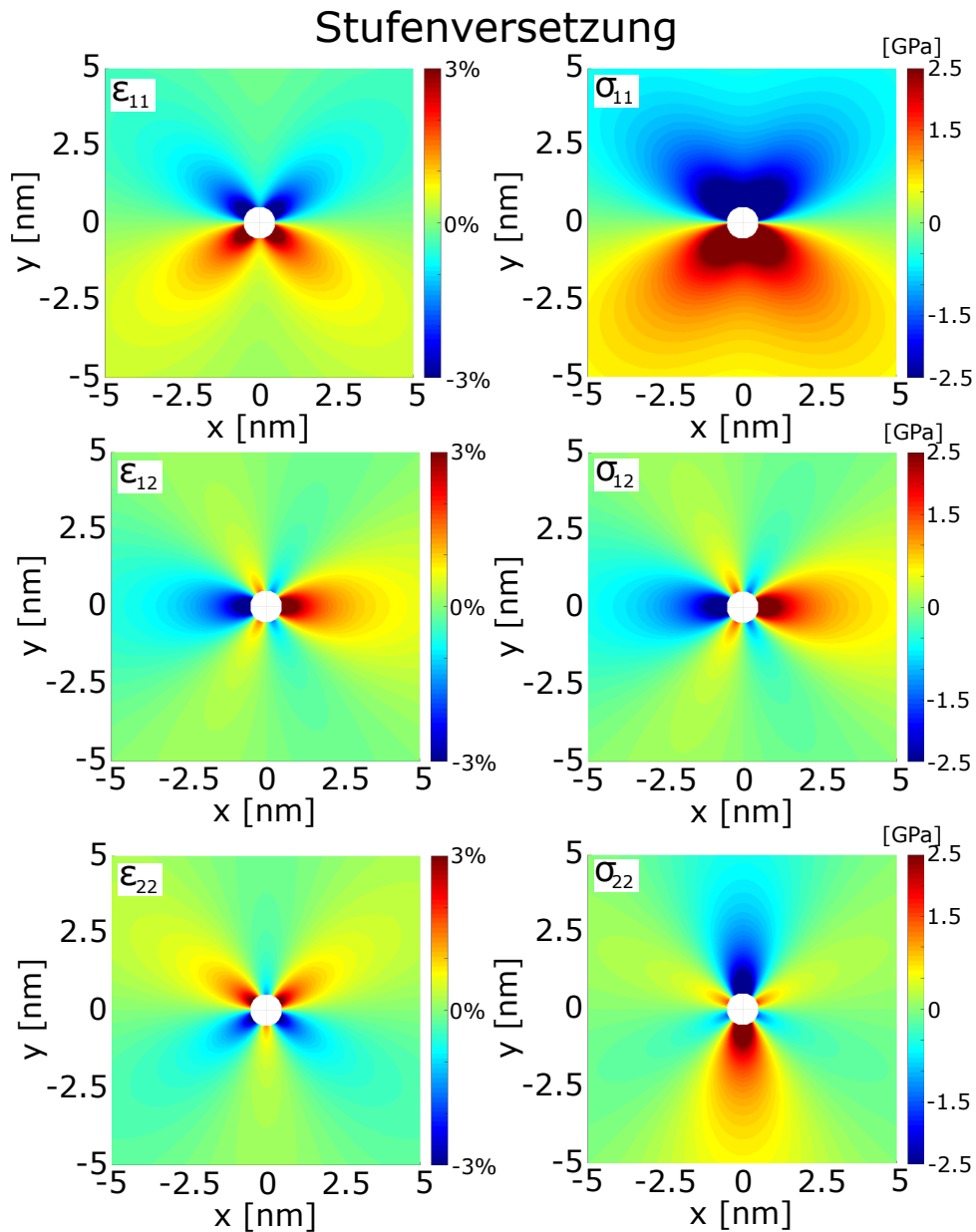


Abbildung 2.13: Dehnungen (links) und Spannungen (rechts) um die Versetzungslinie einer Stufenversetzung. Die Versetzungslinie steht senkrecht auf der gezeigten x - y -Ebene bzw. x_1 - x_2 -Ebene. Die Normale auf die Ebene ist die z - oder x_3 -Richtung. Der Burgers-Vektor zeigt hier entlang der x - bzw. x_1 -Richtung und die Versetzungslinie entlang der z - oder x_3 -Richtung.

Der zweite Anteil zur Energie des Versetzungskerns bezieht sich auf die Fehlpassung der Versetzung in Relation zur Gleitebene und kann geschrieben werden als [82]

$$W_{\text{misfit}} = \int_{-\infty}^{\infty} \gamma(\vec{\delta}(\vec{x})) d\vec{x}. \quad (2.107)$$

Hier ist \vec{x} eine Ortskoordinate, $\vec{\delta}(\vec{x})$ die Verschiebung parallel zur Gleitebene und γ die generalisierte Stapelfehlerenergie [85]. Letztere gibt die Exzessenergie pro Einheitsfläche an, wenn man zwei benachbarte Gitterebenen trennt, um δ verschiebt und wieder verschweißt [85]. Diese generalisierte Stapelfehlerenergie wird in der Literatur in der Regel als γ -Fläche dargestellt, in der die γ -Werte für alle Verschiebungen δ in der Gleitebene dargestellt sind. Aufgrund der Gitterperiodizität ist es ausreichend nur den nicht reduzierbaren Ausschnitt der γ -Fläche darzustellen, was für $\{111\}$ Gleitebenen eine Verschiebung von maximal $1/2[1\bar{1}0]$ und $1/2[11\bar{2}]$ umfasst. Die Gesamtfläche ergibt sich dann aus periodischer Wiederholung dieses Ausschnitts. Diese generalisierte Stapelfehlerenergie wird durch Computersimulationen mit DFT (Density Functional Theory) oder Molecular Dynamic Simulationen berechnet [86, 87, 85, 88, 89]. Für Pd ist die γ -Fläche aus einer Molecular Dynamic Simulation mit LAMMPS [90] unter Nutzung des EAM-Potentials¹³ aus [89] in Abb. 2.14 gezeigt.

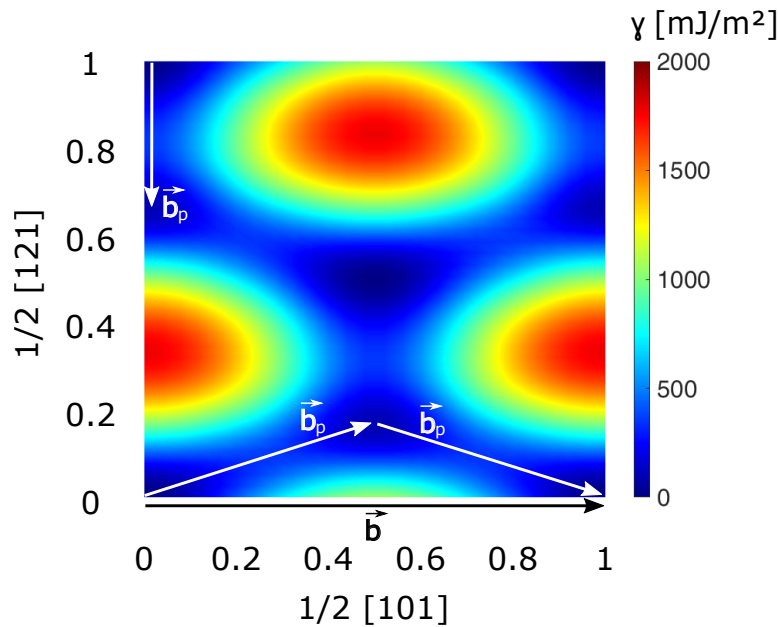


Abbildung 2.14: Darstellung der generalisierten Stapelfehlerenergie von Pd in Abhängigkeit von Verschiebungen in $[101]$ und $[121]$ -Richtung aus einer Molecular Dynamic Simulation mit dem EAM Potential aus [89]. Einige mögliche Burgersvektoren sind beispielhaft mit Pfeilen dargestellt, welche die lokalen Minima der γ -Fläche miteinander verbinden. Der Index p kennzeichnet Burgersvektoren partieller Versetzungen.

Die Fehlpasungsenergie aus Gleichung (2.107) entspricht somit dem Integral über die γ -Fläche über die Ausdehnung des Versetzungskerns, also dem Bereich der Versetzung, in dem

¹³Embedded Atom Model

die nicht-elastische Fehlpassung vorliegt. Die Minimierung des Funktionals der Gesamtenergie der Versetzung

$$W_{\text{tot}} = \underbrace{W_{\text{el.,0}} + W_{\text{misfit}}}_{\text{Kern}} + \underbrace{W_{\text{el.,}\infty}}_{\text{Umgebung}}, \quad (2.108)$$

mit der elastischen und Fehlpassungsenergie des Kerns $W_{\text{el.,0}}$, W_{misfit} und der elastischen Verzerrungsenergie um die Versetzung $W_{\text{el.,}\infty}$, liefert dann die Lage und Ausdehnung der Versetzung im Gleichgewicht in der Gleitebene [91, 82]. Der Anteil der elastischen Energie durch die Verzerrung um die Versetzung ist kontinuumsmechanisch gerechnet und liefert daher keinen Beitrag zur Bestimmung der Position der Versetzung. Daher resultiert die Position allein aus der gitterperiodischen Natur der Kernenergie der Versetzung. Eine Verschiebung der Versetzungslinie aus dieser Gleichgewichtslage bedingt eine Energieerhöhung der Versetzung, weshalb dazu eine Kraft, bzw. eine Scherspannung parallel zur Gleitebene aufgebracht werden muss. Diese wird Peierls-Spannung σ_p genannt und entspricht näherungsweise [69]

$$\sigma_p = \frac{2G}{1-\nu} \exp\left(-\frac{2\pi}{1-\nu} \frac{d}{b}\right), \quad (2.109)$$

wobei d der Abstand benachbarter Gleitebenen bezeichnet. Eine genauere Näherung für σ_p ist in [82] durch

$$\sigma_p = \frac{Gb}{\bar{a}} \left(\frac{\sin^2(\theta)}{1-\nu} + \cos^2(\theta) \right) \exp\left(-1.7 \frac{\zeta}{\bar{a}}\right) \quad (2.110)$$

gegeben mit dem mittleren Abstand benachbarter Atome in Gleitrichtung \bar{a} , dem Winkel zwischen Burgers-Vektor und Gleitrichtung θ und der Halbwertsbreite des Versetzungskerns ζ .

Kräfte können auf Versetzungen ausgeübt werden, indem ihre Spannungs-/Dehnungsfelder mit externen Spannungs-/Dehnungsfeldern interagieren. Findet eine Überlagerung derart statt, dass sich Dehnungen/Spannungen gegenseitig aufheben, wird die elastische Energie des Kristalls vermindert, was eine anziehende Kraft zwischen den Spannungs/Dehnungsquellen erzeugt. Im umgekehrten Fall wird eine abstoßende Kraft erzeugt. Die externen Spannungen und Dehnungen können durch von außen angelegte Kräfte verursacht werden, aber auch durch Punktdefekte, Ober- bzw. Grenzflächen oder andere Versetzungen.

Für nanokristalline Materialien ist der Fall von Grenzflächen von besonderer Bedeutung, da sich jede Versetzung zwangsläufig immer in der Nähe einer solchen befindet. Zunächst soll zur Darstellung des Prinzips aber der Fall einer freien Oberfläche betrachtet werden. Spannungen und Dehnungen können jenseits der freien Oberfläche mangels Material nicht existieren, weshalb diese, zusammen mit der elastischen Energie, dort verschwinden. Tritt nun ein Teil des gedachten Spannungs-/Dehnungsfeldes einer Versetzung im unendlich ausgedehnten Kristall

durch diese Oberfläche hindurch, wird ihre elastische Energie um die des hindurchgetretenen Teiles verringert. Diese Absenkung der elastischen Energie erzeugt eine Kraft auf die Versetzung in Richtung Oberfläche. Modellieren lässt sich das durch eine an der Oberfläche gespiegelte, virtuelle Versetzung mit entgegengesetztem Richtungssinn der Versetzungslinie, die entgegengesetzte Spannungs-/Dehnungsfelder erzeugt. Die Spannungs-/Dehnungsfelder der realen Versetzung und die der Bildversetzung heben sich an der Oberfläche auf, und die Kraft auf die Versetzung Richtung Oberfläche ist identisch zur Kraft zwischen Versetzung und Bildversetzung. Die Kraft skaliert also mit dem Abstand zur Oberfläche x wie $1/x$ und ist daher für Versetzungen in freien Nanopartikeln immer vergleichsweise hoch. Somit sollten per Inert Gas Condensation (IGC) hergestellte Kristallite vor der Kompaktierung frei von Versetzungen sein. Im Fall von Korngrenzen ist die Sachlage wesentlich komplexer. Einerseits gibt es auch hier eine Energieabsenkung durch die größere elastische Nachgiebigkeit in den Korngrenzen [6], andererseits kann der Kristallit jenseits der Korngrenze beliebig orientiert sein, sodass durch die elastische Anisotropie die effektive Nachgiebigkeit für das Spannungsfeld höher oder niedriger sein kann. Dadurch sind sowohl anziehende als auch abstoßende Kräfte auf die Versetzung denkbar. Darüber hinaus gibt es weitere Komplikationen wie etwa Verzerrungsfelder in Korngrenznähe von Nanokristalliten [92, 93, 94, 95, 96], Pinning der Versetzung an Korngrenzen [97] oder die kontinuierliche Längenänderung der Versetzungslinie, wenn sich eine Versetzung radial in einem kugelförmigen Kristall bewegt, die eine einfache, allgemeingültige Aussage über die Interaktion von Versetzungen mit Korngrenzen unmöglich machen.

Da die Energie einer Versetzung maßgeblich quadratisch von der Länge des Burgers-Vektors abhängt, verursacht die Existenz/Bildung von Versetzungen mit dem kürzest möglichen Burgers-Vektor den geringsten Energiezuwachs. Solche Versetzungen werden daher mit der höchsten Wahrscheinlichkeit gebildet oder können, ohne äußere Einwirkung, dauerhaft im Kristall verbleiben. Da der Burgers-Vektor einer vollständigen Versetzung immer ein Gittervektor ist, ist der kürzest mögliche Burgers-Vektor der Verbindungsvektor zu nächsten Nachbaratomen vom Typ $1/2\langle 110 \rangle$ mit einer Länge von $a/\sqrt{2}$ [70, 98]. Diese stehen immer senkrecht auf den Normalen von $\{111\}$ Gleitebenen. Im fcc Gitter¹⁴ liegt aber eine ...ab... Abfolge von zueinander verschobenen Ebenen in $\langle 110 \rangle$ -Richtung vor, ähnlich der ...ABC... Ebenenfolge in $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Betrachtet man die Ebenenfolge in $[110]$ -Richtung, entspricht der Burgers-Vektor in dieser Richtung von einer Ebene zur nächsten, also von a nach a , dem primitiven Gittervektor \vec{a}_1 . Die übrigen primitiven Gittervektoren \vec{a}_2 und \vec{a}_3 beschreiben dann den Übergang von a nach b , haben aber, im Unterschied zu \vec{a}_1 , eine Verschiebungskomponente in $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Eine Stufenversetzung besteht in diesem Fall also nicht aus einer einzelnen, zusätzlich eingeschobenen Ebene, sondern aus einem ...ab... Ebenenpaar. Genauso, aber weniger anschaulich, umfasst auch die Relativverschiebung einer Schraubenversetzung

¹⁴oder allgemein in dichtest gepackten Gittern, also auch in hcp Gittern.

2 Ebenen. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 2.15 in Anlehnung an die Darstellung in [98] veranschaulicht.

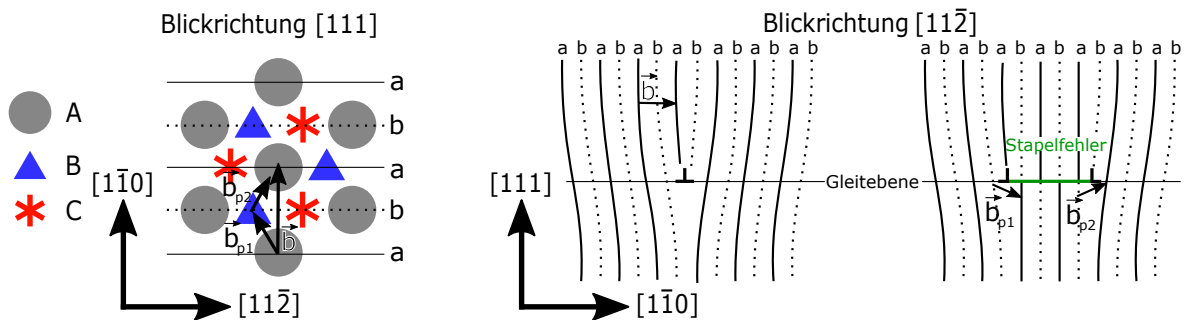


Abbildung 2.15: (links) Illustration zur ...ab... Abfolge der (110)-Ebenen in Anlehnung an die Darstellung der Stapelfolge in [111]-Richtung (Blickrichtung). Zusätzlich sind die Burgers-Vektoren einer vollständigen Versetzung, sowie die Aufspaltung in zwei Burgers-Vektoren von Partialversetzungen gezeigt. (rechts) Seitenansicht der linken Darstellung. Auf die Darstellung von Einzelatomen wurde zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet. Außerdem ist eine Stufenversetzung auf einer Gleitebene und ihre Aufspaltung in zwei Partialversetzungen mit eingeschossenem Stapelfehler dargestellt. Darstellung in Anlehnung an [98]

Damit ist es möglich, diese Versetzung in zwei partielle Versetzungen aufzuspalten, die jeweils nur eine Verschiebung auf eine der beiden Ebenen realisiert. Die partiellen Versetzungen haben kürzere Burgers-Vektoren \vec{b}_{p1} und \vec{b}_{p2} in der $\{111\}$ -Ebene vom Typ $1/6\langle\bar{2}11\rangle$ mit einer Länge von $a/\sqrt{6}$ für die gilt, dass $\vec{b}_{p1} + \vec{b}_{p2} = \vec{b}$. Diese Versetzungen werden Shockley-Partialversetzungen (engl. Shockley partials) genannt. Ihre Burgers-Vektoren entsprechen genau den Relativverschiebungen von aufeinander folgenden $\{111\}$ -Ebenen (vgl. Gl. (2.14c) - (2.14a)), sodass die $\{111\}$ -Ebenenfolge zwischen partiellen Versetzungen von ...ABCABC... zu ...ABCA;C;ABC... geändert ist, was gerade einen zweidimensionalen intrinsischen Stapelfehler darstellt.

Da die elastische Energie von Versetzungen proportional zur Länge des Burgers-Vektors ist, ist die elastische Energie zweier Partialversetzungen $W \propto 2 \cdot a^2/6$ geringer als die Energie einer vollständigen Versetzung $W \propto a^2/2$, was die Aufspaltung einer vollständigen Versetzung in zwei Shockley Partialversetzungen begünstigt. Darüber hinaus ist die Energiebarriere in der γ -Fläche (siehe Abb. 2.14) für Partialversetzungen kleiner als für vollständige Versetzungen, was sowohl eine Verringerung ihrer Kernenergie, als auch eine niedrigere Aktivierungsbarriere für Nukleation und Bewegung nach sich zieht. Die Interaktion der Spannungsfelder der beiden Partialversetzungen resultiert in einer abstoßenden Kraft, welche die Versetzungen auf ihrer gemeinsamen Gleitebene auseinander treibt. Andererseits führt der zwischen den beiden Partialversetzungen gebildete Stapelfehler zu einer Energieerhöhung $dW = \gamma dA$, was wiederum eine abstandsabhängige anziehende Kraft zwischen den Partialversetzungen erzeugt.

Dadurch stellt sich ein Gleichgewichtsabstand δ_0 ein, der näherungsweise durch

$$\delta_0 = \frac{Gb^2}{4\pi\gamma} \quad (2.111)$$

beschrieben wird [70]. Für Palladium ergibt sich damit ein Partialversetzungsabstand von $\delta_0 \approx 0.39 \text{ nm} \approx a$ bis $\delta_0 \approx 0.55 \text{ nm} \approx 1.5a$, je nach Literaturwert für die Stapelfehlerenergie von Pd [86, 87, 99, 100, 101]. Diese Abschätzung ist nur für spannungsfreie Kristallite gültig und berücksichtigt keine Effekte von Oberflächen/Grenzflächen, die über Bildkräfte δ_0 vergrößern könnten, oder die Partialversetzungen komplett in Korngrenzen ziehen und absorbieren, was Stapelfehler über die komplette Schnittfläche von Körnern zurücklassen könnte [102, 103, 104]. Darüber hinaus gibt es eine zweite Art von Partialversetzungen, die Frank-Partialversetzung (engl. Frank partials) [105, 70], mit Burgers-Vektoren der Form $1/3\langle 111 \rangle$. Sie beranden Stapelfehler, die durch Agglomeration von Leerstellen in einer $\{111\}$ -Ebene (intrinsischer Stapelfehler) oder Agglomeration von interstitiellen Atomen (extrinsischer Stapelfehler) gebildet wurden. In Metallen mit hoher Stapelfehlerenergie, wie etwa Pd, werden diese Gitterfehler jedoch in der Regel über ein Zusammenspiel von Shockley Partialversetzungen und vollständigen Versetzungen abgebaut [70].

2.4.3 Stapelfehler und Zwillingsgrenzen

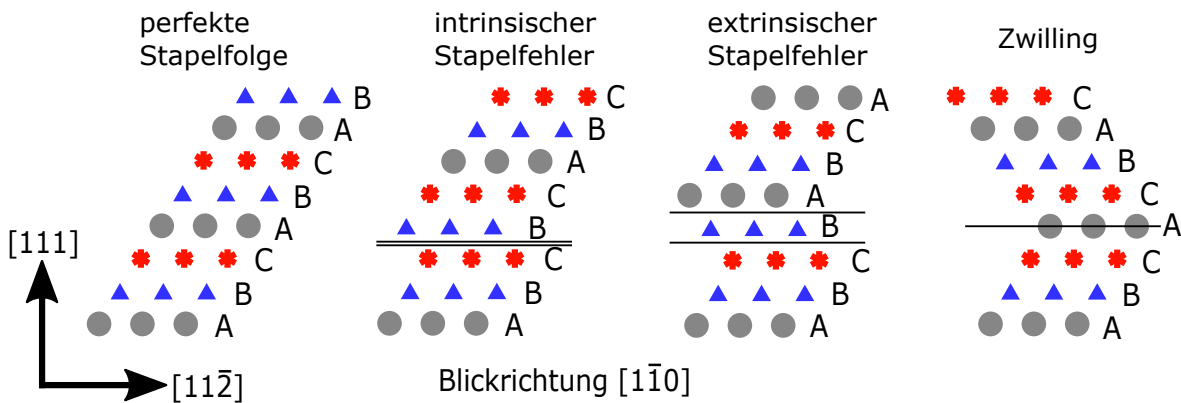


Abbildung 2.16: Illustration zu intrinsischen und extrinsischen Stapelfehlern, sowie zu Zwillingsgrenzen.

Kubisch-flächenzentrierte und hexagonale Kristallgitter besitzen dichtest gepackte Ebenen, deren Staplung den gesamten Kristall aufbauen. Für fcc Kristalle sind das die $\{111\}$ -Ebenen, die in drei aufeinander folgenden Lagen um $1/3\langle 111 \rangle$ in Normalenrichtung zueinander verschoben sind. Die drei Lagen A, B und C unterscheiden sich jeweils durch Verschiebungen um $1/6\langle 211 \rangle$ relativ zueinander in den $\{111\}$ -Ebenen. Eine Störung dieser Abfolge ...ABCABC... wird Stapelfehler genannt und entsteht durch Partialversetzungen (siehe Kapitel 2.4.2), Anlagerungen von Leerstellen oder Zwischengitteratomen durch Diffusionsprozesse, oder während

dem Kristallwachstum [70, 42, 69]. Stapelfehler können in intrinsische und extrinsische unterschieden werden. Beim intrinsischen Stapelfehler wird eine Ebene aus der Abfolge entfernt, sodass sich die Abfolge zu ...ABC;BCA... ändert, beim extrinsischen Stapelfehler tritt eine Ebene hinzu (...ABC;B;ABC...). Beides ist in Abb. 2.16 dargestellt.

Durch diese Änderung wird in fcc Kristallen eine Kristalllamelle mit hexagonaler Struktur erzeugt, in der äquivalente Ebenen nur durch eine Zwischenebene voneinander getrennt sind (...ABABAB...). Das führt zu einer Erhöhung der potentiellen Energie des Kristalls proportional zur Fläche des Stapelfehlers. Dieser Energiezuwachs ist abhängig vom Material und reicht von wenigen 10 mJ/m^2 (z.B. Ag, Au, Cu [100, 87], bis zu einigen 100 mJ/m^2 (z.B. Ir, Pt [100, 87]). Im Fall von Palladium finden man in der Literatur intrinsische Stapelfehlerenergien von 161 mJ/m^2 [87, 106], 180 mJ/m^2 [101, 107, 108, 99], 220 mJ/m^2 [86] und 226 mJ/m^2 [87]. Die Stapelfehlerenergien von extrinsischen Stapelfehlern unterscheiden sich nicht wesentlich von den intrinsischen, zumal die berichteten Abweichungen zwischen beiden Typen oft geringer sind als die Unterschiede zwischen den intrinsischen Stapelfehlerenergien aus unterschiedlichen Quellen.

Eine Generalisierung der Stapelfehlerenergie führt zu der bereits oben dargestellten γ -Fläche [85], welche die Exzessenergie pro Einheitsfläche für beliebige Relativverschiebungen von 2 benachbarten Ebenen angibt¹⁵. Die Maxima der Fläche (siehe Abb. 2.14) entsprechen benachbarten Ebenen vom gleichen Typ wie z.B. ...AA... und haben daher außerordentlich hohe Energien. Die Minima in den Ecken repräsentieren die ungestörte Konfiguration (...ABCABC...), die aufgrund der Translationsinvarianz gegenüber (primitiven) Gittervektoren äquivalent sind und den exzessenergiefreien Grundzustand darstellen. Die restlichen Minima der Fläche entsprechen dann den intrinsischen und extrinsischen Stapelfehlern. Die Höhen niedrigster Energiebarrieren, die beim Übergang zwischen diesen stabilen Konfigurationen überwunden werden müssen, entsprechen den instabilen Stapelfehlerenergien und betragen für Palladium ca. 300 mJ/m^2 [100, 99]. Stapelfehler, die innerhalb eines Kristalls enden, werden von Partialversetzungen berandet (siehe vorherigen Abschnitt) andernfalls durch Ober- bzw. Grenzflächen des Kristalls.

Die Stapelfehlerenergie von PdAu ist aufgrund der niedrigeren Stapelfehlerenergie von Gold im Vergleich zu Palladium erniedrigt. Die Ergebnisse aus [99] zeigen für die hier untersuchten Legierungen (c_{Au} zwischen 10 at.% und 20 at.%) eine Absenkung auf ca. 78% der Stapelfehlerenergie von Palladium, was einem Bereich von 125 mJ/m^2 bis 176 mJ/m^2 entspricht. Im Gegenzug dazu sind die instabilen Stapelfehlerenergien in diesem Konzentrationsbereich nahezu unverändert und steigen bei höheren Goldkonzentrationen sogar leicht an.

Ein Spezialfall der Änderung der Stapelfolge im Kristall ist der Zwilling, der eine Spiegelebene für die Stapelfolge darstellt (... ABC;BAC...) und für beide Kristallhälften jeweils keine Störung des Gitters darstellt. Die Exzessenergie eines Zwillings ist dadurch signifikant

¹⁵Die zugrundeliegende Rechnung erstreckt sich notwendigerweise immer über mehrere nächste Nachbarschaften und umfasst somit mehrere Ebenen oberhalb und unterhalb der zueinander verschobenen Ebenen [85].

geringer als für Stapelfehler und beträgt in der Regel nur ca. die Hälfte der Exzessenergie eines Stapelfehlers [107, 101]; für Pd liegen die Werte für Zwillingenergien bei 76 mJ/m^2 bis 106 mJ/m^2 [87, 101]. In einer groben Näherung kann man die Ursache bereits in Abb. 2.16 erkennen: Für Stapelfehler existieren immer zwei Ebenenpaare äquivalenter Ebenen, die durch lediglich eine Zwischenebene getrennt sind; beim Zwilling ist es lediglich ein Ebenenpaar.

Bei genauer Betrachtung verschwimmt beim Zwilling die Grenze zwischen Fehler in der Stapelfolge und Korngrenze, einem weiteren Typ eines zweidimensionalen Gitterdefektes, der unterschiedliche Kristallite voneinander abgrenzt. Man kann die Zwillingsgrenze als Korngrenze auffassen, wenn man die Kristallhälften oberhalb und unterhalb der Spiegelebene als eigenständige Kristallite betrachtet.

2.4.4 Korngrenzen

Verschiedene Kristallite im Polykristall werden als Körner bezeichnet und unterscheiden sich von ihren Nachbarkörnern durch unterschiedliche Ausrichtungen ihrer Gitter. Das wird durch Misorientierung und Relativverschiebung bestimmt [69]. Die Misorientierung zweier Körner kann durch die räumliche Rotation beschrieben werden, die das Gitter des einen Kornes in das des andern überführt, wenn man die Ursprünge beider Gitter übereinander legt. Diese Drehung kann z.B. durch Angabe der drei Eulerwinkel, durch Angabe einer Drehachse (2 Parameter) und Kippwinkel um die Drehachse (+1 Parameter) oder durch Einheitsquaternionen beschrieben werden. Nutzt man die Darstellung über eine Drehachse und den Kippwinkel ψ , so nennt man ψ auch Misorientierungswinkel, der in kubischen Gittern aufgrund der Symmetrie auf das Intervall $[0^\circ, 62.8^\circ]$ beschränkt werden kann [109]. Mackenzie hat für die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Misorientierungswinkels zwischen kubischen Kristallen¹⁶ in [109] einen analytischen Ausdruck abgeleitet, der seither als Mackenzie-Verteilung bekannt ist und der typische Verteilung von Misorientierungswinkeln in texturfreien polykristallinen Materialien entspricht. Der Nachweis einer Mackenzie-Verteilung wird daher oft als Beleg für Texturfreiheit und zufälliger Orientierungsverteilung der Kristallite herangezogen; das ist typischerweise für IGC Nanomaterialien der Fall [53]. Allerdings beschreibt der Misorientierungswinkel allein, ohne Angabe der Drehachse, keine eindeutige Misorientierung der beiden Gitter¹⁷ und ist daher in vielen Fällen keine ausreichende Koordinate für die Beschreibung von Grenzflächeneigenschaften (Exzessenergie, Mobilität, ...). Neben der reinen Rotation, können beide Gitter zusätzlich relativ zueinander verschoben sein. Daher ist erst durch Angabe der 6 Parameter zur relativen Rotation und Translation zweier Körnern der Unterschied in Orientierung und Lage ihrer Gitter vollkommen beschrieben.

Für bestimmte Orientierungsbeziehungen zwischen zwei Gittern mit gemeinsamem Ursprung, kommt es zu Überlappungen von Gitterpunkten der beiden Gitter, die Koinzidenzpunkte

¹⁶Eigentlich sogar allgemein für kubische Objekte.

¹⁷Besonders ausgeprägt für $\psi \approx 45^\circ$.

genannt werden [69]. Aufgrund der Gittersymmetrie formen diese Koinzidenzpunkte ebenfalls ein Gitter, das Koinzidenzgitter (engl. coincidence site lattice, CSL) genannt wird (vgl. Abb. 2.17) und aus größeren Einheitszellen als die ursprünglichen Gitter aufgebaut ist [69, 110]. Die Dichte der Koinzidenzgitterpunkte relativ zu jener der ursprünglichen Gitterpunkte, ist äquivalent zum Volumen der Einheitszelle des CSL (V_{CSL}) relativ zu dem der Einheitszelle des Ursprungsgitters V_a und definiert das Maß Σ mit

$$\Sigma = \frac{V_{CSL}}{V_a}. \quad (2.112)$$

Fasst man das Kristallgitter oberhalb und unterhalb einer Zwillingsgrenze als zwei getrennte Gitter auf, sieht man anhand Abb. 2.16, dass hier die A-Ebenen in *beiden* Gittern an den korrekten Positionen sind, also jeder dritten Ebene, und damit ein $\Sigma = 3$ CSL vorliegt. In diesem Fall sitzen alle Atome der A-Ebenen auf Koinzidenzplätzen. Genauso gut könnte auch eine B- oder C-Ebene die Spiegelebene und damit die Koinzidenzplätze darstellen.

Tatsächlich ist das nur ein Beispiel für die allgemeine Eigenschaft, dass die Koinzidenzpunkte des CSL, bei gegebener Misorientierung, durch jeden Gitterpunkt der beiden Kristallgitter dargestellt werden können. Genauer gesagt gibt es für den Fall $\Sigma = X$ genau X alternative Darstellungen des CSL, die durch Relativverschiebungen der Gitter zueinander erzeugt werden können. Die kürzest möglichen Verschiebungsvektoren sind die, die innerhalb der Einheitszelle des CSL die Gitterpunkte des ersten Gitters auf ihren nächsten Nachbar des zweiten Gitters abbilden. Diese Vektoren sind Gittervektoren des größten möglichen Gitters, das beide Kristallgitter als Untergitter beinhaltet und DSC-Gitter (displacement shift complete) genannt wird (siehe Abb. 2.17 A). Im 2d Beispiel von Abb. 2.17 wird dieses Gitter durch die Gittervektoren \vec{d}_x und \vec{d}_y aufgespannt. Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Gittern, besitzt dieses unbesetzte Gitterpunkte, führt jedoch bei Verschiebungen um beliebige DSC Gittervektoren zu einer verschobenen Reproduktion des CSL. Genau genommen stammt das DSC Gitter von den Ergebnissen der O-Gitter Theorie von Bollmann [111] ab, auf die an dieser Stelle aber nicht eingegangen wird.

In der Realität können sich die Gitter benachbarter Körner natürlich nicht gegenseitig durchdringen, sodass es Flächen geben muss, die benachbarte aber unterschiedlich orientierte Gitter voneinander abgrenzen. Diese Flächen werden Korngrenzen genannt. Sie stellen eine flächige Störung der Gitterordnung dar, da an ihnen der Übergang von einer Orientierung zur anderen (gegebenenfalls mit Verschiebung) erfolgt und zählen damit zu den 2d Gitterdefekten. Die Gestalt der Korngrenze ist abhängig von ihrer Orientierung relativ zu den angrenzenden Gittern und wird durch ihren Normalenvektor festgelegt. Da die Länge dieses Normalenvektor nicht von Bedeutung ist, kann er durch nur zwei Parameter beschrieben werden (z.B. zwei Winkel in orthogonalen Richtungen) [69]. Insgesamt sind für die Beschreibung einer Korngrenze mindestens 8 Parameter notwendig, zwei um die Orientierung der Korngrenzebene festzulegen und sechs zur Beschreibung der Beziehung zwischen den angrenzenden Gittern.

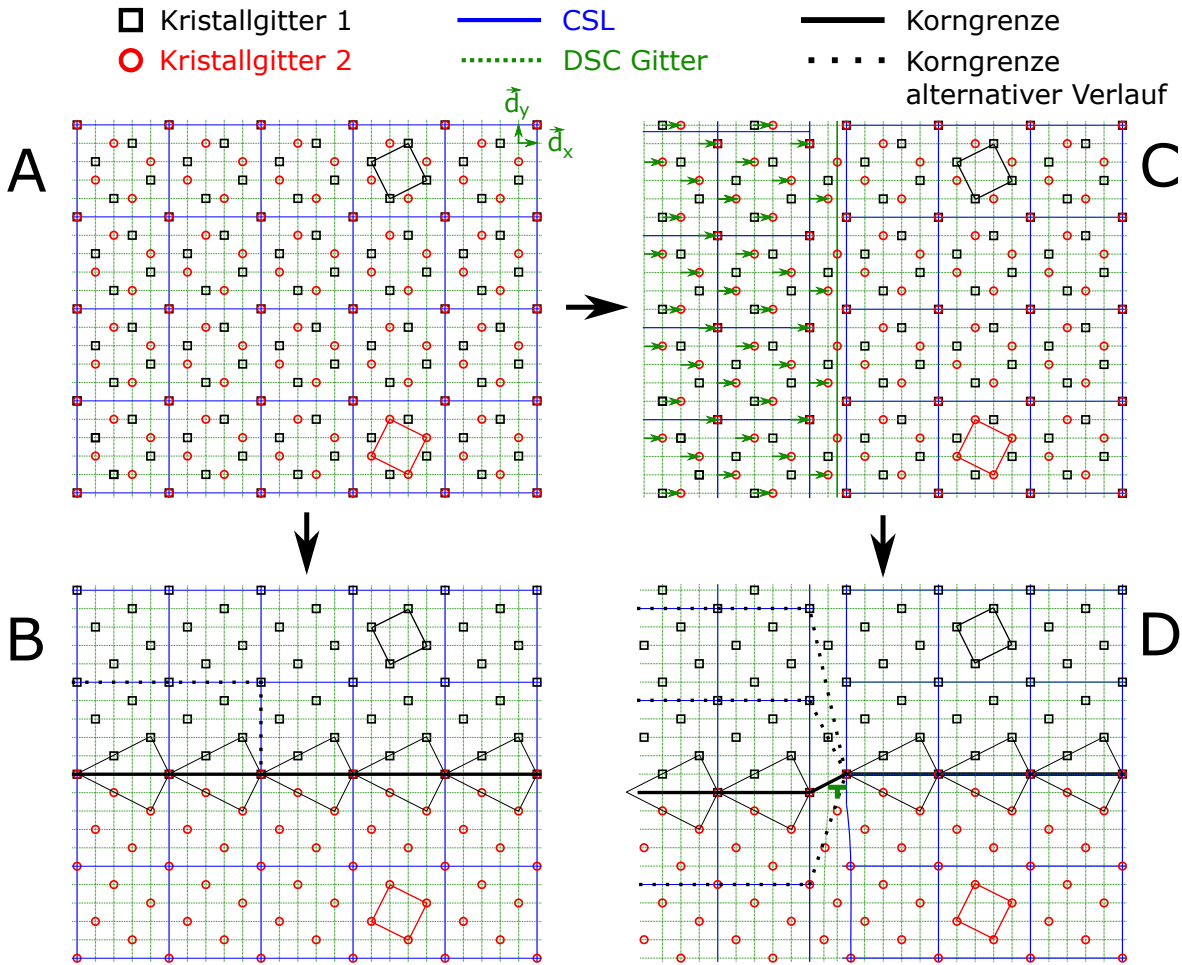


Abbildung 2.17: Illustration zu DSC- und CSL-Gittern, sowie zu Koinzidenzkorngrenzen. Darstellung in Anlehnung an [69] und [112].

Die Linien, an denen sich drei Korngrenzen treffen, werden als Tripellinien bezeichnet und die Punkte, an denen sich vier Korngrenzen treffen, als Quadrupelpunkte.

Wenn beide Gitter gerade so orientiert sind, dass sie ein CSL ausbilden, wird die Korngrenze durch die Koinzidenzpunkte zwischen ihnen als ΣX Koinzidenzkorngrenze bezeichnet, wobei X dem Σ Wert nach Gl. (2.112) entspricht (siehe Abb. 2.17 B für $\Sigma = 5$). Die Atome an den Koinzidenzpunkten stellen also eigentlich keine Störung der Kristallgitter dar. Allerdings ist die Periodizität normal zu Korngrenze gestört, sodass die Atome außerhalb der Korngrenze nicht auf Gitterplätzen des jeweils anderen Gitters sitzen, was zu einer Erhöhung der potentiellen, und damit Gibbs-Energie ΔG , des Polykristalls relativ zu der eines Einkristalls führt. Bezogen auf die Fläche der Korngrenze A erhält man so die Exzessenergie der Korngrenze $\gamma = \partial G / \partial A = \Delta G / A$ ($T, P, N = \text{konstant}$). Koinzidenzkorngrenzen entsprechen den lokalen Energieminima [113]. Die Gibbs Energie G im vorangegangenen Ausdruck bezieht sich auf die Gesamtenergie des Polykristalls, im Unterschied zu ΔG , wodurch nur die Exzessenergie der

Korngrenze beschrieben wird. Eine Abweichung in Lage oder Orientierung der Korngrenzen vom Koinzidenzfall führen in der Regel zu erhöhten Werten für γ .

Da an der Grenzfläche gerade beide Gitter überlappen, können hier und nur hier Verschiebungen um Gittervektoren des DSC-Gitters realisiert werden, die genau wie Verschiebungen im Kristallgitter durch Versetzungen erfolgen. Für diese sekundären Korngrenzenversetzungen, deren Burgers-Vektoren Gittervektoren des DSC Gitters sind (siehe Abb. 2.17 C und D), gelten alle oben getroffenen Aussagen zu Gitterversetzungen in analoger Weise [113]; also insbesondere auch, dass die elastische Energie der Versetzung proportional zu b^2 ist. Die Energie einer Korngrenzenversetzung ist also in der Regel geringer als die einer normalen Versetzung oder einer partiellen Versetzung.

Um die Gesamtenergie des Systems zu minimieren, ist es in der Regel günstig, eine Stufe in Richtung der Korngrenzennormalen am Ort der Versetzung einzubauen, sodass der Verlauf der Korngrenzen möglichst entlang von Koinzidenzpunkten verläuft (siehe Abb. 2.17 D). Diese Kombination aus Korngrenzenversetzung und Stufe mit Stufenhöhe h_j bildet den auf Korngrenzen beschränkte Liniendefekt, der Disconnection genannt wird [112] und durch Burgers-Vektor und Stufenhöhe (\vec{b}, h_j) charakterisiert ist. Hier sind prinzipiell auch Burgers-Vektoren der Länge null zulässig (siehe Abb. 2.17 B). Die möglichen Stufenhöhen und ihre Quantelung hängen von dem Burgers-Vektor der zugehörigen Versetzung ab [112], sie sind jedoch nicht eindeutig über den Burgers-Vektor bestimmt. Die Energie der Disconnection skaliert aber mit der Stufenhöhe, sodass in der Praxis nur kleine Stufenhöhen in der Größenordnung von DSC Gittervektoren relevant sein dürften [112]. Der Extremfall hiervon sind Disconnections mit Stufenhöhe null, die identisch zu reinen sekundären Korngrenzenversetzungen sind.

Mit hoher Wahrscheinlichkeit sind angrenzende Kristallite aber nicht so orientiert, dass sie ein gemeinsames CSL ausbilden. Dieser Fall kann durch das near CSL Modell behandelt werden [113]. Hier wählt man als Referenz die nächstliegende Orientierung beider Kristallite, die ein CSL bilden, und biegt sie durch eine elastische Verformung entlang der Korngrenze wieder in ihre ursprüngliche Lage zurück, wodurch entlang der Korngrenze ein langreichweitiges Spannungsfeld entsteht, welches eine entsprechende Erhöhung der potentiellen Energie der Kristalle bewirkt. Entlang der Grenze werden nun Versetzungen oder Disklinationen derart eingebaut, dass sie dieses Spannungsfeld mit ihrem eigenen überlagern und dadurch abschirmen, wodurch die Verzerrungsenergie im Kristall größtenteils wieder abgebaut wird. Die Gleichgewichtskonzentration von Korngrenzenversetzungen, welche die Gesamtenergie der Grenzfläche und der angrenzenden Kristalle minimiert, ist grundlegend von der Abweichung zur nächsten CSL Konfiguration abhängig und kann über die Frank-Bilby Gleichung bestimmt werden [113].

Kleinwinkelkorngrenzen, die kleine Misorientierungswinkel von maximal 15° besitzen [113], haben in den meisten Fällen als Referenz-CSL den Einkristall ($\Sigma = 1$), sodass ihr DSC-Gitter dem normalen Kristallgitter entspricht und die Korngrenzenversetzungen damit ununterscheidbar von normalen Gitterversetzungen entlang der Korngrenzen sind (vgl. Abb 2.18).

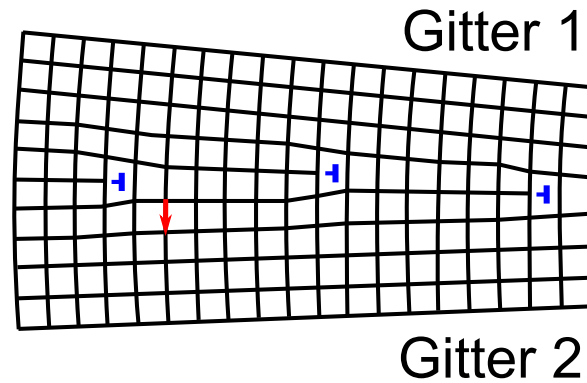


Abbildung 2.18: Illustration einer aus Gitterversetzungen aufgebauten Kleinwinkelkorngrenzen. Darstellung in Anlehnung an [69], entnommen aus [31].

Genau wie normale Gitterversetzungen mit partiellen Versetzungen interagieren können, ist auch eine Interaktion von sekundären Korngrenzenversetzungen, und damit auch Disconnections, mit den beiden vorher genannten Gitterversetzungen möglich. Das heißt, dass Korngrenzen prinzipiell in der Lage sind, Gitterversetzungen zu absorbieren und in Korngrenzenversetzungen umzuwandeln und umgekehrt [113]. Durch diesen Prozess können in der Korngrenze mehr oder weniger Korngrenzenversetzungen vorhanden sein, als im Gleichgewicht notwendig sind, wodurch die Abschirmung des langreichweitigen Spannungsfelds nicht mehr vollständig gegeben ist [113]. Diese zusätzlichen oder fehlenden Versetzungen, die durch den Austausch mit dem angrenzenden Kristall verursacht werden, werden als extrinsische Versetzungen bezeichnet; die Korngrenzenversetzungen, die im Gleichgewicht vorhanden sind, werden konsequenterweise intrinsische Versetzungen genannt. Allerdings entspricht eine Änderung der Orientierung der Korngrenze einer Änderung der Gleichgewichtskonzentration von Korngrenzenversetzungen, sodass sich die Korngrenze durch leichtes Verkippen dem neuen Versetzungsgehalt anpassen kann.

Erfolgt die Wechselwirkung von Gitterversetzungen und Korngrenze nur lokal beschränkt, ist eine lokale Verkipfung der Korngrenze möglich. Der verkippte Bereich wird vom unverkippten durch einen Liniendefekt abgegrenzt, der Disklination genannt wird. Dabei handelt es sich um den analogen Effekt zur Versetzung, der statt durch eine (Relativ-)Verschiebung durch eine (Relativ-)Rotation gebildet wird. Wie Versetzungen, so verursachen auch Disklinationen komplizierte dreidimensionale Spannungs- und Dehnungsfelder in ihrer Umgebung.

Bei einer lokal beschränkten Änderung des Misorientierungswinkels der Korngrenze existiert zu jedem Disklinationssegment ein entsprechend entgegengesetzt gerichtetes Segment, so dass

außerhalb der Verkipfung der ursprüngliche Misorientierungswinkel erhalten bleibt. In diesen Fällen liegen Disklinationsdipole vor, die in nanokristallinen Materialien auch durch Korngrenzgleiten oder Coupling (siehe Kapitel 2.6.3) in der Nähe von Tripellinien gebildet werden können [114, 115]. Bei Interaktionen mit Versetzungen wurde die Bildung von Disklinationsdipolen ausführlich in [116] untersucht.

Die tatsächliche Struktur von Korngrenzen ist durch die vom System angestrebte, lokale Minimierung von Exzessvolumen und Maximierung der Koordinationszahl im Detail jedoch noch viel komplizierter und oft nur durch Computersimulationen zugänglich [113]. Beispiele dafür sind die Relaxation der Positionen von Korngrenzenversetzungen, (lokale) Translationen entlang der Grenzflächen, unkorrelierte Verschiebungen einzelner Atome oder die Ausdehnung der Korngrenze normal zur Grenzfläche. Letzteres beschreibt den Befund, dass Großwinkelkorngrenzen im Gleichgewicht eine Ausdehnung normal zur Grenzfläche aufweisen, die vom mittleren Ebenenabstand der angrenzenden Kristallite abweicht und so eine lokale Absenkung der Dichte des Kristalls darstellen [113]; die Größe dieses Effektes ist abhängig von der Orientierung der beiden angrenzenden Kristallite. Das dadurch erzeugte, zusätzliche freie Volumen wird als Exzessvolumen bezeichnet und oft durch eine Exzesslänge entlang der Korngrenzennormalen charakterisiert, die der Aufweitung der Korngrenze entspricht. Diese Korngrenzaufweitung liegt in der Größenordnung einiger $1 \cdot 10^{-11}$ m [117] und wurde z.B. für eine nanokristalline Pd Probe (Herstellung Inert Gas Condensation) auf $2.3 \cdot 10^{-11}$ m [118] und für eine ultrafeinkörnige Ni Probe (HPT) auf $3.2 \cdot 10^{-11}$ m bis $3.5 \cdot 10^{-11}$ m bestimmt [117]. Speziell im Hinblick auf nanokristalline Materialien, sind noch zwei Besonderheiten zu beachten. Zum einen stellt der Einbau von Versetzungen in Korngrenzen und die damit verbundene Abschirmung des langreichweitigen Spannungsfeldes der Korngrenzen eine Energieminimierung des Gesamtsystems dar. Wenn die Ausdehnung der kristallinen Bereiche so klein ist, dass die Energie des Verzerrungsfeldes kleiner ist als die Energie, die durch die Versetzung in das System eingebracht wird, stellt der Einbau der Versetzung keine Absenkung der Gesamtenergie mehr dar; es existiert also eine kritische Dicke des Kristalls, ab der ein Einbau von Korngrenzenversetzung überhaupt erst günstig ist. Unterhalb davon bleibt das langreichweitige Spannungsfeld der Korngrenze bestehen [113]. Ein Kriterium für diese kritische Dicke ist selbst für ebene Korngrenzen nicht einfach herzuleiten [113], und wird für den komplizierteren Fall von annähernd ellipsoiden Berandungen, wie sie im Fall von nanokristallinen Materialien vorliegen, selbst in [113] komplett ausgelassen.

Der zweite Punkt ist der, dass viele Betrachtungen von Korngrenzen darauf beruhen, dass es sich um ebene Grenzen zwischen zwei halbbunendlichen Kristallen handelt, die ihre Energie minimieren können und sich damit im Gleichgewicht befinden. Speziell in den hier untersuchten nanokristallinen Materialien ist, aufgrund der dreidimensionalen gegenseitigen Einspannung und Fehlpassung der Kristallite untereinander, davon auszugehen, dass bei der Kompaktierung interne Spannungen entstehen und die Energieminimierung des Gesamtsystems zu anderen Konfigurationen der Korngrenzen führen wird. In Abgrenzung zu den zuvor

genannten, werden diese Korngrenzen als Nichtgleichgewichtskorngrenzen bezeichnet. Auch hier lassen sich a priori keine einfachen Aussagen zu langreichweitigen Spannungsfeldern oder Versetzungsgehalt der Korngrenzen mehr treffen.

In dieser Situation liefern Computersimulationen weitere Einsichten zu diesen komplexeren Fällen. So haben schon zuvor erwähnte Simulationen Verzerrungsfelder durch Korngrenzen in Pd Nanokristalliten nachgewiesen [92, 93, 94, 95, 96], die im Detail sehr komplex sind, sich aber in allen Fällen auf einen Abfall der mittleren Verzerrung von der Korngrenze in Richtung Kornmittelpunkt reduzieren ließen. In [92] wurde diese Verzerrung durch das Maß $\delta = \sqrt{1/3 (\varepsilon_I^2 + \varepsilon_{II}^2 + \varepsilon_{III}^2)}$ quantifiziert, in [93, 94, 95, 96] erfolgte darüber hinaus eine Unterteilung in Volumen- und Scherdehnung. Außerdem wurde in [92] gezeigt, dass das Ausmaß der Verzerrung und die Art des Abfalls abhängig von dem Durchmesser des Kristalliten sind. Streng genommen wurde aber in diesen Studien die Fehlpassung der Kristallite, wie sie in der Realität vorliegt, nicht vollumfänglich berücksichtigt, da die einzelnen Kristallite in den Simulationszellen formschlüssig erzeugt wurden. In realen Proben ist daher ein zusätzlich überlagertes, fehlpassungsabhängiges Spannungsfeld im Kristalliten zu erwarten.

Korngrenzen im Gleichgewicht mit ihren angrenzenden Kristalliten können thermodynamisch bezüglich γ ähnlich wie Gleichgewichtsphasen bezüglich G beschrieben werden. In Unterschied zu dreidimensionalen Phasen, die der Gibbs'schen Phasendefinition entsprechen [119], können Korngrenzen inhomogen sein, Gradienten in Struktur, Zusammensetzung und anderen Eigenschaften aufweisen und vor allem nicht ohne ihre angrenzenden Kristallite existieren [120]. Daher wurde für Korngrenzen der Begriff Complexion eingeführt [121], der eine Korngrenze in thermodynamischem Gleichgewicht mit ihren angrenzenden Kristalliten bezeichnet, die eine stabile, definierte Dicke aufweist.

Verschiedene Complexions können sich durch unterschiedliche Facettierung der Korngrenze, durch unterschiedliche Struktur und Dicke des Korngrenzenkernbereichs oder durch Dissoziation der Korngrenze voneinander unterscheiden. Im Fall von mehrkomponentigen Systemen kommen dazu noch verschiedene chemische oder strukturelle Ordnungen der Atomsorten im Kernbereich der Korngrenzen [120]. Die Stabilität einer Complexion hängt vom thermodynamischen Zustand des Systems bezüglich Temperatur, Druck bzw. Spannungszustand, chemischer Zusammensetzung und, speziell bei Korngrenzen, Gittermissoientierung und Korngrenzenorientierung genau in der gleichen Art ab, wie es bei herkömmliche Phasen der Fall ist; es ist also immer die Complexion stabil, die für diesen Zustand das niedrigste γ realisiert. Der Wechsel von einer Complexion zur anderen bei kontinuierlicher Änderung des Zustandes des Systems kann, genau wie bei Phasen, abrupt (Übergang 1. Ordnung) oder kontinuierlich (Übergang 2. Ordnung) erfolgen.

In diesem Sinne können die Nichtgleichgewichtskorngrenzen in nanokristallinen Materialien als eine Complexion in Anwesenheit von inhomogenen Spannungszuständen, bzw. der speziellen Gegebenheiten dieses Zustands, aufgefasst werden, die sich von vollständig relaxierten Gleichgewichtskorngrenzen im spannungsfreien Referenzfall strukturell und energetisch unterscheiden.

2.4.5 Poren

Poren sind abgeschlossene Volumen innerhalb des Polykristalls, die frei vom Material des Polykristalls sind. Sie werden von freien Oberflächen innerhalb des Materials berandet, die näherungsweise die doppelte Flächenenergie γ_S von Korngrenzen besitzen; im Fall von Pd beträgt sie 1.88 J/m^2 für $\{111\}$ Oberflächen und 1.90 J/m^2 für $\{100\}$ Oberflächen [122]. Eine mögliche Verminderung der Grenzflächenenergie durch eine Dehnung, sei es durch Abbau von Grenzfläche oder durch Absenkung von γ_S , erzeugt eine Grenzflächenspannung σ^S an der Oberfläche der Pore, die in Anlehnung an Gl. (2.42)

$$\begin{aligned}\sigma_{ij}^S &= \frac{1}{V} \frac{d(\gamma_S A)}{d\varepsilon_{ij}} \\ &= \frac{1}{V} \left(\frac{A \partial \gamma_S}{\partial \varepsilon_{ij}} + \frac{\gamma_S \partial A}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)\end{aligned}\quad (2.113)$$

entspricht. Der erste Term beschreibt die Grenzflächenspannung in Festkörpern bei konstantem Flächeninhalt der Grenzflächen [123, 124] und der zweite ist identisch zu dem Ansatz, der für Flüssigkeiten auf die Young-Laplace Gleichung führt. Da es sich bei der Oberfläche der Pore um eine mathematische Fläche handelt, können Spannungs- und Dehnungstensor auf zweidimensionale Oberflächentensoren reduziert werden, die dafür aber im krummlinigen Koordinatensystem der Oberfläche definiert sind [123, 124]; hier wird darauf verzichtet. Zwischen Grenzflächenspannung σ^S und angrenzenden Kristalliten herrscht ein mechanisches Gleichgewicht, sodass sich in diesen Kristalliten ein entsprechender Dehnungszustand einstellen muss, der die Wirkung der Oberflächenspannung kompensiert. Im Mittel bildet sich eine solche Dehnung aus, dass die Pore zur Minderung der Grenzfläche möglichst komprimiert wird, wodurch die angrenzenden Kristallite in Richtung der Pore expandiert werden. Dies ist ein Spannungs-/Dehnungszustand, der aufgrund der elastischen Anisotropie der Kristallite und der Abhängigkeit von γ_S von der Orientierung und Dehnung des angrenzenden Kristalls sehr komplex sein kann. Trotzdem muss auch hier der Beitrag des zweiten Terms in Gl. (2.113) zur Spannung, wie in der Young-Laplace Gleichung, für eine kugelförmige Pore mit Radius r näherungsweise wie $1/r$ skalieren.

Im Fall von sehr kleinen Poren, mit Ausdehnungen von wenigen Atomdurchmessern, muss darüber hinaus ein Übergang von freier Oberfläche zu inneren Grenzflächen mit entsprechender Absenkung von $\gamma_S \rightarrow \gamma_{GB}$ stattfinden. Aus Gl. (2.113) folgt dann unmittelbar, dass für kleine r der Spannungsanstieg noch stärker als $1/r$ sein muss. Für sehr kleine Poren ist daher zu erwarten, dass die Spannung höher ist, als die für plastische Verformung notwendige Grenzspannung, sodass diese kleinsten Poren durch plastische Verformung abgebaut werden. In nanokristallinen Metallen sind nach der Herstellung in der Regel bei allen Herstellungsmethoden Poren enthalten. Laut Literatur teilweise auch dann, wenn die Proben über Dichtemessung als 100% dicht identifiziert wurden [6, 16, 125, 126, 127, 14, 128, 129, 130]; in letzterem Fall wird jedoch von dem Spezialfall sehr kleiner Nanoporen mit Ausdehnungen von unter

2 nm berichtet, die äquivalent zu einer Ansammlung von einigen zehn Gitterleerstellen sind [14, 129]. An dieser Stelle muss jedoch kritisch angemerkt werden, dass eine exakte Trennung zwischen Nanoporesität und Exzessvolumen in/an Korngrenzen in der Regel an der mangelnden Trennschärfe gängiger Messmethoden (z.B. Dilatometrie, Positronen-Annihilation) scheitert. Im Grenzfall ist es abhängig von der Interpretation des Autors und dem verwendeten Modell, ob das freie Volumen als kleinste Nanoporen oder Exzessvolumen in Korngrenzen identifiziert wird. Diese Beurteilung kann auch unter Berücksichtigung der Eigenheiten des Herstellungsprozesses (SPD, IGC, ED) unterschiedlich erfolgen.

Computersimulationen an nanokristallinem Pd haben jedoch gezeigt, dass kleinste Poren (≈ 1 nm) vor allem im Bereich der Korngrenzen instabil sind und von diesen bereits innerhalb von simulationstypisch sehr kurzen Zeiten absorbiert werden. Größere Poren ($\gtrsim 3$ nm) in Korngrenznähe schrumpfen nach ihrer Erzeugung signifikant, indem sie zusätzliches freies Volumen in die Korngrenzen einbringen [128]. Außerdem ergaben SANS-Messungen an nanokristallinem Pd, dass die Porengröße etwa der Korngröße entspricht und einer ähnlichen Verteilung folgt [126].

Sowohl im Experiment [126] als auch in der Simulation [128] hat die Porosität P nahezu keinen Einfluss auf die makroskopische Poissonzahl, führt jedoch zu einer Absenkung des E-Moduls gegenüber dem des porenfreien Materials E_0 , die über die empirische Beziehung aus [131]

$$E = E_0 \exp(-\beta P) \quad (2.114)$$

mit einem Fitparameter β von 2.8 (Simulation) bzw. 2.4 (Experiment) beschrieben wurde. Eine elementarere, kontinuumsmechanische Behandlung des Problems als isotrop elastische Matrix¹⁸ mit einem geringen Volumenanteil von sphärischen Poren ergibt für den E-Modul in Reuss- bzw. Voigt-Näherung die Ausdrücke [132]

$$E = E_0(1 - 3P) \quad (\text{Reuss}) \quad (2.115)$$

$$E = E_0 \frac{1}{(1 + 3P)} \quad (\text{Voigt}), \quad (2.116)$$

die zusammen mit den Ergebnissen aus Gl. (2.114) in Abb. 2.19 gezeigt sind. Die Reuss-Näherung ist in dem dargestellten Porositätsbereich außerdem praktisch identisch zur selbstkonsistenten Rechnung aus [132].

Darüber hinaus wird in der Simulation eine lineare Abnahme der Fließspannung mit der Porosität festgestellt, die auf einen erleichterten Ablauf von Korngrenzanpassungsprozessen zurückgeführt wird [128].

¹⁸Eine Annahme, die im statistischen Sinne für den Polykristall erfüllt ist [58].

Im Fall von nanokristallinem PdAu kann der Volumenanteil der Poren im Material auf ca. $P \approx 3\%$ abgeschätzt werden [6, 31], sodass allein aufgrund dieses Effektes eine Absenkung des E-Moduls auf unter 120 GPa zu erwarten ist und in der Gesamtbetrachtung nicht vernachlässigt werden darf.

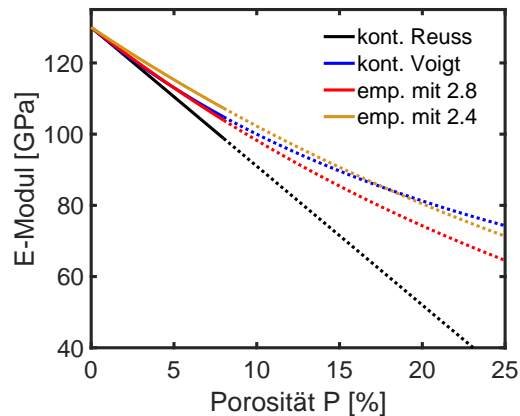


Abbildung 2.19: E-Module in Abhängigkeit der Porosität für $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ nach verschiedenen Modellen. Im relevanten Porositätsbereich für die in dieser Arbeit untersuchten Proben sind die Kurven mit durchgezogenen Linien gezeichnet.

2.5 Röntgenbeugung

Prinzipiell wird bei Röntgenbeugungsmethoden die Intensität oder Energie von Röntgenstrahlen, die an dem zu untersuchenden Material gebeugt wurden, mit einem Detektor in Abhängigkeit vom Beugungswinkel aufgenommen. Ein eindimensionales Beispiel für ein solches Diffraktogramm ist in Abb. 2.20 gezeigt. Die winkelabhängige Intensität bzw. Energie der gebeugten Strahlung ist ein Abbild der beugenden Struktur und eignet sich dadurch zur Charakterisierung derselben. Nachfolgend soll nun der Einfluss von perfektem Gitter, Gitterdefekten, Dehnung und Phononen auf das Beugungsbild beschrieben werden, um damit die Grundlage für die Methode „Whole Powder Pattern Modeling“ (WPPM) [33] zu legen. Bei dieser Methode wird, von physikalischen Modellen ausgehend, ein theoretisches Diffraktogramm errechnet und durch Variation der zugrundeliegenden, physikalischen Parameter das gemessene Diffraktogramm damit angepasst. Dadurch wird ein Rückschluss auf die tatsächlichen Parameter, welche die Probe beschreiben, möglich. Sowohl für die Implementierung dieser Methode als auch für ein Verständnis ihrer Grenzen ist eine detaillierte Auseinandersetzung mit der Streutheorie unumgänglich. Insbesondere soll auf den kommenden Seiten der immanent modulare Aufbau der theoretischen Beschreibung von messbarer

Intensität bzw. Energie dargestellt werden, der genau so auch in der WPPM-Anpassung implementiert wurde. Des Weiteren sollen die notwendigen Randbedingungen und Grenzen der Theorie herausgearbeitet werden. Alle Ausführungen zur Streutheorie orientieren sich, soweit nicht anders angegeben, an dem umfassenden Buch von Warren [62].

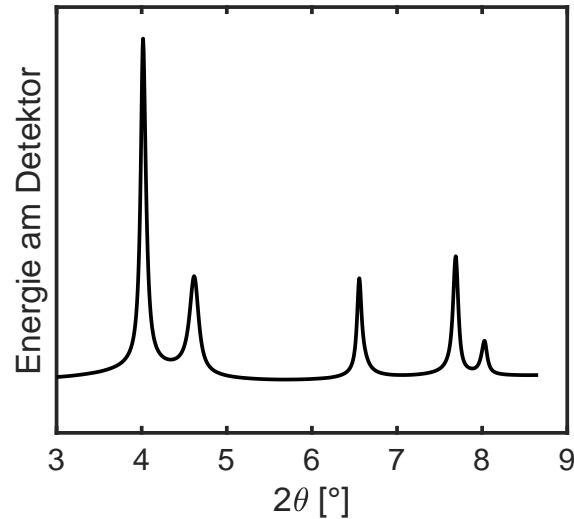


Abbildung 2.20: Beispiel für ein Diffraktogramm von nanokristallinem PdAu.

2.5.1 Röntgenstreuung an einem Elektron

Trifft ein Röntgenstrahl auf ein freies Elektron, so wird dieses durch die Coulombkraft von der E-Feldkomponente des Strahls periodisch beschleunigt, wodurch wiederum Röntgenstrahlung ausgesendet wird. Fällt ein Strahl mit Intensität $I_0 = \langle E_0^2 \rangle c / 8\pi$ in x-Richtung auf ein Elektron mit Polarisierung in y-Richtung (siehe Abb. 2.21a), so ist an einem Beobachtungspunkt P in der x-z-Ebene senkrecht zur Polarisationsrichtung in Entfernung R vom Elektron die Intensität der gestreuten Strahlung

$$I_{xz} = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2}. \quad (2.117)$$

Hier ist e die Elementarladung des Elektrons, m die Elektronenmasse und c die Vakuumlichtgeschwindigkeit. In der x-y-Ebene, also der Ebene welche die Polarisationsrichtung enthält, ergibt sich die bekannte Charakteristik eines Dipols mit

$$I_{xy} = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \cos^2(2\theta), \quad (2.118)$$

wobei 2θ den Winkel zwischen einfallendem Strahl und gestreutem Strahl bezeichnet. Für unpolarisierte Röntgenstrahlung, die alle Polarisationsrichtungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit enthält, ergibt sich der bekannte Zusammenhang

$$I = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \underbrace{\left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \right)}_{\text{Polarisationsfaktor}}, \quad (2.119)$$

in dem der letzte Term als Polarisationsfaktor bezeichnet wird. Das heißt, dass bereits die Streuung an einem einzelnen Elektron eine deutliche Winkelabhängigkeit aufweist. Die Intensität der gestreuten Strahlung eines einzelnen Elektrons wird in der Literatur gelegentlich als Einheit für die Intensität von Röntgenstrahlung verwendet und als Elektroneneinheit (engl. electron unit) I_e bezeichnet.

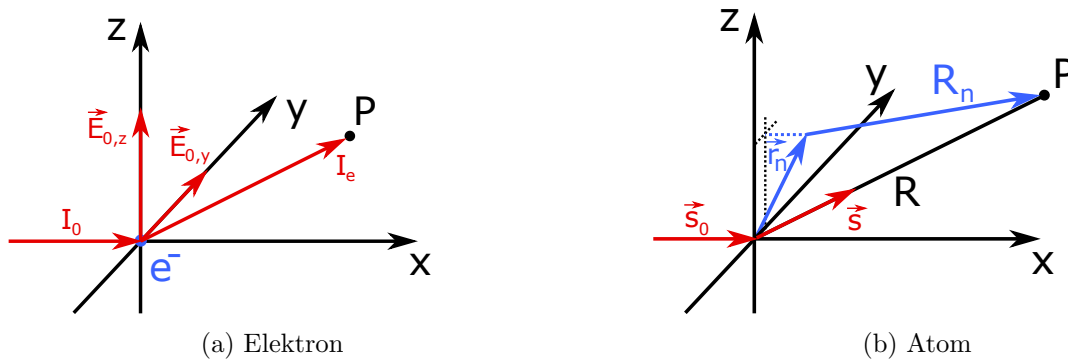


Abbildung 2.21: Skizze zur Streuung von Röntgenstrahlen an einem Elektron (a), bzw. einem Atom (b). Details siehe Text.

2.5.2 Röntgenstreuung an einem Atom

Die Interaktion von Röntgenstrahlung mit Atomen ist im Wesentlichen eine Interaktion der Röntgenstrahlung mit den Hüllenelektronen, sodass sich am Beobachtungspunkt P die Beiträge aller Hüllenelektronen überlagern. Fällt ein ebener Röntgenstrahl auf ein Atom im Ursprung des Koordinatensystems, so ergibt sich die gestreute E-Feldstärke E am Punkt P , vorerst ohne Berücksichtigung von Polarisierungseffekten, mit

$$E = E_0 \frac{e^2}{m c^2} \sum_n \frac{1}{R_n} \exp \left(i 2 \pi \left[\nu t - \frac{\vec{s}_0 \vec{r}_n + R_n}{\lambda} \right] \right). \quad (2.120)$$

Die Summe erstreckt sich hier über alle n Elektronen in der Atomhülle an den Orten \vec{r}_n , \vec{s}_0 ist der normierte Wellenvektor des einfallenden Strahls, ν und λ sind die Frequenz und Wellenlänge der eingestrahlteten Röntgenstrahlung, t ist die Zeit und R_n der Abstand von Elektron n zum Beobachtungspunkt (siehe Abb. 2.21b). Der Anteil $\vec{r}_n \vec{s}_0$ ist damit die Länge

der Verschiebung des n -ten Elektrons relativ zum Ursprung (Kern) in Strahlrichtung und $\vec{r}_n \vec{s}_0 + R_n$ damit die Weglänge des gestreuten Strahls in Bezug auf die ebene Wellenfront durch den Ursprung.

Da in der Regel $|\vec{r}_n| \ll R$ und $R_n \approx R$ gilt, wobei R der Abstand vom Ursprung zum Beobachtungspunkt ist, kann man den Faktor $1/R_n$ mit $1/R$ nähern und im Exponenten R_n durch $R - \vec{s} \vec{r}_n$ ersetzen. Hier ist \vec{s} der normierte Wellenvektor des gestreuten Strahls und man erhält damit aus Gl. (2.120)

$$E = E_0 \frac{e^2}{mc^2 R} \exp\left(i2\pi \left[\nu t - \frac{R}{\lambda}\right]\right) \sum_n \exp(i2\pi \vec{S} \vec{r}_n), \quad (2.121)$$

wobei hier $(\vec{s}_0 - \vec{s})$ durch den Streuvektor $\vec{S} = (\vec{s}_0 - \vec{s})/\lambda$ ersetzt wurde. Da die Hüllenelektronen nicht an einem festen Ort sind, sondern in Orbitalen mit gewissen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten verteilt sind, wird die Summe in Gl. (2.121) zu einem Integral über die normierte Elektronendichte $\rho_e(\vec{r})$ um den Atomkern, womit gilt

$$E = E_0 \underbrace{\frac{e^2}{mc^2 R} \exp\left(i2\pi \left[\nu t - \frac{R}{\lambda}\right]\right)}_{\text{Streuung von einzelmem } e^-} \underbrace{\int \exp(i2\pi \vec{S} \vec{r}_n) \rho_e(\vec{r}) d\vec{r}^3}_{f_e}. \quad (2.122)$$

Die Terme vor dem Integral in Gl. (2.122) sind identisch zur Streuung an einem freien Elektron am Ort des Atoms (abgesehen von Polarisierungseffekten). Das Integral selbst in Gl. (2.122) ist der Atomformfaktor f_e , der das Verhältnis der Amplitude der vom Atom gestreuten Strahlung zur Amplitude der von einem einzelnen Elektron gestreuten Strahlung angibt. Das gesamte atomspezifische Streuverhalten ist damit in f_e enthalten. Formal entspricht f_e genau der Fouriertransformation der Elektronendichte $\rho_e(\vec{r})$ vom Ortsraum in den Wellenvektorraum, der die Wellenvektoren \vec{S} enthält. Der Betrag (die Länge) von \vec{S} ist ein Maß für den Streuwinkel 2θ , der den Winkel der Abweichung der gestreuten Strahlung von der einfallenden Strahlung darstellt, und es gilt

$$|\vec{S}| = \frac{2 \sin(\theta)}{\lambda}. \quad (2.123)$$

Näherungsweise gilt $f_e \approx Z$, wobei Z die Ordnungszahl des Atoms ist. Eine genauere Berechnung, die auch die 2θ -Abhängigkeit, die Orbitalstruktur des jeweiligen Atoms, sowie die Abhängigkeit von λ berücksichtigt, ist in [133] in der parametrisierten Form

$$f_e = c + \sum_{i=1}^4 a_i \exp\left(-b_i \frac{\sin(\theta)}{\lambda}\right) \quad (2.124)$$

angegeben. Die Parameter für Palladium und Gold aus [133] sind in Tabelle 2.2 gelistet und die daraus berechneten Atomformfaktoren in Abb. 2.22 für den in dieser Arbeit relevanten Streuwinkelbereich für die Wellenlänge aus dem Experiment $\lambda = 15.814$ pm gezeigt. Zuzüglich

Tabelle 2.2: Parameter zur Berechnung des Atomformfaktors f_e für Palladium und Gold nach Gl. (2.124) aus [133].

Element	i	a	b	c
Pd	1	19.3319	0.698655	5.26593
	2	15.5017	7.98929	
	3	5.29537	25.2052	
	4	0.605844	76.8986	
Au	1	16.8819	0.4611	12.0658
	2	18.5913	8.6216	
	3	25.5582	1.4826	
	4	5.86	36.3956	

des oben behandelten Polarisationsfaktors ist damit das gesamte Streuverhalten eines Atoms beschrieben.

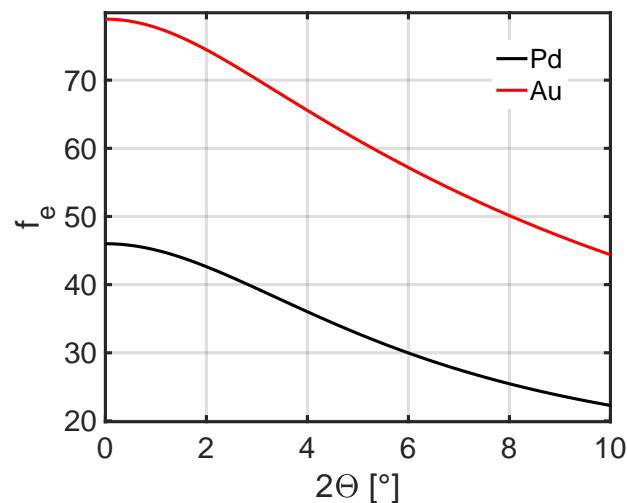


Abbildung 2.22: Atomformfaktoren für Pd und Au für Röntgenstrahlen mit einer Wellenlänge von $\lambda = 15.814$ pm.

2.5.3 Röntgenstreuung an einem Kristall

So wie zuvor bei der Streuung am Atom das E-Feld am Beobachtungspunkt aus der Überlagerung der E-Felder der an allen Elektronen gestreuten Strahlung hervorgeht, so kann für die Streuung am Kristall das E-Feld am Beobachtungspunkt aus der Überlagerung der Beiträge aller Atome im Kristall bestimmt werden. Es gelten die selben Näherungen wie zuvor mit dem Zusatz, dass das streuende Kristallvolumen klein gegenüber R ist. Dadurch kann der gestreute Strahl als ebene Welle angesehen werden. Die Koordinaten der Atome im Kristall

lassen sich, wie in Gl. (2.3), durch den Ortsvektor \vec{R} angeben (nicht zu verwechseln mit dem Abstand zum Beobachtungspunkt R). Die Gleichung wird hier in kompakterer Form wiederholt, wobei der Ortsvektor der 4 Atome innerhalb der kubischen Einheitszelle durch \vec{x}_m bezeichnet wird¹⁹.

$$\vec{R} = (n_1\vec{A}_1 + n_2\vec{A}_2 + n_3\vec{A}_3) + \vec{x}_m \quad (2.125)$$

Damit ergibt sich für das E-Feld für eine einatomige Basis analog zu oben,

$$E = \underbrace{E_0 \frac{e^2}{mc^2 R} \exp\left(i2\pi \left[\nu t - \frac{R}{\lambda}\right]\right)}_{\text{Streuung von einzelner } e^-} f_e \underbrace{\sum_{n,m} \exp\left(i2\pi \left[\vec{S} \cdot (n_1\vec{A}_1 + n_2\vec{A}_2 + n_3\vec{A}_3 + \vec{x}_m)\right]\right)}_{\text{Beitrag Kristall}}, \quad (2.126)$$

wobei die Summe über alle Atome im streuenden Volumen ausgeführt werden muss. Für den Fall von mehratomigen Basen muss f_e passend für das jeweilige Basisatom m gewählt werden (f_e^m). Besteht der Kristall aus N_1 , N_2 und N_3 Einheitszellen in den Richtungen von \vec{A}_1 , \vec{A}_2 und \vec{A}_3 , so lässt sich Gl. (2.126) faktorisieren zu

$$E = \underbrace{E_0 \frac{e^2}{mc^2 R} \exp\left(i2\pi \left[\nu t - \frac{R}{\lambda}\right]\right)}_{\text{Streuung von einzelner } e^-} \underbrace{\sum_m f_e^m \exp\left(i2\pi \vec{S} \cdot \vec{x}_m\right)}_{\text{Beitrag Einheitszelle}} \underbrace{\sum_{n_1=1}^{N_1} \exp\left(i2\pi n_1 \vec{S} \cdot \vec{A}_1\right)}_{\text{Beitrag } \vec{A}_1 \text{ Richtung}} \underbrace{\sum_{n_2=1}^{N_2} \exp\left(i2\pi n_2 \vec{S} \cdot \vec{A}_2\right)}_{\text{Beitrag } \vec{A}_2 \text{ Richtung}} \underbrace{\sum_{n_3=1}^{N_3} \exp\left(i2\pi n_3 \vec{S} \cdot \vec{A}_3\right)}_{\text{Beitrag } \vec{A}_3 \text{ Richtung}}. \quad (2.127)$$

Der Beitrag der Einheitszelle in Gl. (2.127) wird als Strukturfaktor F bezeichnet und beschreibt das Streuverhalten einer Einheitszelle in Relation zum Streuverhalten eines einzelnen Elektrons; F stellt damit eine Erweiterung von f_e dar. Die Beiträge in die verschiedenen Richtungen in Gl. (2.127) haben die Form einer geometrischen Reihe, sodass für die Partialsummen von 1 bis N die geschlossene Form

$$\sum_{n=1}^N \exp\left(i2\pi n \vec{S} \cdot \vec{A}\right) = \frac{\exp\left(i2\pi N \vec{S} \cdot \vec{A}\right) - 1}{\exp\left(i2\pi \vec{S} \cdot \vec{A}\right) - 1} \quad (2.128)$$

¹⁹Hier wird direkt der Fall von fcc Gittern behandelt.

existiert. Die Intensität ergibt sich aus E mit $I = \langle E^2 \rangle c / 8\pi$, wobei in der hier verwendeten, komplexen Darstellung E^2 zu EE^* wird. Für die geschlossene Darstellung aus Gl. (2.128) führt das zu

$$\frac{\exp(i2\pi N \vec{S} \vec{A}) - 1}{\exp(i2\pi \vec{S} \vec{A}) - 1} \frac{\exp(-i2\pi N \vec{S} \vec{A}) - 1}{\exp(-i2\pi \vec{S} \vec{A}) - 1} = \frac{\sin^2(\pi N \vec{S} \vec{A})}{\sin^2(\pi \vec{S} \vec{A})}. \quad (2.129)$$

Zusammen mit der Intensität eines Elektrons I_e aus Abschnitt 2.5.1 und der Abkürzung für den Strukturfaktor $F^2 = FF^*$ ergibt sich dann die Intensität aus Gl. (2.127 - 2.129) zu

$$I = I_e F^2 \frac{\sin^2(\pi N_1 \vec{S} \vec{A}_1)}{\sin^2(\pi \vec{S} \vec{A}_1)} \frac{\sin^2(\pi N_2 \vec{S} \vec{A}_2)}{\sin^2(\pi \vec{S} \vec{A}_2)} \frac{\sin^2(\pi N_3 \vec{S} \vec{A}_3)}{\sin^2(\pi \vec{S} \vec{A}_3)}. \quad (2.130)$$

Die $\frac{\sin^2(\pi N x)}{\sin^2(\pi x)}$ Terme in Gl. (2.130) haben ein Maximum für $x \in \mathbb{Z}^*$ und sind für große N ansonsten nur in unmittelbarer Nähe zu den Maxima von null verschieden. Für ein Intensitätsmaximum müssen laut Gl. (2.130) daher die drei Lauebedingungen

$$\vec{S} \vec{A}_1 = h \quad (2.131a)$$

$$\vec{S} \vec{A}_2 = k \quad (2.131b)$$

$$\vec{S} \vec{A}_3 = l \quad (2.131c)$$

mit $h, k, l \in \mathbb{Z}^*$ gleichzeitig erfüllt sein. Das ist gemäß Gl. (2.6 und 2.10) immer dann der Fall, wenn

$$2\pi \vec{S} = \vec{G}_{hkl} \quad (2.132)$$

gilt, wobei \vec{G}_{hkl} ein reziproker Gittervektor ist, wie er in Gl. (2.10) definiert wurde. Die h, k, l in Gl. (2.131a - 2.131c) sind damit identisch zu den Miller'schen Indizes.

Die Sinnhaftigkeit dieser Wahl zeigt sich am Strukturfaktor, der prinzipiell für alle Streuvektoren definiert ist, also auch solche, die Gl. (2.132) nicht erfüllen. Letztere sind aber irrelevant, wie sich gleich zeigen wird. Allgemein ergibt sich aus Gl. (2.127) der Befund, dass $F = 4f_e$ für alle h, k, l gerade oder ungerade und $F = 0$ für gemischte h, k, l ist. Null wird hier als gerade Zahl gezählt. Damit existiert z.B. das Maximum zu $hkl = 200$, nicht aber für $hkl = 100$. Dieser zunächst etwas willkürlich wirkende Befund spiegelt aber nur die Eigenschaft des (reziproken) Gitters wieder, die zuvor schon im Zusammenhang mit Gl. (2.17) diskutiert wurde: Die $\{100\}$ -Ebenen stellen keine korrekte Beschreibung der Periodizität des Gitters dar. Folglich existieren die entsprechenden Gitterpunkte im reziproken Gitter auch nicht, wenn es systematisch sauber (vgl. Gl. (2.17)) definiert wurde, sodass Gl. (2.132) alleine schon vollkommen ausreicht um das Auftreten von Intensitätsmaxima zu beschreiben: Zu jedem Punkt im reziproken Gitter existiert dann auch ein Maximum im Streubild. Der Strukturfaktor ist dabei immer $4f_e$, was der Tatsache Rechnung trägt, dass in Gl. (2.127)

und (2.130) immer über Einheitszellen summiert wird, die vier Atome enthalten. Die h, k, l gerade oder ungerade Regel ist damit überflüssig.

Durch die Bestimmung der Streuvektoren der Maxima lässt sich also der entsprechende reziproke Gittervektor rekonstruieren, wodurch dann im fcc Gitter wegen Gl. (2.18) auch die zugehörigen Ebenenabstände bekannt sind. Dabei steht der Streuvektor, genau wie \vec{G}_{hkl} , immer senkrecht auf den an der Streuung beteiligten Ebenen im Kristall.

Bisher bezog sich die Betrachtung auf einen statischen Kristall, bei dem die Atome fest an ihren Gitterplätzen ruhen. Wie schon im Kapitel 2.3 zu den Phononen beschrieben, führen die Atome aber Schwingungen um ihre Ruhelagen aus, deren Amplitude für die Röntgenstreuung durchaus relevant ist. Der Ortsvektor eines Atoms aus Gl. (2.125) muss daher um den zeitabhängigen Verschiebungsvektor $\vec{u}_m(t)$ erweitert werden, sodass der vollständige Ortsvektor \vec{R}'_m beschrieben wird durch

$$\vec{R}'_m(t) = \vec{R}_m + \vec{u}_m(t). \quad (2.133)$$

Hier wurde auf die getrennte Adressierung der Atome nach Einheitszelle und Position in derselben (n_1, n_2, n_3, m) verzichtet und stattdessen eine einfachere und allgemeinere Variante der Durchnummerierung aller Atome mit m gewählt. Der zeitunabhängige Vektor \vec{R}_m hat genau die selbe Bedeutung wie der in Gl. (2.125). Die Ableitung der Intensität des Kristalls erfolgt damit genau wie oben und man erhält für die Intensität

$$I = I_e \underbrace{\sum_m \sum_{m'} f_e^m f_e^{m'} \exp(i2\pi \vec{S} [\vec{R}_m - \vec{R}_{m'}])}_{\text{statisch}} \underbrace{\left\langle \exp(i2\pi \vec{S} [\vec{u}_m(t) - \vec{u}_{m'}(t)]) \right\rangle}_{\text{thermische Vibration}}. \quad (2.134)$$

Die spitzen Klammern um den Term, der die thermischen Vibrationen berücksichtigt, bezeichnen den zeitlichen Mittelwert. Für gemessene Intensitäten ist nur dieser relevant. Auf die Streuung wirken sich nur die Verschiebungen in Richtung des Streuvektors aus (vgl. Gl. (2.134)), sodass $\vec{S} [\vec{u}_m(t) - \vec{u}_{m'}(t)]$ durch $(u_{Sm}(t) - u_{Sm'}(t))/\lambda$ ersetzt werden kann, wobei u_{Sm} die skalare Verschiebungskomponente von \vec{u}_m in Richtung des Streuvektors beschreibt. Damit wird der zeitliche Mittelwert in Gl. (2.134) für kleine Auslenkungen oder für Gaußverteilte Auslenkungen zu

$$\begin{aligned} \left\langle \exp(i2\pi \vec{S} [\vec{u}_m(t) - \vec{u}_{m'}(t)]) \right\rangle &= \exp\left(-2\pi^2 |\vec{S}|^2 \langle (u_{Sm} - u_{Sm'})^2 \rangle\right) \\ &= \exp\left(-2\pi^2 |\vec{S}|^2 \langle u_{Sm}^2 \rangle\right) \exp\left(-2\pi^2 |\vec{S}|^2 \langle u_{Sm'}^2 \rangle\right) \exp\left(4\pi^2 |\vec{S}|^2 \langle u_{Sm} u_{Sm'} \rangle\right) \\ &= e^{(-M_m)} e^{(-M_{m'})} \left[1 + \exp\left(4\pi^2 |\vec{S}|^2 \langle u_{Sm} u_{Sm'} \rangle\right) - 1\right]. \end{aligned} \quad (2.135)$$

Im letzten Schritt wurden die Argumente der vorderen Exponentialfunktionen durch $-M$ abgekürzt. Außerdem wurde im letzten Term $0 = +1 - 1$ addiert; der Grund dafür wird

im nächsten Schritt offensichtlich. Für die Intensität ergibt sich dann durch Einsetzen von Gl. (2.135) in Gl. (2.134)

$$\begin{aligned}
 I = & I_e \sum_m \sum_{m'} f_e^m f_e^{m'} e^{(-M_m)} e^{(-M_{m'})} \exp(i2\pi\vec{S}[\vec{R}_m - \vec{R}_{m'}]) \\
 & + I_e \sum_m \sum_{m'} f_e^m f_e^{m'} e^{(-M_m)} e^{(-M_{m'})} \exp(i2\pi\vec{S}[\vec{R}_m - \vec{R}_{m'}]) \left\{ \exp\left(4\pi^2|\vec{S}|^2 \langle u_{Sm} u_{Sm'} \rangle\right) - 1 \right\}.
 \end{aligned} \tag{2.136}$$

Der Term in der zweiten Zeile von Gl. (2.136) ist vernachlässigbar für große Atomabstände, also große $|\vec{R}_m - \vec{R}_{m'}|$, da u_{Sm} und $u_{Sm'}$ mit zunehmendem Abstand zunehmend unkorrelierter werden, sodass $\langle u_{Sm} u_{Sm'} \rangle$ gegen null geht. Im Phononenbild wird das durch die abnehmende Häufigkeit von Phononen mit großer Wellenlänge bzw. kurzem Wellenvektor repräsentiert (vgl. Abb. (2.10)). Große Abstände $|\vec{R}_m - \vec{R}_{m'}|$ entsprechen in der vorherigen Herleitung zur Intensität einer großen Anzahl von Einheitszellen N in Richtung des Streuvektors, was die Ursache für die scharfen Maxima im Streubild ist. Das heißt wiederum, dass für die Intensität der Maxima der Summand in der zweiten Zeile von Gl. (2.136) von untergeordneter Bedeutung ist und daher zunächst vernachlässigt werden kann. Tatsächlich beschreibt dieser Term die thermodiffuse Streuung, auf die später noch eingegangen wird.

Der für die Maxima ausschlaggebende Term in der ersten Zeile von Gl. (2.136) ist im Grunde identisch zu den Termen aus der statischen Herleitung, enthält aber zusätzlich die beiden $e^{(-M_m)}$ Faktoren. Da es für einatomige Systeme prinzipiell keinen Unterschied zwischen $\langle u_{Sm} \rangle$ und $\langle u_{Sm'} \rangle$ gibt, können die Exponentialterme zusammengefasst und mit den Atomformfaktoren vor die Summe gezogen werden. Damit erhält man dann analog zu Gl. (2.130)

$$I = I_e F^2 e^{(-2M)} \frac{\sin^2(\pi N_1 \vec{S} \vec{A}_1)}{\sin^2(\pi \vec{S} \vec{A}_1)} \frac{\sin^2(\pi N_2 \vec{S} \vec{A}_2)}{\sin^2(\pi \vec{S} \vec{A}_2)} \frac{\sin^2(\pi N_3 \vec{S} \vec{A}_3)}{\sin^2(\pi \vec{S} \vec{A}_3)}. \tag{2.137}$$

Der Faktor $e^{(-2M)}$ wird Debye-Temperaturfaktor oder Debye-Waller-Faktor genannt, der die Abnahme der Intensität in Folge der thermischen Bewegung der Atome angibt (siehe Abb. 2.23) und ausgeschrieben lautet:

$$e^{(-2M)} = \exp\left(-4\pi^2|\vec{S}|^2 \langle u_S^2 \rangle\right) = \exp\left(-16\pi^2 \langle u_S^2 \rangle \frac{\sin^2(\theta)}{\lambda^2}\right). \tag{2.138}$$

Alternativ kann $e^{(-2M)}$ auch über die Debye-Temperatur Θ_M ausgedrückt werden mit

$$e^{(-2M)} = \frac{12h^2T}{mk_B\Theta_M^2} \left(1 + \frac{\Theta_M^2}{36T^2} - \frac{\Theta_M^4}{3600T^4} + \dots\right) \frac{\sin^2(\theta)}{\lambda^2}, \tag{2.139}$$

wobei h das Plank'sche Wirkungsquantum, k_B die Boltzmannkonstante und m die Masse des Atoms ist. Die Debye-Temperatur Θ_M ist ein Mittelwert der Debye-Temperatur longitudinaler und transversaler Schwingungen und nicht exakt identisch zur Debye-Temperatur Θ_D aus

der Theorie der spezifischen Wärme; die Unterschiede sind für Pd und Au aber im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigbar [62].

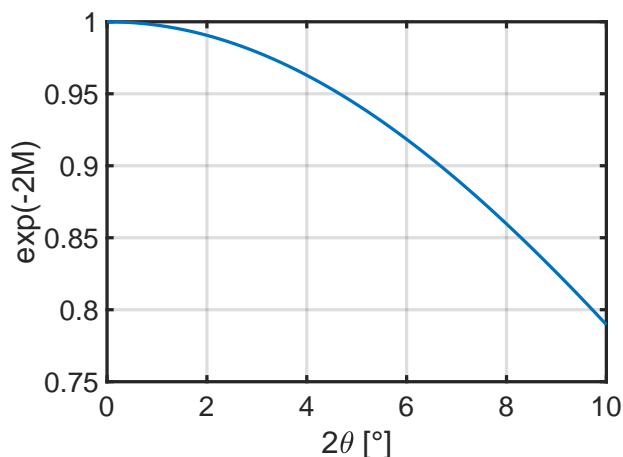


Abbildung 2.23: Winkelabhängiger Debye-Temperaturfaktor oder Debye-Waller-Faktor für $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ und Röntgenstrahlen mit einer Wellenlänge von $\lambda = 15.814$ pm bei Raumtemperatur.

2.5.4 Röntgenstreuung an einem Polykristall (oder Pulver)

Ein Pulver aus gleichförmigem, kristallinem Material, genauso wie ein texturfreier Polykristall, zeichnen sich dadurch aus, dass in einem ausreichend großen Volumen jede Kristallorientierung gleich häufig vorhanden ist, bzw. das Auftreten jeder Orientierung die gleiche Wahrscheinlichkeit aufweist. Wird Röntgenstrahlung in einem solchen Volumen von einem Pulver oder Polykristall gestreut, überlagern sich im Streubild alle Einzelbeiträge der unterschiedlich orientierten kristallinen Bereiche (siehe Abb. 2.24). Für die Streuung ist dann das effektive reziproke Gitter relevant, das aus der Überlagerung der reziproken Gitter aller Einzelkristallite entsteht und aus konzentrischen Kugelschalen besteht, deren Radien den Abständen der reziproken Gitterpunkte um den Ursprung entsprechen (siehe Abb. 2.25). Reziproke Gitterpunkte, die zu symmetrisch äquivalenten Ebenen gehören, haben den gleichen Abstand zum Ursprung und befinden sich somit auf der gleichen Kugelschale. Die Punktdichte ρ_M der einzelnen Schalen ist proportional zur relativen Häufigkeit der symmetrisch äquivalenten Ebenen, was identisch zur Häufigkeit der entsprechenden reziproken Gitterpunkte in einem Kristall ist. Diese Anzahl wird (Flächen-)Multiplizität η genannt und ist für die in dieser

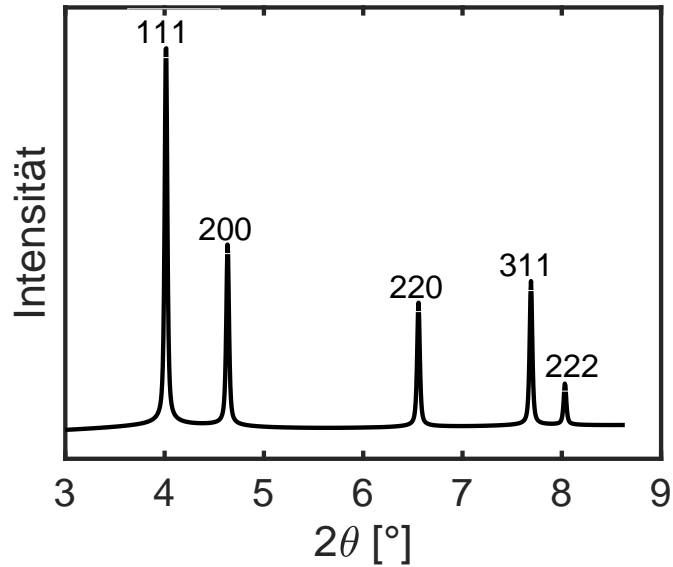


Abbildung 2.24: Streubild eines untexturierten, defektfreien PdAu Polykristalls oder Pulvers aus kugelförmigen Kristallen mit 30 nm Durchmesser.

Arbeit relevanten hkl -Kombinationen in Tabelle 2.3 gelistet. Für einen Polykristall mit M Kristalliten gilt dann für die Punktdichte auf den Kugelschalen im reziproken Raum

$$\rho_{M,hkl} = \frac{M \eta}{4\pi |\vec{G}_{hkl}|^2}. \quad (2.140)$$

Die gestreute Intensität ist dann

$$I_{hkl} = I \rho_{M,hkl} A_{rez.}(\vec{S}), \quad (2.141)$$

wobei I hier die von einem einzelnen Kristalliten gestreute Intensität und $A_{rez.}$ die Fläche auf der hkl Kugelschale ist, die vom Streuvektor erfasst wird.

Ein Maximum im Streubild kommt für einen Polykristall immer dann zustande, wenn der Streuvektor auf einer Kugelschale endet, wobei die relative Intensität der Maxima einzelner Schalen mit ihrer Punktdichte skaliert. Für das Auftreten eines Maximums ist aufgrund der Isotropie nur noch der Betrag des Streuvektors $2\pi|\vec{S}| = |\vec{G}_{hkl}|$ entscheidend.

hkl: 111 200 220 311 222

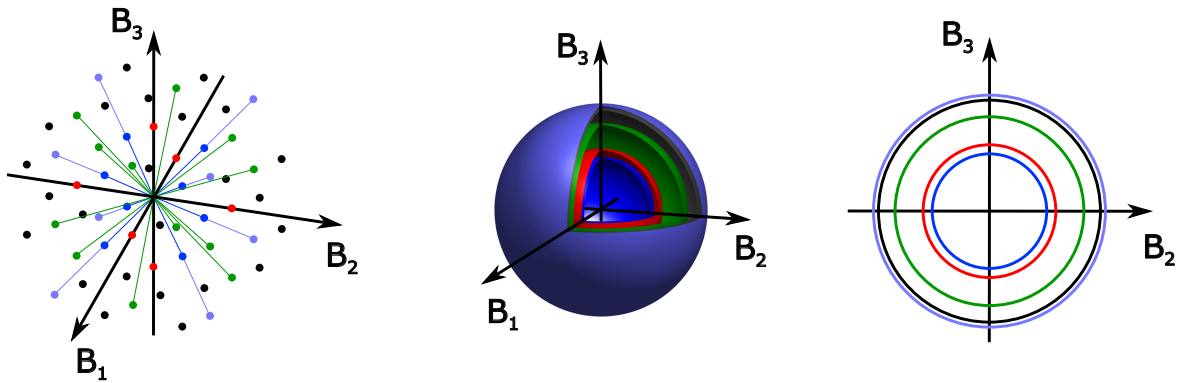


Abbildung 2.25: (links) Darstellung der Gitterpunkte im reziproken Raum eines Einkristalls. (mitte) Überlagerung der reziproken Gitterpunkte vieler identischer, aber zufällig orientierter Kristalle. Die einzelnen Punkte bilden für alle hkl -Kombinationen Kugelschalen mit spezifischen Radien. Zur Darstellung der inneren Kugelschalen ist ein Achtel der Kugelschalen nicht dargestellt. (rechts) Schnittbild durch die hkl Kugelschalen in der B_2 - B_3 -Ebene.

Fällt also ein Röntgenstrahl mit Wellenvektor \vec{s}_0/λ auf einen Polykristall, so entsteht für jede hkl Schale ein Streukegel mit solchen Wellenvektoren \vec{s}/λ , dass $2\pi|(\vec{s} - \vec{s}_0)|/\lambda = 2\pi|\vec{S}| = |\vec{G}_{hkl}|$ (vgl. Abb. 2.26). Die in diesen Streukegeln gestreute Intensität ist

$$I_{keg.} = \int I \rho_{M,hkl} 2\pi|\vec{G}_{hkl}|^2 \sin(90^\circ - \theta + \gamma) d\gamma$$

$$= \frac{M}{2} \eta_{hkl} \int I \cos(\theta) d\gamma \quad (\text{kleine } \gamma), \quad (2.142)$$

wobei γ eine kleine Variation des Einfallswinkels des einfallenden Strahls ist.

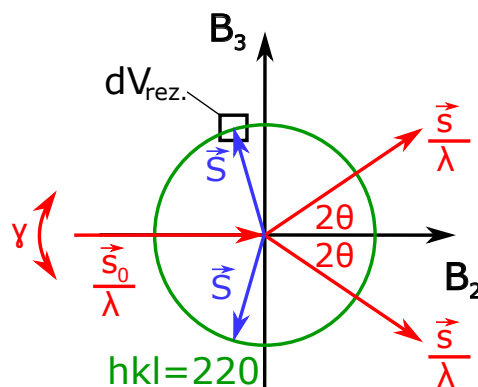


Abbildung 2.26: Zweidimensionale Skizze zum Streuverhalten an der $hkl = 220$ Kugelschale eines Polykristalls aus Abb. 2.25. Die Streukegel erhält man durch Rotation um die B_2 Achse. Die vom Streuvektor erfasste Fläche (bzw. in 3d: Volumen) im reziproken Raum ist durch $dV_{rez.}$ gekennzeichnet.

Tabelle 2.3: Flächenmultiplizitäten η für verschiedene hkl -Kombinationen.

hkl	111	200	220	311	222
η	8	6	12	24	8

2.5.5 Einfluss der Messgeometrie

Die Messung der Intensität der gestreuten Strahlung erfolgt immer über die aktive Fläche des Detektors und über einen bestimmten Zeitraum, sodass die gemessene Energie im Detektor E_D dem Integral über die Zeit und Fläche der gestreuten Intensität entspricht, also:

$$E_D = \iint I dt dA = \Delta t \iint I R^2 d\alpha d\beta. \quad (2.143)$$

Hier wurde die Detektorfläche A , die senkrecht²⁰ zum normierten Wellenvektor des gestreuten Strahls \vec{s} steht, über den Abstand zum Detektor R und die beiden Winkel α und β genähert. Außerdem ist hier $\langle I \rangle = I$, es wird also angenommen, dass die Messzeit Δt viel größer ist als die periodische Schwankung des instantanen Wertes von I . Die Intensität ist beim Polykristall natürlich immer identisch zu $I_{keg.}$ aus Gl. (2.142), sodass Gl. (2.143) vollständig lautet:

$$E_D = \iint I dt dA = \Delta t R^2 \iiint I(\gamma) d\alpha d\beta d\gamma \quad (2.144)$$

Die Winkel $d\alpha$ und $d\beta$ beschreiben zusätzliche, kleine Variationen vom Streuwinkel 2θ und damit Variationen vom Streuvektor $\Delta\vec{S}$, sodass der gesamte Streuvektor in Gl. (2.144) zu $\vec{S}' = \vec{S} + \Delta\vec{S}(\alpha, \beta, \gamma)$ wird. Der Streuvektor ist in I enthalten, wofür keine ausführlichen Ausdrücke angegeben wurden, um eine bessere Übersichtlichkeit zu erhalten. Im Folgenden muss aber die Auswirkung von \vec{S}' untersucht werden, weshalb nun wieder auf die vollständigeren Ausdrücke zurückgegriffen werden muss.

Das Integral über α , β und γ entspricht einer Integration von I über ein Volumen im reziproken Raum in der Nähe eines reziproken Gitterpunktes (im Falle eines Kristalles) oder in der Nähe eines Segments einer hkl Schale (im Falle eines Polykristalls). Als Vereinfachung bietet es sich an, den Streuvektor durch reziproke Gittervektoren und kontinuierliche Parameter h_1, h_2, h_3 auszudrücken, also

$$2\pi\vec{S}' = h_1\vec{B}_1 + h_2\vec{B}_2 + h_3\vec{B}_3, \quad (2.145)$$

²⁰Das muss nicht bedeuten, dass die tatsächliche Oberfläche des Detektors an allen Punkten senkrecht zum Strahl orientiert ist. In der Rechnung bezieht sich A dann auf die senkrecht zum Strahl projizierte Fläche. Der Aspekt wird in der Rechnung berücksichtigt.

womit I mit Gl. (2.136), bzw. Gl. (2.137) die folgende Form annimmt:

$$\begin{aligned} I(h_1 h_2 h_3) &= I_e F^2 e^{(-2M)} \sum_m \sum_{m'} \exp(i2\pi [(m_1 - m'_1)h_1 + (m_2 - m'_2)h_2 + (m_3 - m'_3)h_3]) \\ &= I_e F^2 e^{(-2M)} \frac{\sin^2(\pi N_1 h_1)}{\sin^2(\pi h_1)} \frac{\sin^2(\pi N_2 h_2)}{\sin^2(\pi h_2)} \frac{\sin^2(\pi N_3 h_3)}{\sin^2(\pi h_3)}. \end{aligned} \quad (2.146)$$

Das infinitesimale Volumenelement im reziproken Raum, das durch den Vektor $\Delta\vec{S}(\alpha, \beta, \gamma)$ unter infinitesimalen Änderungen von α , β und γ beschrieben wird, ist bestimmt durch

$$\begin{aligned} dV_{rez.} &= \sin(2\theta) \frac{d\alpha}{\lambda} \frac{d\beta}{\lambda} \frac{d\gamma}{\lambda} \\ &= v_b dh_1 dh_2 dh_3, \end{aligned} \quad (2.147)$$

wobei $v_b = 8\pi^3/a^3$ das Volumen der Einheitszelle im reziproken Gitter ist²¹. Zusammen liefern Gl. (2.147) und Gl. (2.146) mit Gl. (2.144) unter Berücksichtigung von $\cos(\theta)/\sin(2\theta) = 1/(2\sin(\theta))$ für die Energie am Detektor

$$\begin{aligned} E_D &= \Delta t R^2 \frac{M}{4} \eta_{hkl} \lambda^3 \iiint \frac{I(h_1 h_2 h_3)}{\sin(\theta)} dV_{rez.} \\ &= \Delta t R^2 \frac{2\pi^3 M}{a^3} \eta_{hkl} \lambda^3 \iiint \frac{I(h_1 h_2 h_3)}{\sin(\theta)} dh_1 dh_2 dh_3. \end{aligned} \quad (2.148)$$

Um die Rechnung zu vereinfachen ist es hilfreich, das Koordinatensystem so zu drehen (vgl. Gl. (2.56) und Gl.(2.57)), dass der Hauptteil des Streuvektors \vec{S}^{22} entlang eines der neuen, gedrehten Basisvektoren $\vec{B}'_1, \vec{B}'_2, \vec{B}'_3$ liegt. O.B.d.A. seien \vec{S} und \vec{B}'_3 kollinear (vgl. Abb. 2.27) und Gl. (2.145) sowie Gl. (2.148) gelten genau wie zuvor, jetzt aber mit h'_1, h'_2, h'_3 im neuen Koordinatensystem anstatt der ungestrichenen Größen. Für die Länge des Streuvektors gilt dann

$$\begin{aligned} 2\pi|\vec{S}'| &= |h'_1 \vec{B}'_1 + h'_2 \vec{B}'_2 + h'_3 \vec{B}'_3| \\ &\approx 2\pi|\vec{S}| = h'_3 |\vec{B}'_3| = \frac{4\pi \sin(\theta_{hkl})}{\lambda}, \end{aligned} \quad (2.149)$$

wobei θ_{hkl} der halbe Streuwinkel des Maximums des hkl Reflexes ist.

Damit erhält man für dh'_3

$$dh'_3 = 2\pi \frac{\cos(\theta_{hkl})}{\lambda |\vec{B}'_3|} d(2\theta) = a \frac{\cos(\theta_{hkl})}{\lambda} d(2\theta), \quad (2.150)$$

²¹Hier wurde der Zusammenhang zwischen Streuvektor und dem reziproken Raum benutzt.

²²Zur Erinnerung: $\vec{S}' = \vec{S} + \Delta\vec{S}$.

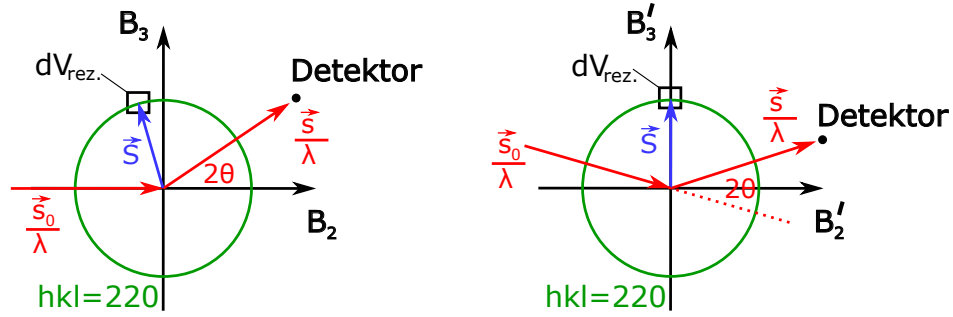


Abbildung 2.27: Illustration zur Drehung des Koordinatensystems des reziproken Raums zur Vereinfachung der Berechnung der Intensität bzw. der messbaren Energie am Detektor.

womit in Kombination mit Gl. (2.148) für die Energie $E_D(2\theta)$ am Detektor unter dem Streuwinkel 2θ gilt

$$E_D(2\theta) = \Delta t R^2 \frac{2\pi^3 M \eta_{hkl}}{a^2} \lambda^2 \frac{\cos(\theta_{hkl})}{\sin(\theta)} \iint I(h'_1 h'_2 h'_3) dh'_1 dh'_2. \quad (2.151)$$

An dieser Stelle sei explizit darauf hingewiesen, dass der Streuwinkel 2θ eine äquivalente Darstellung des Betrags des Streuvektors und damit zu h'_3 ist (vgl. Gl.(2.149)). Anstatt $E_D(2\theta)$ könnte man auch $E_D(h'_3)$ schreiben. Um diesen Aspekt im Folgenden klar zu machen, wird ab jetzt h'_3 als Funktion des Streuwinkels $h'_3(2\theta)$ angegeben. Allerdings enthält $E_D(2\theta)$ aus Gl. (2.151) die Energie aus dem gesamten Streukegel, weshalb $E_D(2\theta)$ noch durch den Umfang am Ort des Detektors $2\pi R \sin(2\theta_{hkl})$ geteilt werden muss um die tatsächlich an einem (kleinen) Detektor bzw. Detektorpixel messbare Linienenergiedichte im Kegel zu erhalten, welche man als $E'_D(2\theta)$ gemäß folgendem Ausdruck erhält:

$$E'_D(2\theta) = \Delta t M R \underbrace{\frac{\pi^2 \eta_{hkl}}{a^2} \lambda^2 \frac{1}{\sin(\theta) \sin(\theta_{hkl})}}_K \iint I(h'_1 h'_2 h'_3(2\theta)) dh'_1 dh'_2. \quad (2.152)$$

Im Vorfaktor K taucht hier der Lorentz-Faktor LF für Pulver und Polykristalle in der Form auf, wie er auch in [62] und [134] ausführlicher hergeleitet wurde²³:

$$LF_{hkl} = \frac{1}{\sin(\theta) \sin(\theta_{hkl})} \quad (2.153)$$

Der Verlauf des Lorentz-Faktors in Abhängigkeit vom Streuwinkel ist in Abb. 2.28 für den 111, 200, 220 und 311 Peak dargestellt.

²³Die genaue Form des Lorentz-Faktors ist abhängig von der Messgeometrie.

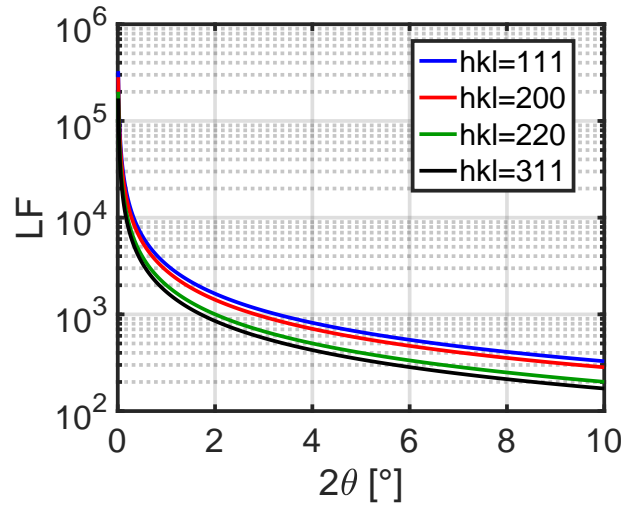


Abbildung 2.28: Lorentz-Faktor in Abhängigkeit vom Streuwinkel für verschiedene hkl Peaks.

Der Vollständigkeit halber sei hier noch ein weiterer Vorfaktor, der Comptonfaktor CF erwähnt, der für das in dieser Arbeit benutzte Material und der gegebenen Geometrie durch

$$CF = 114 \frac{\exp(-\mu\rho t \sec(2\theta)) - \exp(-\mu\rho t)}{\mu\rho(1 - \sec(2\theta))} \quad (2.154)$$

bestimmt ist und den Effekt von Absorption und Comptonstreuung auf die Intensität der Maxima berücksichtigt [133, 135], wobei t die Dicke des durchstrahlten Materials ist, ρ dessen Dichte und μ der Absorptionskoeffizient [133, 135]. Für die hier untersuchten $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ Proben ist $\mu\rho \approx 30.26 \text{ cm}^{-1}$ (Wert für μ aus [133]), sodass CF hier eine sehr kleine Korrektur darstellt (vgl. Abb. 2.29). Mit CF erhält man den erweiterten Vorfaktor $K' = K \cdot CF$, der im Folgenden bei der Lösung des Integrals aus Gl. (2.152) verwendet wird.

Man erhält damit aus Gl. (2.152)

$$E'_D(2\theta) = \Delta t M K' I_e F^2 e^{(-2M)} \iint \sum_m \sum_{m'} \exp(i2\pi [(m_1 - m'_1)h'_1 + (m_2 - m'_2)h'_2 + (m_3 - m'_3)h'_3(2\theta)]) dh'_1 dh'_2. \quad (2.155)$$

Die Adressierung der Atome m_1, m_2, m_3 beziehen sich hier natürlich auf die Basisvektoren des gedrehten Koordinatensystems $\vec{B}'_1, \vec{B}'_2, \vec{B}'_3$.

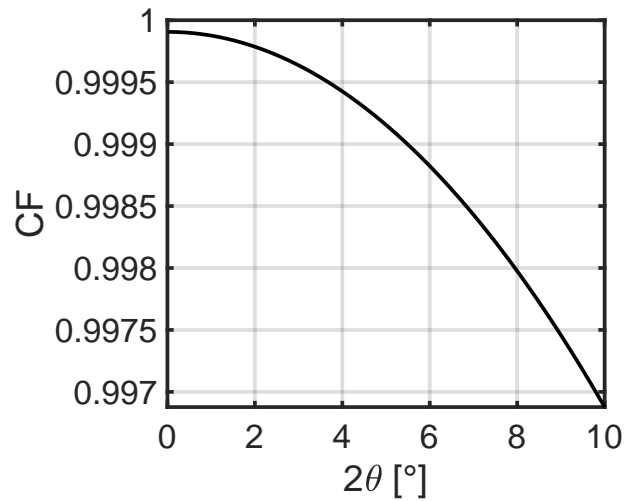


Abbildung 2.29: Comptonfaktor in Abhängigkeit vom Streuwinkel.

2.5.6 Effekt der Korngröße

Der allgemein bekannte Befund, dass kleine Kristallite zu einer Verbreiterung der Bragg-Peaks führen, folgt direkt aus der Integration von Gl. (2.155). Um bei der Integration über h'_1 und h'_2 den gesamten Bereich im reziproken Raum abzudecken, der für den jeweiligen hkl Reflex relevant ist, muss über den Querschnitt der 1. Brillouin-Zone integriert werden, was näherungsweise einer Integration von $-1/2$ bis $1/2$ in den B' Koordinaten entspricht (vgl. Abb. 2.4). Man erhält damit das Ergebnis

$$\int_{-1/2}^{1/2} \exp(i2\pi[(m_1 - m'_1)h'_1]) dh'_1 = \frac{\sin(\pi[(m_1 - m'_1)])}{\pi[(m_1 - m'_1)]}, \quad (2.156)$$

wodurch aus Gl. (2.155) der Ausdruck

$$E'_D(2\theta) = \Delta t M K' I_e F^2 e^{(-2M)} \sum_m \sum_{m'} \frac{\sin(\pi[(m_1 - m'_1)])}{\pi[(m_1 - m'_1)]} \frac{\sin(\pi[(m_2 - m'_2)])}{\pi[(m_2 - m'_2)]} \exp(i2\pi(m_3 - m'_3)h'_3(2\theta)) \quad (2.157)$$

wird. Die Sinusterme sind 1, wenn $m = m'$ und ansonsten 0, sodass man den Ausdruck weiter reduzieren kann zu

$$E'_D(2\theta) = \Delta t K' I_e F^2 e^{(-2M)} \underbrace{\sum_M \sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_{m_3} \sum_{m'_3}}_{\Sigma_N} \exp(i2\pi(m_3 - m'_3)h'_3(2\theta)) \Big|_{m_1, m_2}. \quad (2.158)$$

Hier muss berücksichtigt werden, dass die möglichen Werte von m_3 und m'_3 , je nach Kornform, von m_1 und m_2 abhängen können. Den Kristalliten kann man sich aus Säulen von Einheitszellen in Richtung des Streuvektors aufgebaut vorstellen. Hier ist der Streuvektor in Richtung B'_3 im reziproken Raum orientiert, was einer kollinearen Richtung A'_3 im Realraum entspricht, die aus der gewöhnlichen A_3 -Richtung durch identische Drehung wie zuvor $B_3 \rightarrow B'_3$ hervorgeht. Dieser Sachverhalt ist am Beispiel eines kugelförmigen Kornes in Abb. 2.30 dargestellt. Anstatt die Summen in Gl. (2.158) über alle Einheitszellen in einem Korn auszuführen, kann man genauso über alle Atome in einem Korn summieren und muss dazu nur F^2 durch f_e^2 ersetzen.

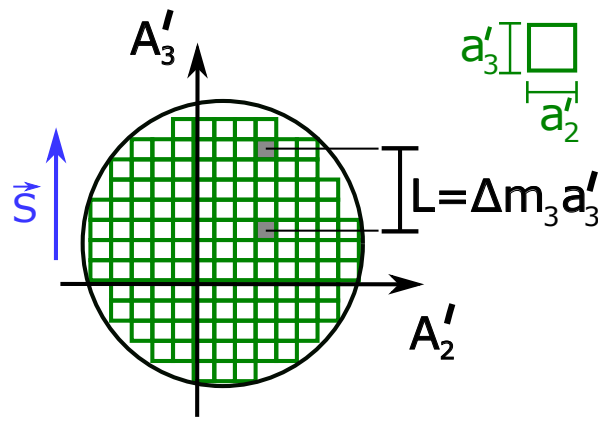


Abbildung 2.30: Aufbau eines kugelförmigen Kristalliten aus Einheitszellen entlang der Richtung des Streuvektors \vec{S} .

Der Faktor M , der die Anzahl der Kristallite im Streuvolumen bezeichnet, wurde in Gl. (2.158) ebenfalls durch eine Summation ausgedrückt. Die Summation über M , m_1 , m_2 , m_3 kann man zu einer Summe über alle N Atome im Polykristall zusammenfassen. Man summiert dann mit m'_3 für jedes einzelne dieser Atome über die Realraumabstände L zu den anderen Atomen innerhalb der Säule in Streuvektorrichtung. Im Kern handelt es sich bei Gl. (2.158) also nicht um eine Summe über die Beiträge von Atomen, sondern um eine Summe über die Beiträge von Atompaaaren in Streuvektorrichtung. Dieser Ausdruck kann allgemeiner formuliert werden, indem man die komplette Summation durch eine Summe über die Paarabstände $n = \Delta m_3 \in [-\infty, \infty]$ ersetzt und dafür in der Summe den Faktor N_n ergänzt, der die Anzahl der Atome in der Probe beschreibt, die einen n 'ten Nachbar in Streuvektorrichtung besitzen. Damit erhält man

$$E'_D(2\theta) = \Delta t N K' I_e F^2 e^{(-2M)} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{N_n}{N} \exp(i2\pi n h'_3(2\theta)), \quad (2.159)$$

was gerade die Form einer Fourierreihe mit den, im Allgemeinen komplexen, Fourier-Koeffizienten $C_n^S = N_n/N^{24}$ hat. Der Imaginärteil von Gl. (2.159) ist immer null, da Atompaare mit Abstand n zweimal mit unterschiedlichen Vorzeichen in der Summe auftauchen (n und $-n$) und sich dadurch im Imaginärteil gegenseitig aufheben. Die Fourier-Koeffizienten C_n^S können mithilfe des Konzeptes des Geisterbildes aus [136] anschaulich bestimmt werden (vgl. Abb. 2.31). Dabei wird eine Kopie eines Kristalliten relativ zu seinem Original um L in Streuvektorrichtung verschoben, wodurch ein Volumen $V(L)$ durch die Überschneidung von Geisterbild und Original gebildet wird. Das Verhältnis $V(L)/V$, wobei V das Volumen des Kristalliten ist, ist identisch zu den Fourier-Koeffizienten $C_n^S = N_n/N$. Der Grund dafür ist, dass in dem Schnittvolumen alle Atome enthalten sind, die Endpunkte der Säulen mit Länge L bezogen auf den Originalkristalliten sein können und gleichzeitig Anfangspunkte bezogen auf das Geisterbild. D.h. alle Säulen mit Länge L , die in diesem Volumen starten bzw. enden, passen auch in den Kristalliten, bzw. sein verschobenes Bild; alle anderen nicht.

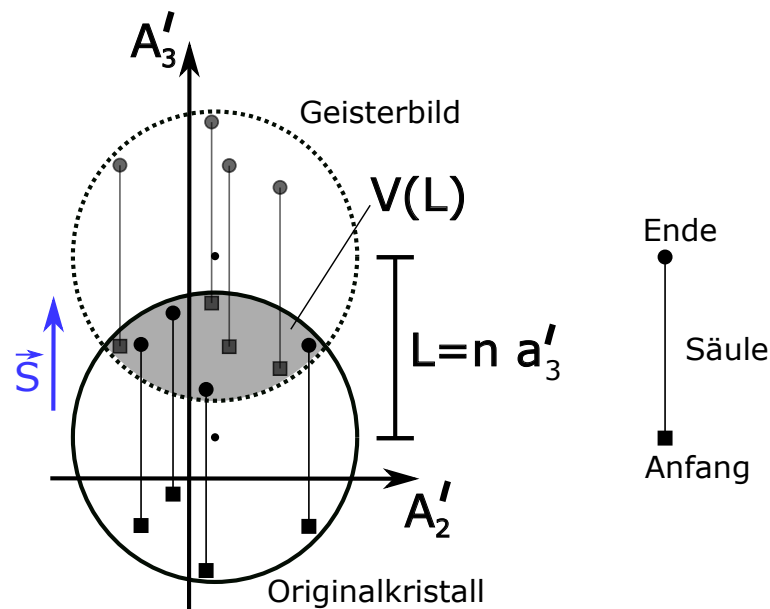


Abbildung 2.31: Skizze zum Konzept des Geisterbildes um die Herleitung der Fourier-Koeffizienten für den Korngrößeneffekt zu veranschaulichen. Details siehe Text.

Offensichtlich sind diese Fourier-Koeffizienten abhängig von Kornform, Orientierung und Größenverteilung. Dieses Problem wurde für verschiedene Kornformen und Verteilungsfunktionen in [137] ausführlich behandelt, sodass hier nur das Ergebnis für kugelförmige Kristallite mit logarithmisch normalverteilten Durchmessern wiedergegeben wird; dieser Fall stellt die beste Annäherung an die hier untersuchten Proben dar [51, 138].

²⁴Die Fourier-Koeffizienten N_n/N sind hier natürlich noch nicht komplex. Im Zusammenhang mit Gitterfehlern in den Kristalliten tauchen jedoch komplexe Fourier-Koeffizienten auf.

Für die Fourier-Koeffizienten $C^S(L)$ gilt dann nach [137]:

$$\begin{aligned} C^S(L) &= \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln(|L|) - \mu - 3\sigma^2}{\sigma\sqrt{2}} \right) \\ &\quad - \frac{3}{4} |L| \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln(|L|) - \mu - 2\sigma^2}{\sigma\sqrt{2}} \right) \exp(-\mu - 2.5\sigma^2) \\ &\quad + \frac{1}{4} |L|^3 \operatorname{erfc} \left(\frac{\ln(|L|) - \mu}{\sigma\sqrt{2}} \right) \exp(-3\mu - 4.5\sigma^2). \end{aligned} \quad (2.160)$$

Hier sind μ und σ die Parameter der logarithmischen Normalverteilung $g(D)$:

$$g(D) = \frac{1}{D\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{(\ln(D) - \mu)^2}{2\sigma^2} \right) \quad (2.161a)$$

$$= \frac{1}{D \ln(\sigma') \sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{(\ln(D/D_0))^2}{2 \ln(\sigma')^2} \right). \quad (2.161b)$$

Die Darstellung in Gl. (2.161b) entspricht der in [51, 138] mit dem Median D_0 und der Verteilungsbreite σ' . Die Parameter hängen mit denen aus Gl. (2.161a) über die Beziehungen $\mu = \ln(D_0)$ und $\sigma = \ln(\sigma')$ zusammen. Die Fourier-Koeffizienten sind aufgrund der Kugelform der Körner erwartungsgemäß nicht hkl abhängig.

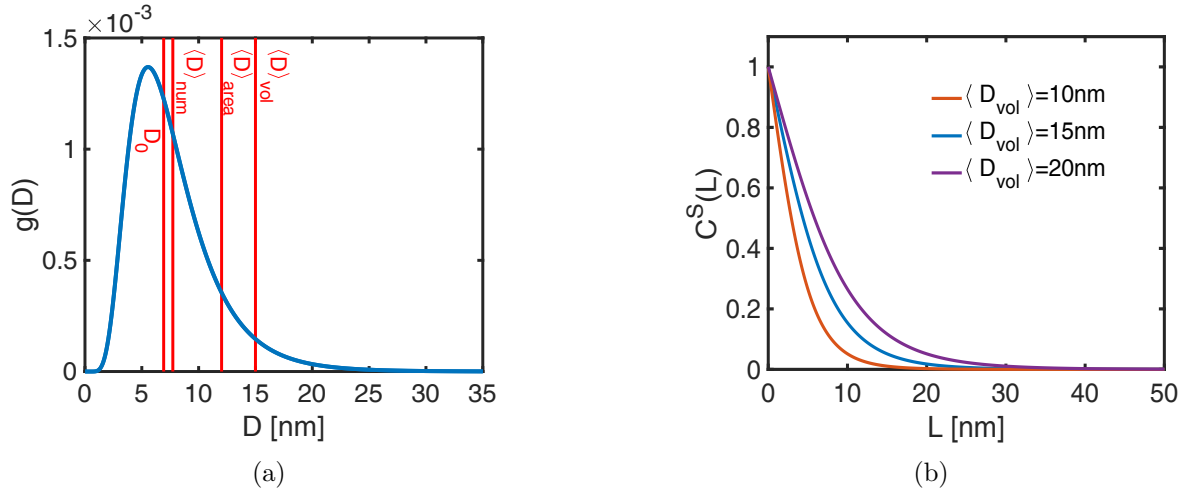


Abbildung 2.32: a) Logarithmische Normalverteilung für $\sigma' = 1.6$ und $\langle D \rangle_{vol} = 15$ nm. Die verschiedenen Momente der Verteilung $\langle D \rangle$ sind zusätzlich zum Median D_0 eingezeichnet. b) Fourier-Koeffizienten für verschiedene Werte von $\langle D \rangle_{vol}$ bei konstantem $\sigma' = 1.6$.

Für die Energiedichte am Detektor gilt dann mit $h'_3 = a'_3/d_S(2\theta)$:

$$E'_D(2\theta) = \Delta t N K' I_e F^2 e^{(-2M)} \sum_{L=-\infty}^{\infty} C^S(L) \exp \left(i2\pi L \frac{1}{d_S(2\theta)} \right), \quad (2.162)$$

wobei $d_S(2\theta)$ der Abstand benachbarter Atome in Streuvektorrichtung ist; für hkl Reflexe entspricht das gerade dem Netzebenenabstand d_{hkl} . Bei einem unendlich ausgedehnten Kristall ist $C^S(L) = 1$ für alle L . Erweitert man den Fourier-Koeffizienten um den Faktor 1, also $C^S(L) = 1 \cdot C^S(L)$, so ist die Fourierreihe in $E'_D(2\theta)$ gerade die Faltung aus der Funktion, die die Intensität eines unendlich ausgedehnten Kristalliten beschreibt (hier 1), mit der Funktion, die den Effekt der begrenzten Korngröße auf die Intensität beschreibt. Diese Faltung wird hier über die Multiplikation der Fourier-Koeffizienten 1 und $C^S(L)$ realisiert. Dieses Resultat ist kein Zufall, sondern eine fundamentale Eigenschaft dieser Darstellung, wie sich im nächsten Abschnitt zeigen wird.

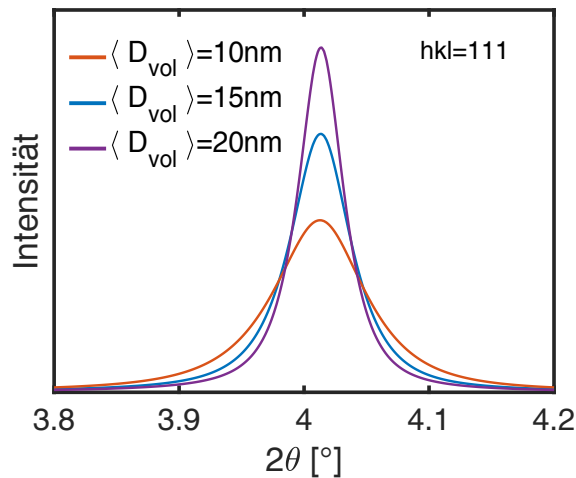


Abbildung 2.33: Bragg-Peaks zu $hkl = 111$ für die verschiedenen Korngrößenverteilungen aus Abb. 2.32b mit $\sigma' = 1.6$.

2.5.7 Allgemeine Auswirkung von Gitterdefekten auf das Streubild

Gitterdefekte zeichnen sich durch eine statische Verschiebung der Atome aus und beeinflussen dadurch das Streuverhalten der Probe. Die Verschiebung des Atoms m kann ganz allgemein durch den Verschiebungsvektor $\vec{\delta}_m$ beschrieben werden, der in Komponentenschreibweise die Form

$$\begin{aligned}\vec{\delta}_m &= X_m \vec{A}_1 + Y_m \vec{A}_2 + Z_m \vec{A}_3 \\ &= x_m \vec{A}'_1 + y_m \vec{A}'_2 + z_m \vec{A}'_3\end{aligned}\quad (2.163)$$

hat. Die gestrichelten Größen in der zweiten Zeile entsprechen der Drehung des Koordinatensystems aus dem vorherigen Kapitel (vgl. Abb. 2.27), sodass \vec{A}'_3 und \vec{B}'_3 in Richtung des

Streuvektors \vec{S} orientiert sind. Der Ortsvektor der Atome \vec{R}_m wird, genau wie zuvor bei den dynamischen Verschiebungen, um $\vec{\delta}_m$ ergänzt, sodass für den statischen Ortsvektor gilt:

$$\vec{R}'_m = \vec{R}_m + \vec{\delta}_m. \quad (2.164)$$

Damit erhält man nun für $I(h_1 h_2 h_3)$, ganz analog zu Gl. (2.146) in der bereits gedrehten Form,

$$I(h'_1 h'_2 h'_3) = I_e F^2 e^{(-2M)} \sum_m \sum_{m'} \exp(i2\pi[(m_1 - m'_1)h'_1 + (m_2 - m'_2)h'_2 + (m_3 - m'_3)h'_3 + (x_m - x_{m'})h'_1 + (y_m - y_{m'})h'_2 + (z_m - z_{m'})h'_3]). \quad (2.165)$$

Die Rechnung funktioniert von hier an so wie zuvor und man erhält anstatt Gl. (2.158) nun

$$E'_D(2\theta) = \Delta t K' I_e F^2 e^{(-2M)} \sum_M \sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_{m_3} \sum_{m'_3} \exp(i2\pi(m_3 - m'_3)h'_3(2\theta)) \cdot \exp(i2\pi(z_m - z_{m'})h'_3(2\theta)) \Big|_{m_1, m_2}. \quad (2.166)$$

Auch hier ist nur die Verschiebungskomponente in Richtung des Streuvektors (z_m) entscheidend für das Streubild. Eine weitere Analyse führt zu dem zu Gl. (2.159) und Gl. (2.162) analogen Ergebnis

$$\begin{aligned} E'_D(2\theta) &= \Delta t N K' I_e F^2 e^{(-2M)} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{N_n}{N} \left\langle \exp(i2\pi z_n h'_3(2\theta)) \right\rangle \exp(i2\pi n h'_3(2\theta)) \\ &= \Delta t N K' I_e F^2 e^{(-2M)} \sum_{L=-\infty}^{\infty} \underbrace{C^S(L)}_{=C(L)} \left\langle \exp\left(i2\pi \varepsilon_L \frac{L}{d_S(2\theta)}\right) \right\rangle \exp\left(i2\pi \frac{L}{d_S(2\theta)}\right) \end{aligned} \quad (2.167)$$

mit $z_n = (z_m - z_{m'})$. Die spitzen Klammern um den z_n Exponentialterm stellen den Mittelwert über alle Atompaare mit Abstand n in Streuvektorrichtung dar. Die Dehnung der Säulenlänge $\varepsilon_L = \Delta L/L$ in der zweiten Zeile erhält man mit $\Delta L = z_n a'_3$ und, wie zuvor, $L = n a'_3$; d_S ist wieder der Ebenenabstand in Streurichtung. Für einen Ausdruck der Form $\langle \exp(ix) \rangle$ gilt, wenn x klein oder Gaußverteilt ist, $\langle \exp(ix) \rangle = \exp(-\langle x^2 \rangle/2)$ und damit entsprechend für Gl. (2.167)

$$E'_D(2\theta) = \Delta t N K' I_e F^2 e^{(-2M)} \sum_{L=-\infty}^{\infty} C^S(L) \exp\left(-2\pi^2 \langle \varepsilon_L^2 \rangle \frac{L^2}{d_S^2(2\theta)}\right) \exp\left(i2\pi \frac{L}{d_S(2\theta)}\right) \quad (2.168)$$

Der quadratische Mittelwert $\langle \varepsilon_L^2 \rangle$ von ε_L entspricht der Varianz der Dehnung in Richtung des Streuvektors und wird häufig als Mikroverzerrung bezeichnet. Formal ist nun der Term

$N_n/N\langle \exp \dots \rangle = C^S(L)\langle \exp \dots \rangle$ der Fourier-Koeffizient $C(L)$, der durch Multiplikation der einzelnen Beiträge entsteht.

Prinzipiell kann man sich die Verschiebung $\vec{\delta}$ als eine Überlagerung der Einzelverschiebungen der verschiedenen Gitterdefekte denken, sodass $\vec{\delta}$ aus Gl. (2.163) zerlegt werden kann in

$$\vec{\delta}_m = \sum_j \vec{\delta}_{j,m}. \quad (2.169)$$

Verschiedene Defekte sind hier mit dem Index j nummeriert. Für den Defektbeitrag im Fourier-Koeffizienten aus Gl. (2.167) gilt dann

$$\begin{aligned} \left\langle \exp(i2\pi \phi(L)) \right\rangle &= \left\langle \prod_j \exp(i2\pi \phi_j(L)) \right\rangle \\ &= \prod_j \left\langle \exp(i2\pi \phi_j(L)) \right\rangle \quad (\text{Bedingung siehe unten!}) \end{aligned} \quad (2.170)$$

mit der Abkürzung $\phi(L) = \varepsilon_L L/d_S$. Das Gleichheitszeichen in der zweiten Zeile von Gl. (2.170) gilt nur dann, wenn die einzelnen Beiträge der Defekte voneinander unabhängig und unkorreliert sind. Konkret muss erfüllt sein, dass die Mittelwerte der Mischterme immer verschwinden (z.B. $\langle \prod_j \varepsilon_j \rangle = 0$ für $\langle \varepsilon_L^2 \rangle$). Nur dann folgt das in der Modellierung von Röntgendiffraktogrammen übliche Ergebnis für $C(L)$

$$C(L) = 1 \cdot C^S(L) \cdot \prod_j C^j(L). \quad (2.171)$$

Alle Beiträge zu C in Gl. (2.171) beschreiben die Abweichung des defektbehafteten Kristalls zum unendlich ausgedehnten, defektfreien Kristall aufgrund einzelner, voneinander unabhängiger und unkorrelierter Gitterdefekte. Die Herausforderung besteht nun in der Bestimmung der Fourier-Koeffizienten der einzelnen Defektarten, ähnlich wie es oben und ausführlicher in [136, 137] für $C^S(L)$ getan wurde. Ist das gelungen, kann das Messsignal am Detektor durch Fouriertransformation von $C(L)$ und Multiplikation mit dem Vorfaktor theoretisch ausgerechnet werden.

Im Folgenden sollen Methoden zur Bestimmung der Fourier-Koeffizienten für Stapelfehler und Versetzungen vorgestellt werden.

2.5.8 Effekt von Stapelfehlern

Um die Fourier-Koeffizienten von Stapelfehlern zu berechnen, betrachtet man Stapelfehler im Kristall, welche o.B.d.A. so orientiert sind, dass sie die (111)-Ebenen betreffen und sich über die komplette Ebene erstrecken. Letzterer Aspekt ist allein schon deswegen notwendig, da man ansonsten zwangsläufig den Beitrag der berandenden Partialversetzungen berücksichtigen müsste. Zur Beschreibung verwendet man, wie in [62], das an das Problem angepasste Koordinatensystem $\vec{a}'_1, \vec{a}'_2, \vec{a}'_3$, das aus der Standardbasis mit

$$\vec{a}'_1 = -\frac{1}{2}\vec{A}_1 + \frac{1}{2}\vec{A}_2 \quad (2.172a)$$

$$\vec{a}'_2 = -\frac{1}{2}\vec{A}_2 + \frac{1}{2}\vec{A}_3 \quad (2.172b)$$

$$\vec{a}'_3 = \vec{A}_1 + \vec{A}_2 + \vec{A}_3 \quad (2.172c)$$

erzeugt werden kann. Die Vektoren \vec{a}'_1, \vec{a}'_2 liegen hier in den (111)-Ebenen und der Vektor \vec{a}'_3 steht senkrecht auf ihnen. Die Verschiebung aufgrund der Stapelfehler $\vec{\delta}(m_3)$ ist auf die $\vec{a}'_1 - \vec{a}'_2$ -Ebene beschränkt und hängt nur von der Indizierung bzw. Lage der Ebene senkrecht zum Stapelfehler m_3 ab. Die Miller Indizes hkl werden in dieser Basis zu $H_0K_0L_0$ mit

$$H_0 = -\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k \quad (2.173a)$$

$$K_0 = -\frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l \quad (2.173b)$$

$$L_0 = h + k + l. \quad (2.173c)$$

Die unbedingte Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Stapelfehlers bzw. eines Zwillings wird mit α bzw. β bezeichnet. Der Erwartungswert für den Abstand zwischen Stapelfehlern oder Zwillingen, gemessen in Ebenenabständen, ist folglich $1/\alpha$ bzw. $1/\beta$.

Die Herleitung der Fourier-Koeffizienten aus diesem Ansatz ist grundsätzlich in [62] enthalten und basiert auf einer Fouriertransformation der Ebenen-Ebenen Korrelationsfunktion P^0 [62, 139]; das Ergebnis ist in etwas übersichtlicherer Form z.B. in [140, 141, 142] angegeben. Hier wird auf die Variante aus [143] zurückgegriffen, worin bei den notwendigen Näherungen etwas höhere Terme als üblich berücksichtigt werden. Der Fourier-Koeffizient C_{hkl}^F lautet dann

$$C_{hkl}^F(L) = A_{hkl}^F(L) [1 + iB_{hkl}^F(L)] \quad (2.174a)$$

$$A_{hkl}^F(L) = (1 - 3\alpha - 2\beta + 3\alpha^2 + 6\alpha\beta - 6\alpha\beta^2) \left| \frac{L}{2d_{hkl}} \frac{L_0}{h_0^2} \sigma(L_0) \right| \quad (2.174b)$$

$$B_{hkl}^F(L) = -\sigma(L_0) \frac{L}{|L|} \frac{L_0}{|L_0|} \frac{\beta}{(3 - 12\alpha - 6\beta + 12\alpha^2 - \beta^2 + 24\alpha\beta(1 - \alpha))^{1/2}}. \quad (2.174c)$$

Tabelle 2.4: Auflistung der relevanten Größen zur Berechnung des Einflusses von Stapelfehlern auf das Streubild. Details siehe Text.

$\{hkl\}$	η_{hkl}	$ L_0 $	$L_0 \cdot \sigma(L_0)$	$\eta_{hkl}(L_0)$	γ_{hkl}
{111}	8	3	0	2	0°
		1	+1	6	70.5°
{200}	6	2	-2	6	54.7°
{220}	12	0	0	6	90°
		4	+4	6	35.3°
{311}	24	3	0	12	58.5°
		1	+1	6	80°
		5	-5	6	29.5°
{222}	8	6	0	2	0°
		2	-2	6	70.5°

Hier sind $h_0^2 = h^2 + k^2 + l^2$ und $\sigma(L_0)$ eine Funktion von L_0 der Form

$$\sigma(L_0) = \begin{cases} +1, & \text{wenn } L_0 = 3N + 1 \\ 0, & \text{wenn } L_0 = 3N \\ -1, & \text{wenn } L_0 = 3N - 1 \end{cases} \quad \text{mit } N \in \mathbb{Z} \quad (2.175)$$

Die Größen L_0 und $\sigma(L_0)$ beinhalten die richtungsabhängige Skalierung der Effektgröße der Stapelfehler auf die Fourier-Koeffizienten. Ein anschauliches Beispiel ist, dass $\sigma(L_0) = 0$ ist für $hkl = 111$ und somit $C^F(L)$ immer 1 ist²⁵. Das ist zu erwarten, weil $\vec{\delta}(m_3)$ gerade keine Verschiebungskomponente in Richtung der Streuvektors (parallel zu [111]) hat. Eine vollständige Auflistung der Werte von $|L_0|$ und $L_0 \cdot \sigma(L_0)$ ²⁶ für alle relevanten hkl -Kombinationen in dieser Arbeit ist in Tabelle 2.4 angegeben. Die Anzahl der verschiedenen Möglichkeiten L_0 zu berechnen entspricht der Flächenmultiplizität η der zugehörigen hkl -Kombination, d.h. jede L_0 Berechnung spiegelt den Effekt auf das Streubild von genau dieser hkl -Ebene wider, wobei negative Werte von L_0 einer Spiegelung der Ebenennormale an der Ebene entsprechen (z.B. (111) und $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$). Gleiche Werte von $|L_0|$ entsprechen folglich gleichen Auswirkungen auf das Streubild, was durch eine gleiche Neigung der betreffenden Flächen relativ zur (111) Ebene herrührt. Daher sind die Flächenmultiplizität η_{hkl} , die Anzahl gleicher $|L_0|$ Werte $\eta_{hkl}(L_0)$, sowie der Winkel γ_{hkl} zwischen der (111) Ebene und den (hkl)-Ebenen ebenfalls in Tabelle 2.4 angegeben. Eine weitergehende Auflistung dieser Werte für zusätzliche hkl -Kombinationen findet sich in [141].

²⁵D.h. keine Auswirkung auf das Streubild.

²⁶Für die hier vorkommenden Formeln sind nur diese Ausdrücke relevant.

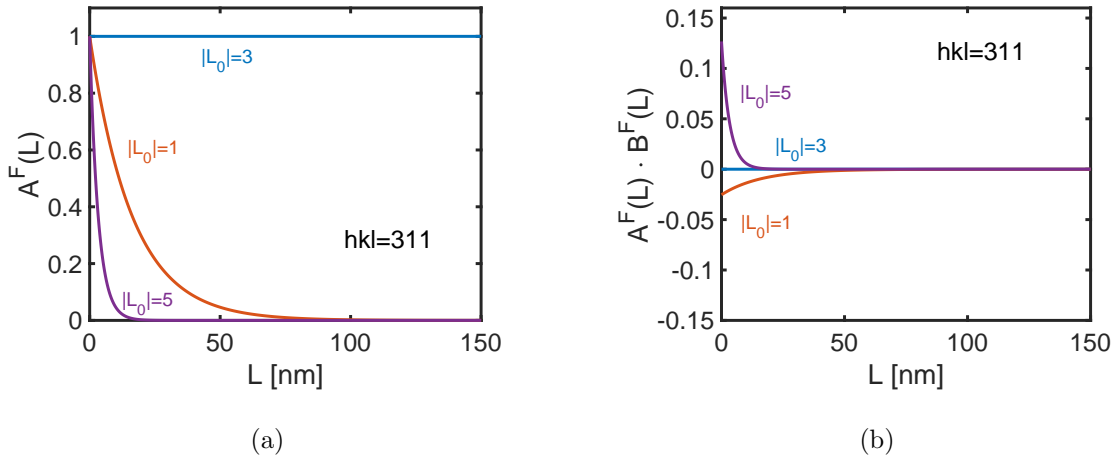


Abbildung 2.34: a) Realteil der Stapelfehler-Fourier-Koeffizienten für $\alpha = 0.025$ und $\beta = 0.04$ für alle drei Subkomponenten des Peaks $hkl = 311$. b) Imaginärteil der Stapelfehler-Fourier-Koeffizienten für $\alpha = 0.025$ und $\beta = 0.04$ für alle drei Subkomponenten des Peaks $hkl = 311$.

Zusätzlich zu dem Effekt auf $C(L)$ bewirken Stapelfehler und Zwillinge noch eine lokale Änderung des Radius der hkl Kugelschalen $|\vec{G}_{hkl}|$ aus Abb. 2.25 um $|\vec{G}'_{hkl}| = |\vec{G}_{hkl}| + g_{hkl}$ mit

$$g_{hkl} = \frac{\sigma(L_0)}{d_{hkl}} \frac{L_0}{h_0^2} \left[\frac{1}{2\pi} \arctan \left(\frac{(3 - 12\alpha - 6\beta + 12\alpha^2 - \beta^2)^{1/2}}{1 - \beta} \right) - \frac{1}{6} \right], \quad (2.176)$$

was eine Verschiebung der Peakmaxima im Diffraktogramm in 2θ bewirkt (vgl. Gl. (2.132) und Gl. (2.123)).

Stapelfehler und Zwillinge bewirken also eine Aufspaltung der Bragg-Peaks in Subpeaks, deren Anzahl der Zahl verschiedener $\eta_{hkl}(L_0)$ entspricht. Diese Subpeaks sind zueinander verschoben (vgl. Gl (2.176)) und haben unterschiedliche Peakformen (vgl. Gl (2.174a – 2.174c)). Der Anteil der einzelnen Subpeaks am Gesamtpeak entspricht dem Quotienten $\eta_{hkl}(L_0)/\eta_{hkl}$. Die aus den in Abb. 2.34 gezeigten Fourier-Koeffizienten resultierenden Diffraktionspeaks sind in Abb. 2.35 gezeigt.

Dem bisherigen Stapelfehlermodell liegt jedoch die Annahme zu Grunde, dass der Kristall praktisch unendlich groß ist und somit vor und nach jedem Stapelfehler die gleiche Menge an Ebenen existieren. Gleichzeitig wird die Fläche aller Stapelfehler unabhängig von ihrer Lage als konstant angenommen. Beide Aspekte sind im Fall von nanokristallinen Polykristallen mit annähernd kugelförmigen Körnern nicht erfüllt, weshalb in [143] und [139] die daraus entstehenden Fehler durch die oben angegebene Modellierung untersucht wurden.

In [143] wurden dazu an Computermodellen von sphärischen Nanopartikeln mit Stapelfehlern und Zwillingen virtuelle Streuung mithilfe der Debye Formel durchgeführt und die so erhaltenen Diffraktogramme, basierend auf dem obigen Modell, mithilfe von WPPM angepasst (mehr

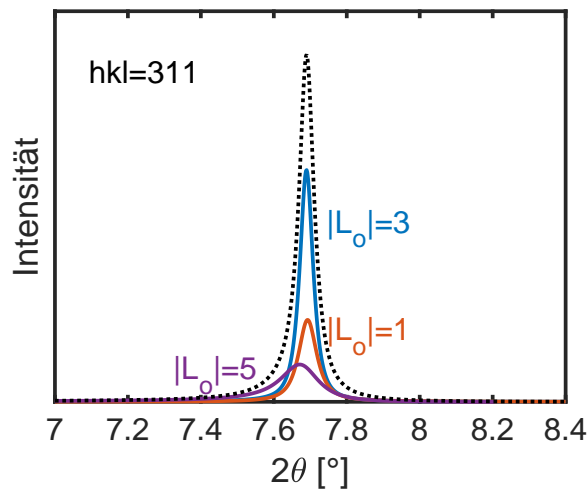


Abbildung 2.35: Einzelkomponenten des 311 Bragg-Peaks für $\alpha = 0.025$, $\beta = 0.04$, $\langle D \rangle_{vol} = 20 \text{ nm}$ und $\sigma' = 1.6$. Die Summe der Einzelkomponenten formt den vollständigen 311 Peak und ist schwarz gepunktet eingezeichnet.

zu WPPM in Kapitel 3.8). Die daraus erhaltenen Stapelfehler- und Zwillingswahrscheinlichkeiten wurden mit den tatsächlichen Werten verglichen, was zu dem Ergebnis führte, dass die Stapelfehlerwahrscheinlichkeit, je nach Ausgangssituation zwischen, -5% und $+10\%$ von der tatsächlichen abwich. Bei Zwillingen wurde β sogar um bis zu 30% durch das Modell überschätzt.

Ein Beitrag zu diesen Abweichungen lässt sich auf den geometrischen Effekt zurückführen, dass die Querschnittsfläche einer Kugel senkrecht zu ihrem Radius nicht konstant ist. Je weiter am Rand ein Stapelfehler liegt, desto kleiner ist seine Fläche und desto geringer ist sein Beitrag zur gesamten Stapelfehlerwahrscheinlichkeit. Umgekehrt wird der Beitrag mit dem Modell für in der Mitte des Kornes liegende Stapelfehler überschätzt.

Zusätzlich wurde in [139] der Effekt der Lage eines Stapelfehlers in einem zylindrischen Korn untersucht, bei dem die Stapelfehlernormalen entlang der langen Zylinderachse ausgerichtet waren. Dadurch wurde der geometrische Effekt auf die Stapelfehlerfläche eliminiert. Hier wurde gezeigt, dass Stapelfehler im mittleren Bereich des Kornes relativ zum wahren Wert um bis zu 25% überschätzt werden, während sie am Rand quasi vollständig bedeutungslos werden.

Trotzdem war in allen Fällen die Modellierung des Streubildes mit der oben vorgestellten Methode möglich, d.h. die prinzipielle physikalische Auswirkung des Gitterdefektes wird korrekt beschrieben. Für die spätere Analyse in dieser Arbeit bedeutet das, dass bei der Bewertung der Absolutwerte für α und β dieser Aspekt berücksichtigt werden muss. Eine Korrektur erscheint auf Grundlage dieser Ergebnisse mit den vorhandenen Daten unmöglich.

2.5.9 Effekt von Versetzungen

Um den Effekt von Versetzungen auf die Röntgenstreuung zu berechnen, muss das Dehnungsfeld um die Versetzung bestimmt werden (vgl. Abb. 2.13 und Abb. 2.12) um daraus ε_L bzw. $\langle \varepsilon_L^2 \rangle$ aus Gl. (2.167) bzw. Gl. (2.168) zu erhalten und damit die Fourier-Koeffizienten zu bestimmen; von den Dehnungsbeiträgen ist dann, wie immer, die Projektion in Richtung des Streuvektors relevant. Dabei muss die elastische Anisotropie des Gitters berücksichtigt werden, sodass die einfachen Beispiele aus den genannten Abbildungen nicht ohne weiteres zur Anwendung kommen können. Zusätzlich muss der Einfluss des Versetzungskernes genähert werden.

Dieses Problem wurde im Rahmen der Krivoglaz-Wilkens-Theorie [144, 145, 146] (im Zusammenhang mit WPPM auch [33, 140, 147]) für zufällig verteilte Versetzungen mit geraden Versetzungslinien in ansonsten perfekten, unendlich ausgedehnten Kristallen in Form einer Näherung gelöst. Konkret gilt danach für $\langle \varepsilon_L^2 \rangle$ in hkl -Richtung

$$\langle \varepsilon_L^2 \rangle_{hkl} = \frac{\rho b^2 C_{hkl}}{4\pi} f^*(L/R_e). \quad (2.177)$$

Hier sind ρ die Versetzungsdichte, b die Länge des Burgers-Vektor, R_e ein effektiver Abschneideradius, f^* die Wilkens-Funktion und C_{hkl} der Versetzungskontrastfaktor. Die Wilkens-Funktion f^* modelliert den Abfall der Verzerrung durch die Versetzung im Bereich von nahe des Versetzungskerns bis hin zu großen Abständen davon. Sie hat nach [148] die folgende Form:

$$f^*(L/R_e) = f^*(X) = \begin{cases} -\ln(X) + \frac{7}{4} - \ln(2) + \frac{X^2}{6} - \frac{32X^3}{225\pi}, & \text{wenn } X \leq 1 \\ \frac{256}{45\pi X} - \left(\frac{11}{24} + \frac{\ln(2X)}{4} \right) X^{-2}, & \text{wenn } X > 1 \end{cases} \quad (2.178)$$

wobei $X = 0.5 \exp(-1/4)L/R_e$ ist. Beispiele für den Verlauf von $\langle \varepsilon_L^2 \rangle$ sind in Abb. 2.36 gezeigt. Der Versetzungskontrastfaktor beinhaltet sowohl die Wirkung der elastischen Anisotropie des Gitters als auch eine Skalierung, die die Größe der tatsächlich erzeugten Dehnung in der jeweiligen Richtung festsetzt. Er hängt dabei, neben den elastischen Eigenschaften des Gitters, maßgeblich von der Lage und dem Charakter der Versetzung ab, also vom Burgers-Vektor \vec{b} , dem Versetzungslinienvektor \vec{l} und der Normalen der Gleitebene \vec{n} .

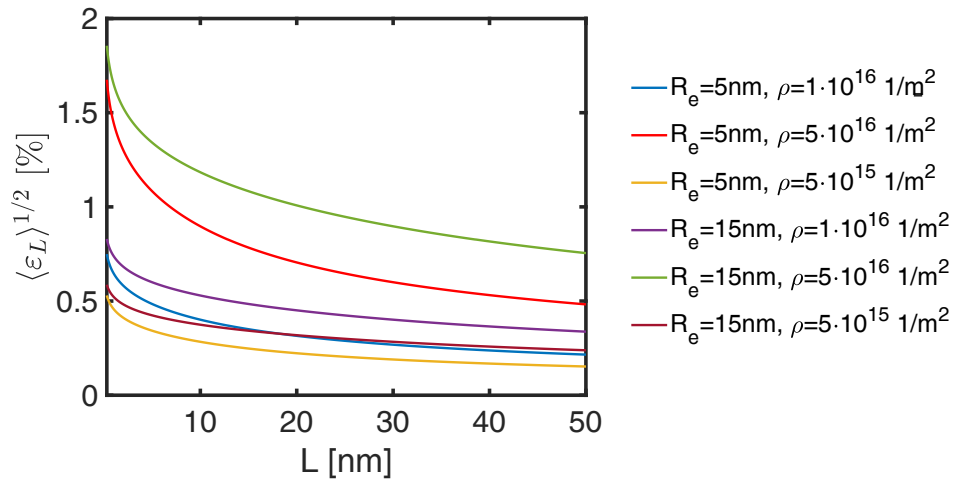


Abbildung 2.36: Mikroverzerrungen aufgrund von Versetzungen in Abhängigkeit von L für verschiedene Versetzungsdichten ρ und effektive Abschneideradien R_e für $C_{hkl} = 1$. Die Wirkung von ρ entspricht einer einfachen Skalierung der Kurven, wohingegen eine Änderung von R_e eine Formänderung der Kurve erzeugt.

Der Effekt der elastischen Anisotropie auf $\langle \varepsilon_L^2 \rangle_{hkl}$ wurde für kubische Kristalle bereits in [136] und allgemein in [149] bestimmt und hat für kubische Kristalle die Form

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon_L^2 \rangle_{hkl} &= A + B \Gamma \\ &= A + B \cdot \frac{h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}. \end{aligned} \quad (2.179)$$

Dieses Ergebnis ist allgemein für die Varianz von Dehnungen gültig und kann daher, neben Versetzungen, auch auf beliebige andere Dehnungen im (Poly-)Kristall angewandt werden. Im Zusammenhang mit Versetzungen fließt Gl. (2.179) in den Versetzungs-kontrastfaktor ein und man erhält, wie auch in [33, 140, 147, 150, 151] berichtet,

$$\begin{aligned} C_{hkl} &= A + B \Gamma \\ &= C_{200} (1 + q \Gamma). \end{aligned} \quad (2.180)$$

Teilweise werden in den Quellen auch direkt die mittleren Kontrastfaktoren \bar{C}_{hkl} und \bar{C}_{200} angegeben, die man aus der Mittelung der Kontrastfaktoren aller 12 Gleitsysteme²⁷ in der Probe erhält. Die verbleibende Herausforderung der recht umfangreichen Berechnung der Kontrastfaktoren wurde auf Grundlage von [152, 153] ausführlich in [154] für den allgemeinen Fall gelöst, sowie in [155] im Rahmen der Entwicklung der Software *ANIZC*, die online

²⁷Für den fcc Fall, wenn man nur die Standardgleitsysteme auf $\{111\}$ -Ebenen in (110) -Richtungen betrachtet.

[156] frei verfügbar ist. Die Software *ANIZC* wurde auch genutzt, um die Versetzungskontrastfaktoren der hier untersuchten *PdAu* Legierung für alle relevanten *hkl*-Kombinationen der 12 Standardgleitsysteme ($\langle 110 \rangle \{111\}$) für reine Stufen- und reine Schraubenversetzungen auszurechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.5 auf S. 103 zusammengefasst. In Tabelle 2.6 auf S. 104 sind darüber hinaus Werte für die Versetzungskontrastfaktoren mittlerer Versetzungen, die zu gleichen Teilen Stufen- als auch Schraubencharakter besitzen, angegeben. Außerdem sind die Winkel zwischen \vec{b} und dem Streuvektor in den Tabellen enthalten. Diese Information wird später für die weitere Analyse benötigt.

Die mittleren Versetzungskontrastfaktoren \bar{C}_{hkl} sind außerdem in [151] tabelliert und lauten für $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ für Stufenversetzungen gemäß Gl. (2.180)

$$\bar{C}_{st.} = 0.3048 \cdot \left(1 - 1.5563 \cdot \begin{pmatrix} 1/3 \\ 0 \\ 1/4 \\ 0.157 \end{pmatrix} \right), \text{ falls } \begin{cases} hkl = 111 \\ hkl = 200 \\ hkl = 220 \\ hkl = 311 \end{cases} \quad (2.181)$$

und für Schraubenversetzungen

$$\bar{C}_{sch.} = 0.2808 \cdot \left(1 - 2.3106 \cdot \begin{pmatrix} 1/3 \\ 0 \\ 1/4 \\ 0.157 \end{pmatrix} \right), \text{ falls } \begin{cases} hkl = 111 \\ hkl = 200 \\ hkl = 220 \\ hkl = 311 \end{cases}. \quad (2.182)$$

Die Werte für verschiedene Ordnungen des selben Reflexes (z.B. (200), (400), ...) unterscheiden sich nicht voneinander. Der mittlere Versetzungskontrastfaktor für eine gemischte Versetzung, bzw. für im statistischen Mittel gemischte Versetzungen, ergibt sich aus $\bar{C}_{st.}$ und $\bar{C}_{sch.}$ durch eine anteilsgewichtete Mittelung [147, 151], also

$$\bar{C} = a_{st.} \bar{C}_{st.} + (1 - a_{st.}) \bar{C}_{sch.}, \quad (2.183)$$

wobei $a_{st.}$ der Anteil an Stufenversetzungen ist.

Damit erhält man für die Fourier-Koeffizienten des Versetzungseinflusses $C^V(L)$

$$C^V(L) = \exp\left(-\frac{1}{2} \pi \rho b^2 C_{hkl} f^*(L/R_e) \frac{L^2}{d_S^2(2\theta)}\right), \quad (2.184)$$

wobei hier C_{hkl} , je nach Annahme, ein konkreter Versetzungskontrastfaktor aus Tabelle 2.5 auf S. 103 oder ein mittlerer \bar{C} im Sinne von Gl. (2.181), Gl. (2.182) oder Gl. (2.183) sein kann. Beispiele für Fourier-Koeffizienten und daraus berechnete Bragg-Peaks sind in Abb. 2.37 dargestellt.

Wie bereits bei den Stapelfehlern, sind auch bei den Versetzungen die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Theorie auf nanokristalline Materialien nicht im strengen Sinne erfüllt,

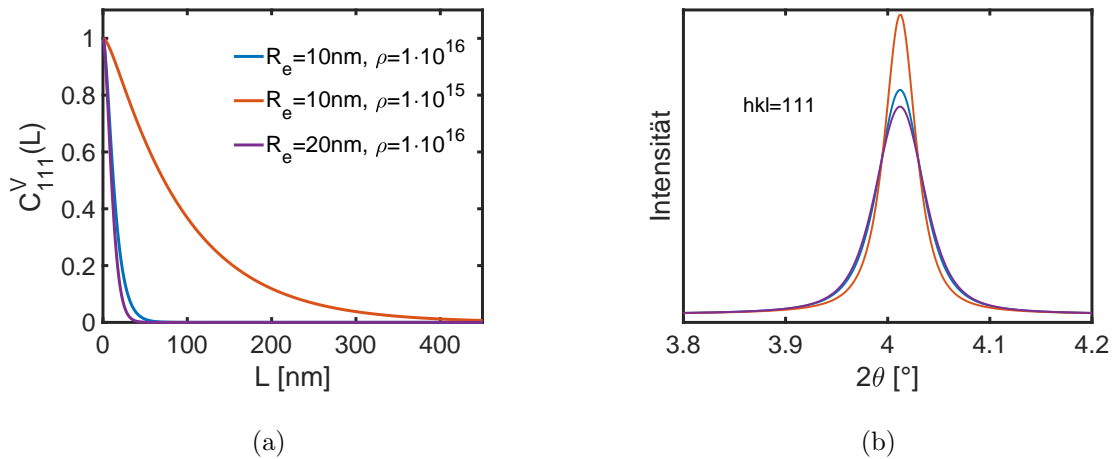


Abbildung 2.37: a) Fourier-Koeffizienten aufgrund von Versetzungen für den 111 Peak mit mittlerem Versetzungskontrastfaktor, der zu gleichen Teilen Stufe- und Schraubenversetzungen berücksichtigt. Die Koeffizienten sind für verschiedene Versetzungsdichten dargestellt. b) Die aus den Fourier-Koeffizienten aus a) berechneten Peaks im Diffraktogramm.

weshalb die daraus resultierenden Abweichungen zwischen tatsächlicher und theoretisch, mittels WPPM bestimmter Versetzungsdichte in [157, 158] anhand von Computermodellen untersucht wurde. Es stellte sich heraus, dass unter bestimmten Umständen tatsächlich große Abweichungen (bis zu 50%) in der Versetzungsdichte vorkommen können. Die Ergebnisse werden laut [158] aber deutlich besser, wenn R_e auf den Wert des Korndurchmessers D festgesetzt wurde; in diesem Fall werde die Versetzungsdichte tendenziell leicht unterschätzt.

Zusätzlich dazu ist in [157] der Abfall der Dehnungen aus der MD Simulation in nanokristallinen Körnern zusammen mit den gut übereinstimmenden, analytischen Ergebnissen auf Grundlage von [70] gezeigt. Vergleicht man diese Ergebnisse aber mit denen, die man bei $R_e \approx D$ aus Gl. (2.177) erhält und die für verschiedene hkl -Richtungen auch in [157] dargestellt sind, so stellt man fest, dass deren Abfall unerwartet langsam erfolgt, wenn man sie mit denen der Spannungen aus den MD Simulationen vergleicht. In der Krivoglaz-Wilkens-Theorie gibt es für isotrope Materialien lediglich 2 Freiheitsgrade, ρ und R_e , wobei ein zu langsamer Abfall der mittleren quadratischen Spannung am ehesten auf einen zu großen Wert für R_e zurückgeführt werden kann (vgl. Abb. 2.36). Diese Beobachtung legt nahe, dass ein kleinerer Wert als D für R_e ebenfalls zu plausiblen Ergebnissen führen sollte, die vermutlich sogar eine bessere Übereinstimmung mit den tatsächlich von der Versetzung im Nanokorn verursachten Verzerrung erzeugen. Eine detailliertere Betrachtung zu diesem Thema erfolgt im Methodikkapitel zur Versetzungsmodellierung 3.8.3.

Darüber hinaus wurde in [94, 147, 157, 158] davor gewarnt, dass Mikroverzerrungen in Nanokristallen, die nicht durch Versetzungen verursacht werden, fälschlicherweise durch WPPM,

genau wie bei anderen Methoden, als Versetzungseffekt gewertet werden können; sofern es kein zusätzliches Modell für andere Ursachen gibt.

Tabelle 2.5: Versetzungs-kontrastfaktoren C_{hkl} berechnet mit ANIZC [155, 156]

Burgers- vektor \vec{b}	Gleit- ebene \vec{n}	Versetzungslinie Stufe \vec{l}	Versetzungskontrastfaktor													
			Versetzungskontrastfaktor				Versetzungskontrastfaktor				Versetzungskontrastfaktor					
			Streuvektor [111]		Streuvektor [200]		Streuvektor [220]		Streuvektor [311]		Stufe		Schraube		Stufe	
011	$1\bar{1}\bar{1}$	$2\bar{1}\bar{1}$	0.23497	0.13280	0.06580	0.0	0.30070	0.17928	0.08263	0.08890	0.42439	0.41833	0.30070	0.17928	0.50557	0.26078
101	$1\bar{1}\bar{1}$	$1\bar{2}\bar{1}$	0.23497	0.13280	0.42439	0.41833	0.30070	0.17928	0.50557	0.26078	0.42439	0.41833	0.30070	0.17928	0.14061	0.23114
$1\bar{1}0$	$1\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}2$	0.00545	0.0	0.42439	0.41833	0.01732	0.0	0.00419	0.0	0.42439	0.41833	0.03744	0.17928	0.00419	0.0
$01\bar{1}$	$1\bar{1}\bar{1}$	211	0.00545	0.0	0.06580	0.0	0.03744	0.17928	0.00419	0.0	0.06580	0.0	0.03744	0.17928	0.00419	0.0
101	$1\bar{1}\bar{1}$	$1\bar{2}1$	0.23497	0.13280	0.42439	0.41833	0.03744	0.17928	0.31098	0.26078	0.42439	0.41833	0.03744	0.17928	0.31098	0.26078
110	$1\bar{1}\bar{1}$	$1\bar{1}2$	0.23497	0.13280	0.42439	0.41833	0.43034	0.0	0.31098	0.26078	0.42439	0.41833	0.43034	0.0	0.31098	0.26078
011	$1\bar{1}\bar{1}$	$2\bar{1}\bar{1}$	0.23497	0.13280	0.06580	0.0	0.03744	0.17928	0.08263	0.08890	0.06580	0.0	0.03744	0.17928	0.08263	0.08890
$10\bar{1}$	$1\bar{1}\bar{1}$	121	0.00545	0.0	0.42439	0.41833	0.03744	0.17928	0.14061	0.23114	0.42439	0.41833	0.03744	0.17928	0.14061	0.23114
110	$1\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}2$	0.23497	0.13280	0.42439	0.41833	0.43034	0.0	0.50557	0.26078	0.42439	0.41833	0.43034	0.0	0.50557	0.26078
$01\bar{1}$	111	$2\bar{1}1$	0.11721	0.0	0.06580	0.0	0.30070	0.17928	0.14706	0.0	0.06580	0.0	0.30070	0.17928	0.14706	0.0
$10\bar{1}$	111	$\bar{1}\bar{2}\bar{1}$	0.11721	0.0	0.42439	0.41833	0.30070	0.17928	0.27077	0.23114	0.42439	0.41833	0.30070	0.17928	0.27077	0.23114
$1\bar{1}0$	111	$1\bar{1}2$	0.11721	0.0	0.42439	0.41833	0.01732	0.0	0.27077	0.23114	0.42439	0.41833	0.01732	0.0	0.27077	0.23114

Tabelle 2.6: Mittlere Versetzungskontrastfaktoren \bar{C}_{hkl} berechnet mit ANIZC [155, 156]

Burgers- vektor	Gleit- ebene	Mittlerer Versetzungskontrastfaktor $\bar{C} = (C_{\text{Stufe}} + C_{\text{Schraube}})/2$							
		Streuvektor [111] $\angle(\bar{b}, [111])$	\bar{C}	Streuvektor [200] $\angle(\bar{b}, [200])$	\bar{C}	Streuvektor [220] $\angle(\bar{b}, [220])$	\bar{C}	Streuvektor [311] $\angle(\bar{b}, [311])$	\bar{C}
011	11 $\bar{1}$	35.264°	0.18388	90°	0.03329	60°	0.23999	64.761°	0.08577
101	11 $\bar{1}$	35.264°	0.18388	45°	0.42136	60°	0.23999	31.482°	0.38318
1 $\bar{1}$ 0	11 $\bar{1}$	90°	0.00272	45°	0.42136	90°	0.00870	64.761°	0.18588
01 $\bar{1}$	1 $\bar{1}$ $\bar{1}$	90°	0.00272	90°	0.03329	60°	0.10836	90°	0.00210
101	1 $\bar{1}$ $\bar{1}$	35.264°	0.18388	45°	0.42136	60°	0.10836	31.482°	0.28588
110	1 $\bar{1}$ $\bar{1}$	35.264°	0.18388	45°	0.42136	0°	0.21517	31.482°	0.28588
011	1 $\bar{1}$ 1	35.264°	0.18388	90°	0.03329	60°	0.10836	64.761°	0.08577
10 $\bar{1}$	1 $\bar{1}$ 1	90°	0.00272	45°	0.42136	60°	0.10836	64.761°	0.18588
110	1 $\bar{1}$ 1	35.264°	0.18388	45°	0.42136	0°	0.21517	31.482°	0.38318
01 $\bar{1}$	111	90°	0.05860	90°	0.03329	60°	0.23999	90°	0.07353
10 $\bar{1}$	111	90°	0.05860	45°	0.42136	60°	0.23999	64.761°	0.25096
1 $\bar{1}$ 0	111	90°	0.05860	45°	0.42136	90°	0.00870	64.761°	0.25096

2.5.10 Thermodiffuse Streuung und zusätzliche Untergrundbeiträge

Um den Beitrag der thermodiffusen Streuung (TDS) konkret berechnen zu können, wird in Gl. (2.125) bzw. Gl. (2.134) für die Verschiebungen \vec{u}_m der Ansatz aus der Phononentheorie (siehe Abschnitt 2.3, Gl. (2.82), S. 42) benutzt. Es gilt damit für die Gesamtverschiebungen des Atoms m

$$\vec{u}_m = \sum_{q,i} a_i(\vec{q}) \vec{e}_i(\vec{q}) \cos(\omega_i(\vec{q}) t - 2\pi \vec{q} \vec{R}_m - \delta_{m,i}(\vec{q})), \quad (2.185)$$

womit sich ganz analog zu Gl. (2.135) unter Anwendung der Identität $2 \cos A \cos B = \cos(A - B) + \cos(A + B)$ der Ausdruck

$$\left\langle \exp(i2\pi \vec{S} [\vec{u}_m(t) - \vec{u}_{m'}(t)]) \right\rangle = \exp \left(2\pi^2 \sum_{q,i} (\vec{S} \vec{e}_i(\vec{q}))^2 \langle a_i^2(\vec{q}) \rangle \left[\cos(2\pi \vec{q} (\vec{R}_m - \vec{R}_{m'})) \underbrace{-1}_{-2M} \right] \right) \quad (2.186)$$

ergibt. Hier werden alle Terme mit gemischten \vec{q}, i und \vec{q}', i' ignoriert, da deren zeitlicher Mittelwert aufgrund der fehlenden festen Phasenbeziehung verschwinden. Die Summe in Gl. (2.186) läuft daher nur über die ungestrichenen Größen. Ein Ausdruck für $\langle a_i^2(\vec{q}) \rangle$ ist bereits in Abschnitt 2.3 mit Gl. (2.102) (S. 48) angegeben; ebenso ist dort das Vorgehen zur Berechnung von \vec{q} sowie $\vec{e}_i(\vec{q})$ und $\omega_i(\vec{q})$ zu finden. Der Term $\vec{S} \vec{e}_i(\vec{q})$ erfüllt im Grunde die gleiche Funktion wie u_{Sm} weiter oben, also die Projektion der thermischen Auslenkungen entlang des Streuvektors im Sinne eines Richtungskosinus, welcher noch mit der Amplitude multipliziert werden muss, um die tatsächliche Auslenkung zu erhalten. In Gl. (2.186) kann der Debye-Waller-Faktor durch folgenden Ausdruck identifiziert werden:

$$e^{-2M} = \exp \left(-2\pi^2 \sum_{q,i} (\vec{S} \vec{e}_i(\vec{q}))^2 \langle a_i^2(\vec{q}) \rangle \cos(2\pi \vec{q} (\vec{R}_m - \vec{R}_{m'})) \right), \quad (2.187)$$

womit für die Intensität der gestreuten Strahlung durch Einsetzen in Gl. (2.134) (S. 78) gilt

$$I = I_e f_e^2 e^{-2M} \sum_m \sum_{m'} \exp(i2\pi \vec{S} [\vec{R}_m - \vec{R}_{m'}]) \exp \left(2\pi^2 \sum_{q,i} (\vec{S} \vec{e}_i(\vec{q}))^2 \langle a_i^2(\vec{q}) \rangle \cos(2\pi \vec{q} (\vec{R}_m - \vec{R}_{m'})) \right). \quad (2.188)$$

Die Reihenentwicklung des hinteren Exponentialterm liefert den zu Gl. (2.136) analogen Ausdruck für I

$$\begin{aligned}
 I &= I_e f_e^2 e^{-2M} \sum_m \sum_{m'} \exp(i2\pi \vec{S} [\vec{R}_m - \vec{R}_{m'}]) \\
 &+ I_e f_e^2 e^{-2M} \sum_m \sum_{m'} \exp(i2\pi \vec{S} [\vec{R}_m - \vec{R}_{m'}]) 2\pi^2 \sum_{q,i} (\vec{S} \vec{e}_i(\vec{q}))^2 \langle a_i^2(\vec{q}) \rangle \cos(2\pi \vec{q} (\vec{R}_m - \vec{R}_{m'})) \\
 &+ I_e f_e^2 e^{-2M} \sum_m \sum_{m'} \exp(i2\pi \vec{S} [\vec{R}_m - \vec{R}_{m'}]) \frac{1}{2} \left(2\pi^2 \sum_{q,i} (\vec{S} \vec{e}_i(\vec{q}))^2 \langle a_i^2(\vec{q}) \rangle \cos(2\pi \vec{q} (\vec{R}_m - \vec{R}_{m'})) \right)^2 \\
 &+ \dots \\
 &= I_0(\vec{S}) + I_1(\vec{S}) + I_2(\vec{S}) + \dots
 \end{aligned} \tag{2.189}$$

Die erste Zeile in Gl. (2.189) beschreibt, wie bisher, die Intensität der Maxima (im Folgenden I_0), die zweite die der thermodiffusen Streuung 1. Ordnung I_1 , die dritte die der thermodiffusen Streuung 2. Ordnung I_2 usw.. Da die Beiträge zur Intensität mit ansteigender Ordnung immer geringer werden, ist es in der Regel ausreichend, nur die ersten beiden Ordnungen der thermodiffusen Streuung zu berücksichtigen (vgl. [159] und weiter unten).

Für die thermodiffuse Streuung 1. Ordnung erhält man, wenn man den Kosinusterm aus Gl. (2.189) in zwei Exponentialfunktionen ausdrückt durch $2 \cos(A - B) = \exp(i(A - B)) + \exp(-i(A - B))$,

$$\begin{aligned}
 I_1(\vec{S}) &= I_e f_e^2 e^{-2M} \pi^2 \sum_{q,i} (\vec{S} \vec{e}_i(\vec{q}))^2 \langle a_i^2(\vec{q}) \rangle \\
 &\quad \sum_m \sum_{m'} \exp(i2\pi(\vec{S} + \vec{q}) [\vec{R}_m - \vec{R}_{m'}]) + \exp(i2\pi(\vec{S} - \vec{q}) [\vec{R}_m - \vec{R}_{m'}]) \\
 &= \pi^2 \sum_{q,i} (\vec{S} \vec{e}_i(\vec{q}))^2 \langle a_i^2(\vec{q}) \rangle (I_0(\vec{S} + \vec{q}) + I_0(\vec{S} - \vec{q})).
 \end{aligned} \tag{2.190}$$

Wie immer liefern die I_0 -Terme nur dann nennenswerte Beiträge, wenn ihr Streuvektor auf (oder sehr nahe bei) einem reziproken Gitterpunkt endet; in diesem Fall also, wenn $(\vec{S} \pm \vec{q}) = \vec{G}_{hkl}/2\pi$ ist. Die Wellenvektoren der Phononen können dabei nur aus der 1. Brillouin-Zone um den jeweiligen reziproken Gitterpunkt stammen (vgl. Abschnitt 2.3), sodass Beiträge zur thermodiffusen Streuung 1. Ordnung im Diffraktogramm immer auf die nähere Umgebung zu Bragg-Reflexen beschränkt sind. Anschaulich schließen die Wellenvektoren der Phononen die Lücke zwischen einem in der 1. Brillouin-Zone endenden Streuvektor und dem in dieser Brillouin-Zone liegenden Gitterpunkt, um so die Streubedingung (vgl. Gl. (2.132)) über die inelastische Wechselwirkung zwischen Phonon und Photon doch noch zu erfüllen (siehe Abb. 2.38).

Bei der thermodiffusen Streuung 2. Ordnung I_2 geht man im Prinzip genauso vor und erhält

$$I_2(\vec{S}) = \pi^4 \sum_{q,i} \sum_{q',i'} (\vec{S} \vec{e}_i(\vec{q}))^2 (\vec{S} \vec{e}_{i'}(\vec{q}'))^2 \langle a_i^2(\vec{q}) \rangle \langle a_{i'}^2(\vec{q}') \rangle I_0(\vec{S} \pm \vec{q} \pm \vec{q}'), \tag{2.191}$$

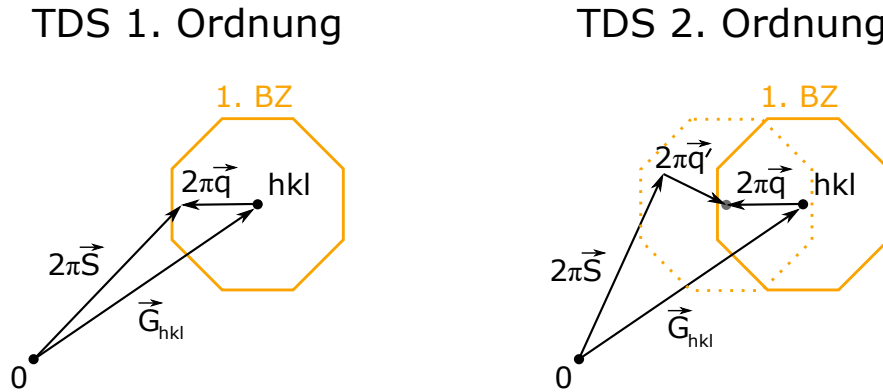


Abbildung 2.38: Zweidimensionale Darstellung zur Berechnung der TDS 1. und 2. Ordnung. Die 1. Brillouin-Zone (1. BZ) ist gelb eingezeichnet. Bei der TDS 2. Ordnung ist die verschobene 1. BZ gestrichelt dargestellt. Der Mittelpunkt der verschobenen 1. BZ muss bei der TDS 2. Ordnung immer innerhalb der 1. BZ liegen. Details siehe Text.

wobei $I_0(\vec{S} \pm \vec{q} \pm \vec{q}')$ eine Abkürzung für die Summe aus allen vier Vorzeichenkombinationen im Argument von I_0 ist. Relevante Beiträge erhält man, wie oben, nur für $(\vec{S} \pm \vec{q} \pm \vec{q}') = \vec{G}_{hkl}/2\pi$, was die gleiche anschauliche Bedeutung, wie im Falle der thermodiffusen Streuung 1. Ordnung hat; diesmal jedoch mit 2 wechselwirkenden Phononen. Das führt u.a. dazu, dass nun der Streuvektor in einem größeren Bereich um den reziproken Gitterpunkt enden kann und in bestimmten Bereichen Beiträge von mehreren Bragg-Reflexen bzw. Gitterpunkten erzeugt (siehe Abb. 2.38).

Insgesamt liefert die thermodiffuse Streuung einen signifikanten, winkelabhängigen Beitrag zum Untergrund am Ort von und zwischen den Bragg-Peaks. Außerdem weist die TDS eine auffällige Signatur mit Maxima an den und um die Bragg-Peaks auf (vgl. Abb. 2.39). Die pragmatische, technische Implementierung dieser Rechnung wird weiter unten in Kapitel 3.8.8 beschrieben.

In dieser Arbeit werden noch zwei weitere Beiträge der Intensität im Untergrund von Diffraktogrammen betrachtet, die von der untersuchten Probe herrühren und eine ausgeprägte Winkelabhängigkeit aufweisen.

Einer dieser Beiträge ist die Comptonstreuung, welche einen etwas geringeren Beitrag als die thermodiffuse Streuung liefert (vgl. Abb. 2.39) und u.a. für Pd in [133] tabelliert ist. Aufgrund des glatten Verlaufs dieses Beitrags und der Unabhängigkeit von den meisten Probeneigenschaften, kann zwischen den Stützstellen einfach interpoliert oder die Stützstellen mit einer Funktion angepasst werden.

Den zweiten Beitrag liefert die monotone Lauestreuung, die in zweikomponentigen Materialien (Pd und Au) ohne Nahordnung durch [62]

$$I_L = I_e N c_{Au} c_{Pd} (f_{Au} - f_{Pd})^2 \quad (2.192)$$

gegeben ist. Hier sind c_x die Konzentration der Komponente x in der Legierung und f_x der Atomformfaktor derselben. Im Vergleich zu den anderen Beiträgen zum Untergrund, ist die monotone Lauestreuung eher unbedeutend (vgl. Abb. 2.39). Falls eine Nahordnung, z.B. in Form von Pd_3Au vorliegen würde, wäre der Beitrag davon zur Streuung etwa gleichgroß wie die monotone Lauestreuung [62], weshalb dieser Aspekt im Folgenden ignoriert werden kann.

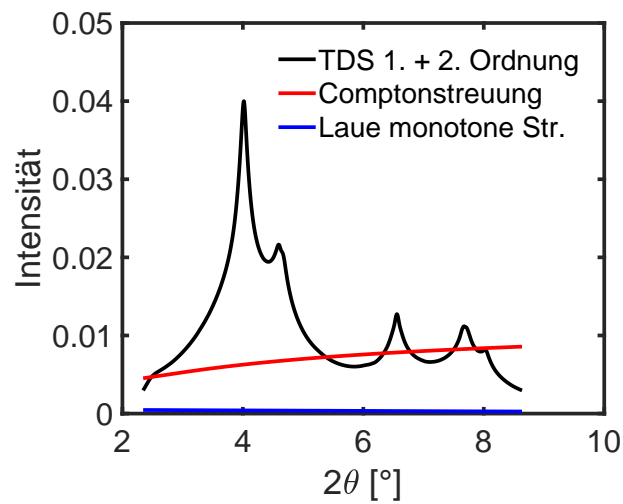


Abbildung 2.39: Verschiedene Beiträge zum Untergrund des Diffraktogramms. Die TDS ist für Körner mit $D = 30\text{ nm}$ gerechnet. Der 111 Peak hat ein Intensitätsmaximum von 1, sodass die TDS hier einen Anteil von $\approx 4\%$ an der Gesamtintensität hat. Defekte oder Verzerrungen der Körner wurden hier nicht berücksichtigt.

2.6 Plastizität

Plastizität oder plastische Verformung beschreibt eine Relativverschiebung von Atomen im Material in Folge einer äußeren Belastung, die nach Wegnahme der Last bestehen bleibt. Dieser letzte Aspekt bildet den Unterschied zur elastischen Verformung.

Im Rahmen dieser Arbeit liefern zwei Quellen Informationen zum plastischen Verhalten der nanokristallinen PdAu Proben. Zum einen gibt es die makroskopische Messung, die jedoch keine strukturellen Details aus dem Inneren der Probe abbilden kann. Die zugehörige theoretische Beschreibung liefert hier die kontinuumsmechanische Plastizitätstheorie, ergänzt durch den Formalismus zur Viskosität. Zum anderen liefert die Röntgenstreuung Informationen zu den strukturellen Änderungen während der Verformung, wodurch Rückschlüsse auf Plastizitätsmechanismen möglich werden. Letztere stellen eine mechanistische Beschreibung von Plastizität auf mikroskopischer Ebene dar. Nachfolgend werden daher beide Betrachtungsweisen der Plastizität dargestellt.

2.6.1 Kontinuumsmechanische Beschreibung der Plastizität

Phänomenologisch können zwei Formen von Plastizität unterschieden werden: Viskoses und plastisches Verhalten. Allerdings soll hier nicht der Eindruck einer Dichotomie dieser beiden Verhaltensweisen erzeugt werden. Vielmehr ist es so, dass das viskose Verhalten einen Spezialfall der Plastizität darstellt und in der kontinuumsmechanischen, thermodynamischen und mechanistischen Betrachtung unter den passenden Bedingungen aus der allgemeinen Beschreibung hervorgeht.

Beim viskosen Verhalten [160] besteht, ähnlich wie beim Hook'schen Gesetz, eine lineare Abhängigkeit zwischen Spannung σ und plastischer Dehnrate $\dot{\epsilon}_p$. Eindimensional werden beide Größen über die Viskosität η mit

$$\dot{\epsilon}_p = \eta\sigma \quad (2.193)$$

verknüpft. Allgemein handelt es sich eigentlich bei allen Größen um Tensoren, wobei der Dehnraten-Tensor aus dem Dehnungstensor durch zeitliche Ableitung aller Komponenten hervorgeht. Der Viskositätstensor ist formal ein Analogon zum Elastizitätstensor, d.h. es kann theoretisch eine Vielzahl von unabhängigen Einträgen geben, die ein anisotropes viskoses Verhalten von Materialien beschreiben. In der Regel wird aber isotropes viskoses Verhalten betrachtet, sodass nur noch zwei unabhängige Viskositäten im Viskositätstensor vorkommen, nämlich die Scherviskosität η_s und die Volumenviskosität η_v . Genau wie bei der Elastizität im isotropen Fall, beschreibt die Volumenviskosität das Materialverhalten bei volumenändernden Verformungen und die Scherviskosität das Materialverhalten bei volumenerhaltenden aber formändernden Scherverformungen. In diesem Fall sind die Hauptachsen des Dehnraten-Tensors genauso orientiert wie die des Spannungstensors. Plastisches Fließen erfolgt also in die

gleichen Richtungen, in die auch die Spannung wirkt. In Richtung positiver Zugspannungen erfolgen positive Dehnungen und in Richtung negativer Druckspannungen kommt es zur Stauchung (negative Dehnung) des Materials. Außerdem erfolgen plastische Scherungen nur entlang solcher Ebenen an denen auch Scherspannungen anliegen. Im Zusammenhang mit inkompressiblen Flüssigkeiten fällt die Volumenviskosität häufig weg, sodass es sich bei nicht weiter spezifizierten Viskositäten in der Regel um Scherviskositäten isotroper, inkompressibler Medien handelt.

Beim plastischen Verhalten [42] findet im Gegensatz dazu erst dann eine plastische Verformung statt, wenn eine kritische Spannung, die Fließspannung σ_y , erreicht wird; vorher ist das Verhalten elastisch. Für das Vorhandensein von plastischem Verhalten in diesem Sinne ist es also notwendig, dass in dem Material bei Verschiebung zunächst rückstellende Kräfte erzeugt werden, andernfalls kann keine Spannung aufgebaut werden. Fließt das Material ab Erreichen der Fließspannung bei konstanter Spannung mit der von außen vorgegebenen Dehnrage, ist das Verhalten ideal plastisch. Muss die angelegte Spannung zur Aufrechterhaltung des Fließens kontinuierlich gesteigert werden, liegt (Kalt-)Verfestigung (engl. work hardening) vor, beim gegenteiligen Fall entsprechend Entfestigung (engl. work softening).

Für das Auftreten von plastischer Verformung lässt sich formal eine Fließbedingung der Form

$$f(\bar{\sigma}) = 0 \tag{2.194}$$

formulieren, wobei f eine spannungsabhängige Fließfunktion darstellt. Plastizität tritt bei den Spannungszuständen auf, bei denen die Fließfunktion die Fließbedingung erfüllt. Die Herausforderung ist also, die zum Materialverhalten passende Fließfunktion zu bestimmen, von denen in der Vergangenheit bereits zahlreiche für unterschiedlich komplexes Materialverhalten entwickelt wurden; ein guter Überblick über die gängigsten Fließfunktionen und Fließbedingung ist u.A. in [42] enthalten. Die einfachsten sind das von Mises- und das Tresca-Kriterium für isotrope Materialien, die sich unter Druck- und Zugbelastung gleich verhalten und unabhängig von der hydrostatischen Spannung sind. Das Mohr-Coulomb-Kriterium berücksichtigt darüber hinaus Normalspannungen auf den Gleitebenen und das Drucker-Prager-Kriterium ergänzt eine allgemeinere Abhängigkeit von der hydrostatischen Spannung. Für poröse Metalle wurde das von Mises-Kriterium zum Gurson-Kriterium erweitert, in dem explizit die Porosität des Materials enthalten ist. Noch komplexere Modelle, wie z.B. das Pitman-Schaeffer-Gray-Stiles-Kriterium [161, 162] decken Effekte wie Kompressibilität, Dilatanz und Kontraktanz ab und wurden ursprünglich für die Beschreibung des Verhaltens granularer Materialien entwickelt.

Die Fließbedingung beschreibt für die verschiedenen Fließfunktionen verschieden geformte Hyperflächen im 6-dimensionalen Spannungsraum; die Fließfunktion ist natürlich auch außerhalb der Fließfläche definiert. Stellt man die Spannungen im Hauptspannungsraum dar, reduziert sich die Dimensionalität des Spannungsraumes von 6 auf 3 Dimensionen und die Fließflächen können graphisch dargestellt werden. Für das von Mises-Kriterium erhält man

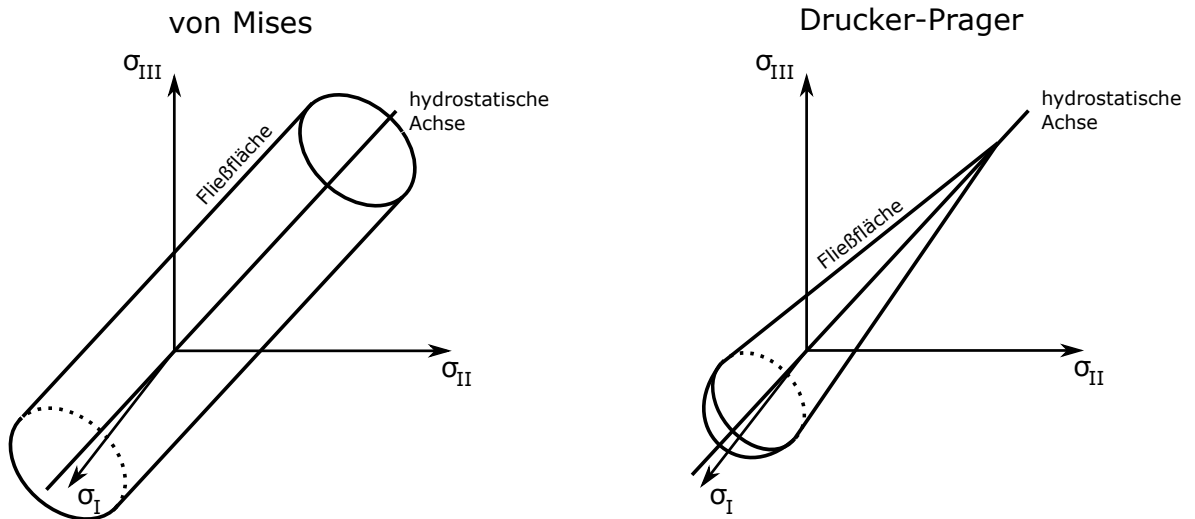


Abbildung 2.40: Skizzen der Fließflächen des von Mises-Kriteriums und des Drucker-Prager-Kriteriums im Hauptspannungsraum.

so z.B. den bekannten Zylinder und für das Drucker-Prager-Kriterium entsprechend einen Kegel mit Endkappe (siehe Abb. 2.40). Ein Spannungszustand wird hier durch einen Punkt im Hauptspannungsraum repräsentiert²⁸, der sich bei Änderung der Belastung im Spannungsraum verschiebt – in jedem inkrementellen Zeitschritt dt um $d\bar{\sigma}$. Trifft dieser Punkt auf die Fließfläche, ist die Fließbedingung erfüllt und es kommt zu plastischer Deformation. Die Mittelachsen der Fließflächen entsprechen (normalerweise) der ersten Raumachse, welche die Gesamtheit aller hydrostatischen Spannungszustände repräsentiert. Die Raumkoordinaten des Spannungszustandes in Richtung der hydrostatischen Achse beschreiben somit den hydrostatischen Teil der Spannung und die verbleibende Abweichung senkrecht dazu entspricht dem deviatorischen Anteil der Spannung. Man erkennt also direkt an der Gestalt der Fließflächen, dass das von Mises-Kriterium unabhängig von der hydrostatischen Spannung ist und nur vom Spannungsdeviator abhängt, wohingegen die Abhängigkeit des Drucker-Prager-Kriteriums von der hydrostatischen Spannung offensichtlich ist.

Entscheidend für das plastische Materialverhalten sind aber die Vorgänge, welche durch das Erreichen der Fließfläche initiiert werden²⁹. Der bisherige Formalismus macht nämlich keinerlei Aussage darüber, wie schnell sich das Material bei Erreichen der Fließfläche verformt oder in welche Richtung. Die Beantwortung dieser Fragestellung ist Gegenstand des Fließgesetzes und erfolgt auf Grundlage des plastischen Potentials. Bei assoziierten Fließgesetzen ist das plastische Potential identisch mit der Fließfunktion f , bei nicht-assozierten Fließgesetzen ist das nicht der Fall. Dort wird das plastische Potential zusätzliche modelliert, um

²⁸Die Orientierung des Hauptspannungsraums gegenüber dem Laborkoordinatensystem ist hier komplett unbestimmt und es kann z.B. zu beliebigen Drehungen des Hauptspannungsraumes gegenüber dem Laborkoordinatensystem während der Änderung des Spannungszustandes kommen.

²⁹Hier erfolgt eine vereinfachte Darstellung. Die vollständige Komplexität ist z.B. in [42] dargestellt.

einen weiteren Freiheitsgrad in das Modell einzubringen. Hier wird der Einfachheit halber nur der assoziierte Fall betrachtet, Weiterführendes ist z.B. in [42] enthalten. Die Einträge des plastischen Dehnratenensors ergeben sich dann aus der Fließfunktion (allgemeiner: dem plastischen Potential) mit

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^p = \dot{\gamma} \frac{\partial f}{\partial \sigma_{ij}}, \quad \dot{\gamma} > 0 \quad (2.195)$$

wobei $\dot{\gamma}$ ein skalarwertiger, positiver plastischer Multiplikator ist. Aus Gl. (2.195) folgt direkt, dass die plastische Dehnraten bzw. das Dehnungsinkrement genauso orientiert sind, wie der Gradient der Fließfunktion/des plastischen Potentials. Dieser Gradient steht immer senkrecht auf der Fließfläche³⁰ (vgl. Abb. 2.41), weshalb dieser Sachverhalt als Normalitätsbedingung bezeichnet wird. Daraus folgt außerdem, dass die Hauptachsen des plastischen Dehnratenensors bzw. des Tensors des plastischen Dehnungsinkrements, genauso orientiert sind, wie die Hauptachsen des Hauptspannungsraums (Koaxialitätsbedingung); die Implikationen sind die gleichen wie oben bei der Viskosität beschrieben. Assoziierte Fließgesetze und die Normalitätsbedingung haben sich für die Beschreibung der Plastizität vieler metallischer Werkstoffe bewährt. Bei Gestein, Sand und granularen Materialien, oder allgemein druckabhängigen, dilatierenden Materialien, scheitern sie jedoch häufig, weshalb nicht-assozierte Materialgesetze verwendet werden müssen, bei denen die Normalitätsbedingung und damit auch die Koaxialitätsbedingung ihre Gültigkeit verlieren [42, 163].

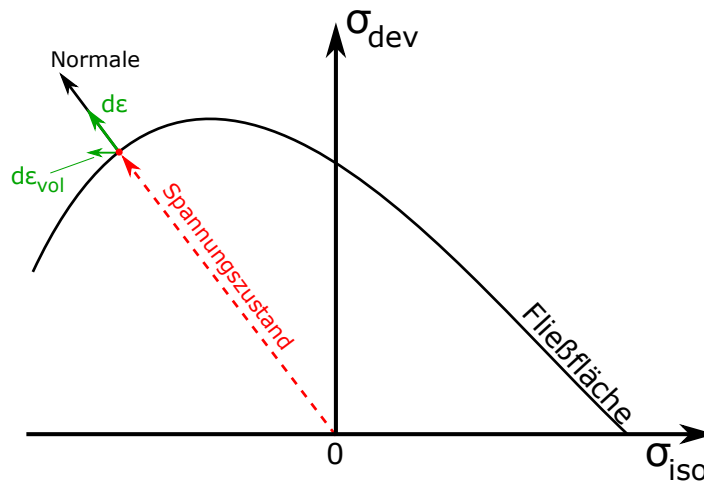


Abbildung 2.41: Zweidimensionale Darstellung einer Fließfläche eines assoziierten Fließgesetzes mit der hydrostatischen Spannung als x-Achse und einer deviatorischen Spannung als y-Achse. Der aktuelle Spannungszustand wird durch einen Punkt, hier auf der Fließfläche, gekennzeichnet. Das resultierende Dehnungsinkrement $d\varepsilon$ entlang der Normalen auf der Fließfläche, besitzt eine isotrope Dehnungskomponente $d\varepsilon_{vol}$, die kollinear mit der σ_{iso} Achse ist.

³⁰Bei assoziierten Fließgesetzen.

Für Fließflächennormalen, die nicht senkrecht auf der hydrostatischen Spannungsachse stehen, kommt es zu Kompression, Dilatation, Dilatanz oder Kontraktanz, da die resultierende Dehnrate/Dehnungsinkrement einen hydrostatischen Dehnungsanteil besitzen (siehe Abb. 2.41). Wenn die Fließflächennormale bei einem Spannungszustand eine Komponente in Richtung negativer hydrostatischer Spannung besitzt, folgt eine Volumenabnahme durch Kompression oder Kontraktanz, andernfalls eine Volumenzunahme durch Dilatanz bzw. Dilatation. Kontraktanz bzw. Dilatanz liegen dann vor, wenn bei einer reinen Scherspannung die resultierende Scherdehnung durch einen isotropen Dehnungsanteil ergänzt wird. Die Orientierung der Hauptachsen des Dehnratentensors wird durch den isotropen Anteil offensichtlich nicht beeinflusst. Kompression bzw. Dilatation sind die analogen Prozesse, die jedoch durch Normalspannungen hervorgerufen werden.

Die zeitliche Entwicklung des plastischen Fließens wird durch das Zusammenspiel von der Entwicklung des Belastungszustandes und der Reaktion des Materials darauf bestimmt. Die Entwicklung des Belastungszustandes bedeutet hier, wie sich in jedem Zeitinkrement der Spannungszustand $d\bar{\sigma}$ in Bezug auf das plastische Potential (hier die Fließfläche FF)³¹ entwickelt. Es müssen nur drei relevante Fälle unterschieden werden (siehe auch Abb. 2.42)

$$\frac{\partial f}{\partial \bar{\sigma}} : d\bar{\sigma} \begin{cases} > 0, & \text{Lastzunahme normal zu FF} \\ = 0, & \text{neutrale Laständerung entlang FF} \\ < 0, & \text{Lastabnahme normal zu FF} \end{cases} \quad (2.196)$$

Das Frobenis-Skalarprodukt ($:$) wirkt hier analog zum gewohnten Skalarprodukt zwischen Vektoren und liefert ein verallgemeinertes Maß für die Projektion von $d\bar{\sigma}$ entlang der Normalen auf die Fließfläche. Im Hauptspannungsraum sind das Frobenis-Skalarprodukt ($:$) und das Skalarprodukt (\cdot) zweier Vektoren identisch.

Der plastische Multiplikator $\dot{\gamma}$ hängt von diesem Belastungszustand in der Form

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{H(\vartheta)} \left(\frac{\partial f}{\partial \bar{\sigma}} : d\bar{\sigma} \right) \quad (2.197)$$

ab, wobei H eine skalarwertige Funktion ist, die von der vorherigen Verformungsgeschichte ϑ abhängt und das Verfestigungsverhalten des Materials beschreibt. Gleichung (2.197) gilt in genau dieser Form auch bei nicht-assoziierten Fließgesetzen. Die Verformungsgeschichte wird hier als Platzhalter mit ϑ bezeichnet und kann im konkreten Fall nahezu beliebig komplex von plastischer Dehnung, Temperatur, Druck, Dehnrate, usw. abhängen; weitergehende Informationen zu dem Thema finden sich in [42]. Zusammen mit der Bedingung $\dot{\gamma} > 0$ sind

³¹Assoziiertes Materialgesetz.

also drei verschiedenen plastische Reaktionen des Materials nach Erreichen der Fließbedingung möglich:

$$\begin{aligned}
 H > 0, & \quad \frac{\partial f}{\partial \bar{\sigma}} : d\bar{\sigma} > 0, & \text{Verfestigung} \\
 H < 0, & \quad \frac{\partial f}{\partial \bar{\sigma}} : d\bar{\sigma} < 0, & \text{Entfestigung} \\
 H = 0, & \quad \frac{\partial f}{\partial \bar{\sigma}} : d\bar{\sigma} = 0, & \text{ideal plastisch}
 \end{aligned}
 \tag{2.198}$$

Zusätzlich ist bei Lastabnahme (2. Fall in Gl. (2.198)) natürlich immer die elastische Entlastung möglich, also das Verlassen der Fließfläche in Richtung betragsmäßig³² kleinerer Spannungen.

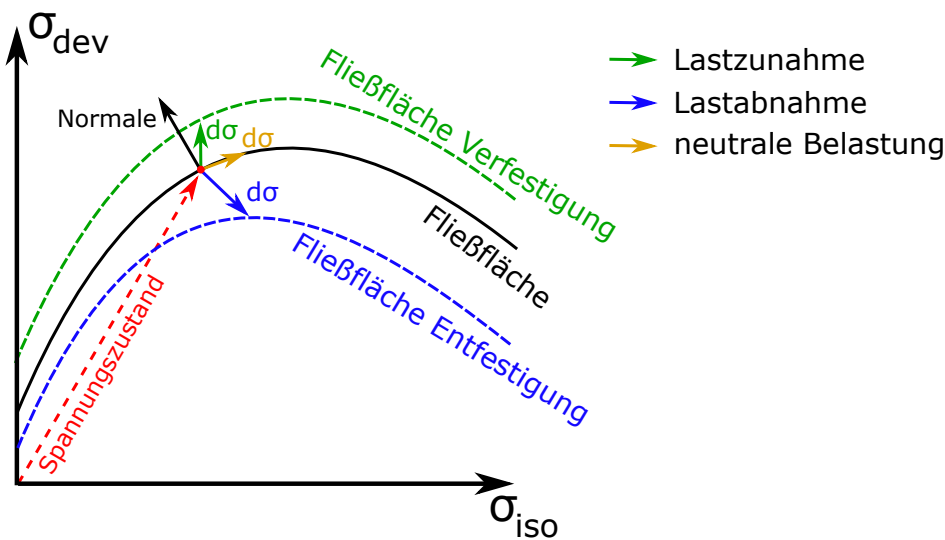


Abbildung 2.42: Zweidimensionale Darstellung der verschiedenen Belastungszustände und der entsprechenden Entwicklungen der Fließfläche (bzw. des plastischen Potentials).

Solange plastische Verformung stattfindet, muss der Spannungszustand die Fließbedingung erfüllen, also der entsprechende Punkt im Spannungsraum auf der Fließfläche bleiben. Bei Verfestigung und Entfestigung bewegt sich der Spannungszustand aber (teilweise) normal zur ursprünglichen Fließfläche, weshalb eine entsprechende Anpassung derselben durch eine Modifikation der Fließfunktion notwendig wird. Dabei kann die Form der Fließfläche als Folge von Ver-/Entfestigung angepasst werden oder die Fließfläche im Spannungsraum als Ganzes verschoben werden. Formal wird dadurch die Fließfunktion selbst ebenfalls von der Verformungsgeschichte abhängig, also $f(\bar{\sigma}) \rightarrow f(\bar{\sigma}, \vartheta)$.

Die Besprechung der kontinuumsmechanischen Plastizitätstheorie wird an dieser Stelle abgebrochen; ihr grundsätzlicher Aufbau und die elementarsten Folgerungen sind im Grundsatz

³²Der Betrag ist hier im allgemeinen Fall bei Tensoren die Frobeniusnorm.

dargestellt. Die eigentliche Arbeit bestünde in der Identifikation oder Entwicklung passender Fließfunktionen, ggf. plastischer Potentiale und Verfestigungsgesetze, wodurch eine quantitative theoretische Beschreibung der makroskopischen Plastizität möglich wird. Das ist jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit. Trotzdem ist die Plastizitätstheorie, selbst in dieser oberflächlichen Form, nützlich um die Daten der makroskopischen Verformung im Ergebnisteil aufzubereiten und zu interpretieren.

2.6.2 Thermodynamische Beschreibung und thermische Aktivierung

Im Gegensatz zur kontinuumsmechanischen Plastizitätstheorie, konzentriert sich die mikroskopische Beschreibung auf die Mechanismen, durch die die permanenten Relativverschiebungen im Gitter oder im Polykristall erzeugt werden. Die Aktivierbarkeit dieser Mechanismen in einem Material – bei gegebenen Bedingungen wie Temperatur, (Mikro-)Struktur etc. – hängt dabei von der angelegten Spannung ab. Das ist genau wie in der Kontinuumsmechanik und muss auch so sein, denn grundsätzlich beschreiben beide Ansätze den gleichen Vorgang. Das Analogon eines Plastizitätsmechanismus zur Fließbedingung ist die Aktivierungsspannung (oder Scherwiderstand, engl. glide resistance) τ , welche die angelegte Spannung erreichen muss, um den Mechanismus zu aktivieren. Sie lässt sich thermodynamisch als Fortsetzung zu dem Formalismus herleiten, der oben bei der Elastizität benutzt wurde (siehe Gl. (2.39ff)). Um damit die Brücke von der makroskopischen Kontinuumsmechanik zur mikroskopischen Betrachtung zu schlagen, wird das Gesamtsystem, welches durch ein thermodynamisches Potential wie F beschrieben wird, in Subsysteme unterteilt, sodass $F = \sum F_i$ ist. Diese Subsysteme sollen nun so gewählt sein, dass jeder lokal ablaufende Plastizitätsmechanismus durch ein eigenes Subsystem repräsentiert wird. Zudem sollen Plastizitätsmechanismen verschiedener Subsysteme sich nicht gegenseitig beeinflussen, sondern wie in [32] parallel zueinander ablaufen. Die folgende Darstellung stützt sich im Wesentlichen auf [164] und [165] und wurde bereits in früheren Arbeiten [25, 166, 167, 30] in ähnlicher Weise aufgegriffen.

Im elastischen, also reversiblen Fall gilt $dF = dW|_{T=\text{const}}$ und damit

$$\sigma_{ij} = \left. \frac{\partial f}{\partial \varepsilon_{ij}} \right|_{T=\text{const}} = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial W}{\partial \varepsilon_{ij}} \right|_{T=\text{const}}. \quad (2.199)$$

Das ist der Fall, in dem gemäß dem Prinzip der maximalen Arbeit bei konstanter Entropie die maximale mechanische Arbeit am System verrichtet wird [119]. Bei irreversiblen Vorgängen nimmt die Entropie zu, sodass $dF < dW|_{T=\text{const}}$ gilt. Damit ergibt sich für die durch die Verformung dissipierte Energie $d\Psi$ nach [164]

$$d\Psi = V \underbrace{\sum_i \sum_j \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}}_{dW} - dF \geq 0. \quad (2.200)$$

Die Aktivierungsspannung ist im Prinzip genauso definiert wie die allgemeine Spannung σ zuvor, also

$$\tau_{ij} = \left. \frac{\partial f}{\partial \varepsilon_{ij}} \right|_{T=\text{const}}, \quad (2.201)$$

nur dass hier die Einschränkung $dF = dW|_{T=\text{const}}$ in den allgemeineren Fall $dF \leq dW|_{T=\text{const}}$ übergeht.

Mit Gl. (2.201) erhält man dann aus Gl. (2.200) den Zusammenhang für die dissipierte Energie

$$d\Psi = V \sum_i \sum_j d\varepsilon_{ij} (\sigma_{ij} - \tau_{ij}). \quad (2.202)$$

Für jeden Belastungsfall $\sigma \neq 0$ erzeugt man, neben plastischer Dehnung, immer auch elastische Dehnung, weshalb zunächst die Implikationen dieses Formalismus in Bezug auf elastische Vorgänge betrachtet wird. Dieser Fall ist in Abb. 2.43 (S. 117) für eindimensionale Spannungen und Dehnungen dargestellt. Zwingt man einem elastischen Material eine Dehnung ε_f auf, bzw. belastet es mit einer entsprechenden Spannung σ_f , gilt in jedem Punkt der Belastungskurve $\sigma = \tau$ und damit $d\Psi = 0$, es wird also keine Energie dissipiert. Die verrichtete mechanische Arbeit, die der Fläche unter der τ Kurve entspricht, ist in Form von potentieller Verzerrungsenergie ΔW im Material gespeichert. Eine Entlastung entspricht einer Dehnung in negative ε -Richtung und setzt, formal durch den Vorzeichenwechsel von ε , die Verzerrungsenergie $-\Delta W$ wieder frei. Das gilt, solange die Bedingung für lineare Elastizität erfüllt ist, für beliebige Dehnungen/Spannungen.

Bei einer plastischen Verformung erreicht man, im Unterschied zur elastischen, ein neues lokales Minimum in F bei höheren Dehnungswerten ε_B (siehe Abb. 2.44, S. 119). Altes und neues Energieminimum sind durch eine freie Energiebarriere voneinander getrennt. Der plastische Dehnungsunterschied $\Delta\varepsilon_p$ zwischen den Minima, sowie Form und Höhe der Energiebarriere, sind abhängig von dem Plastizitätsmechanismus. Ein fiktives Beispiel für solch einen elastisch-plastischen Vorgang ist in Abb. 2.44 (S. 119) gezeigt.

Hier wird von außen eine Spannung σ_a auf das Material aufgebracht, was eine initiale elastische, reversible Dehnung ε_s verursacht; diese Dehnung muss nicht zwangsweise linear elastisch sein. Allerdings muss bis zu diesem Punkt stets $\sigma = \tau$ gelten. Anhand des $\tau - \varepsilon$ Diagramms kann man erkennen, dass der Punkt bei ε_s und $\tau(\varepsilon_s) = \sigma_a$ stabil ist, da für eine weitere Dehnung eine Erhöhung der Spannung notwendig wäre. Für das Überwinden der Barriere ist eine Spannungserhöhung auf den Maximalwert $\hat{\tau}$, der sogenannten athermischen Grenzspannung, notwendig.

Erreicht man diesen Wert, wird eine plastische Dehnungszunahme bis zum nächsten stabilen Punkt (hier ε'_s) bewirkt. Bei dieser plastischen Dehnung ist $\tau < \sigma_a$, sodass $d\Psi > 0$ ist, also Energie dissipiert wird. Am neuen stabilen Punkt stellt sich bei $\sigma_a \neq 0$ natürlich wieder eine

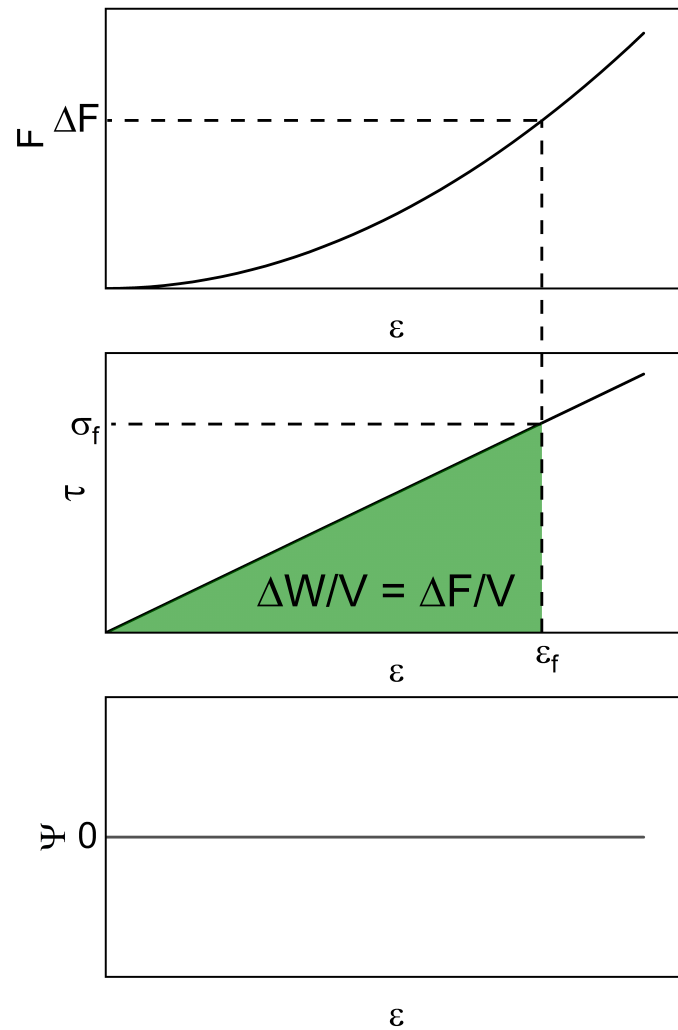


Abbildung 2.43: Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen freier Energie F , angelegter Spannung σ und Scherwiderstand τ , sowie dissipierter Energie Ψ für den elastischen Fall. Details siehe Text.

entsprechende elastische Dehnung ein, deren Abbau die elastisch gespeicherte Verzerrungsenergie $-\Delta W$ wieder freisetzt – vorausgesetzt, die elastischen Eigenschaften des Materials wurden durch die plastische Verformung nicht verändert.

In der Regel wird die angelegte Spannung die athermische Grenzspannung aber nicht erreichen können, da die Barriere vorher durch die thermischen Schwingungen der Atome überwunden wird. Dazu ist eine zufällige, kollektive Bewegung aller am Plastizitätsprozess beteiligten Atome in der Art nötig, dass momentan eine effektive lokale Dehnung und Spannung³³ entsteht, durch welche die Lücke zu $\hat{\tau}$ und $\hat{\epsilon}$ geschlossen wird. Die plastische Dehnung läuft ab da, genau wie oben, selbstständig ab, wobei in jedem plastischen Dehnungsincrement $d\epsilon_p$ die mechanische Arbeit $dW = \sigma_a d\epsilon_p$ verrichtet wird. Zwischen ϵ_s und dem instabilen Gegenpart auf der

³³Die Spannung ist die rückstellende Kraft der thermischen Schwingungen.

abfallenden Flanke der Barriere ε_i ist $\tau > \sigma$ und damit $d\Psi < 0$. Es muss also in diesem Bereich ΔF^* am System verrichtet werden, was einerseits durch mechanische Arbeit $\Delta W = \sigma_a(\varepsilon_i - \varepsilon_s)$ und andererseits durch thermische Arbeit in Form von ΔG^* erfolgt. Das Auftreten der freien Enthalpie ΔG^* erklärt sich durch die Konstanz von Temperatur und Druck, wobei letzteres aus der Konstanz von σ_a folgt. Die am System zu verrichtende Arbeit in Form von freier Energie setzt sich damit aus $\Delta F^* = \Delta W + \Delta G^*$ zusammen, wobei der Stern die zu verrichtenden Aktivierungsenergien kennzeichnet. Mit dem Einsetzen der plastischen Verformung gilt also $dG = -d\psi$, und zwar auch nach dem Bereich ε_i bis ε_s . Die Aktivierungsenergie ΔG^* wird dem System beim Überwinden der Barriere entzogen und anschließend über die Dissipation $dG = -d\psi$ wieder zugeführt. Der Unterschied zwischen insgesamt verrichteter mechanischer Arbeit ΔW_g und insgesamt dissipierter Energie $\Delta\psi_g$ ist der Unterschied zwischen altem und neuem Minimum in der freien Energie ΔF .

Die Verfestigung aus dem vorherigen Abschnitt entspricht hier einer Erhöhung von $\hat{\tau}$ durch plastische Verformung. Das kann z.B. in einem Subsystem (d.h. Teilvolumen) durch einen Versetzungsaufstau an der Korngrenze verursacht werden. Dann interagieren nachfolgende Versetzungen mit dem Spannungsfeld der aufgestauten Versetzungen (siehe z.B. [165, 168]) und erzeugen so beim Gleiten über die gleiche Distanz³⁴ eine größere Zunahme der potentiellen Energie und damit von F . Die daraus resultierende Zunahme der Steigung von F erzeugt dann einen Anstieg von τ und somit auch von $\hat{\tau}$. Die Entfestigung entspricht der Umkehrung eines solchen Vorgangs. Wenn die gesamte Verformung im Material nur von einem Mechanismus getragen wird, der quasi isotrop im Materialvolumen stattfindet, ist die Beschreibung des Gesamtsystems und der Subsysteme identisch, andernfalls sind sie nur formal ähnlich.

Die Dehnrage, mit der die plastische Verformung abläuft, ist durch die thermisch aktivierte Überwindung der Potentialbarriere bestimmt. Das heißt, wenn von außen die athermische Grenzspannung $\sigma = \hat{\tau}$ angelegt wird, kann die plastische Verformung beliebig schnell ablaufen. Praktisch wird die maximale Dehnrage dadurch beschränkt, dass die Geschwindigkeit der Plastizitätsmechanismen durch die Schallgeschwindigkeit im Material begrenzt ist. Für alle Fälle $\sigma < \hat{\tau}$ ergibt sich die Dehnrage $\dot{\varepsilon}$ aus dem Produkt der Rate R , mit der die Barriere überwunden wird, und dem dadurch hervorgerufenen Dehnungsinkrement $\Delta\varepsilon$, also

$$\dot{\varepsilon} = R \Delta\varepsilon. \quad (2.203)$$

Die Rate R hängt wiederum von der Frequenz ν ab, mit der die thermischen Fluktuationen versuchen, die Barriere zu überwinden, sowie von der Wahrscheinlichkeit $P(\Delta G^*, T)$, mit der eine thermische Fluktuation auftritt, deren Energie größer oder gleich der benötigten Aktivierungsenergie ΔG^* ist. Man erhält also

$$R = \nu P(\Delta G^*, T). \quad (2.204)$$

³⁴Das entspricht der Erzeugung einer gleichen Dehnung $d\varepsilon$.

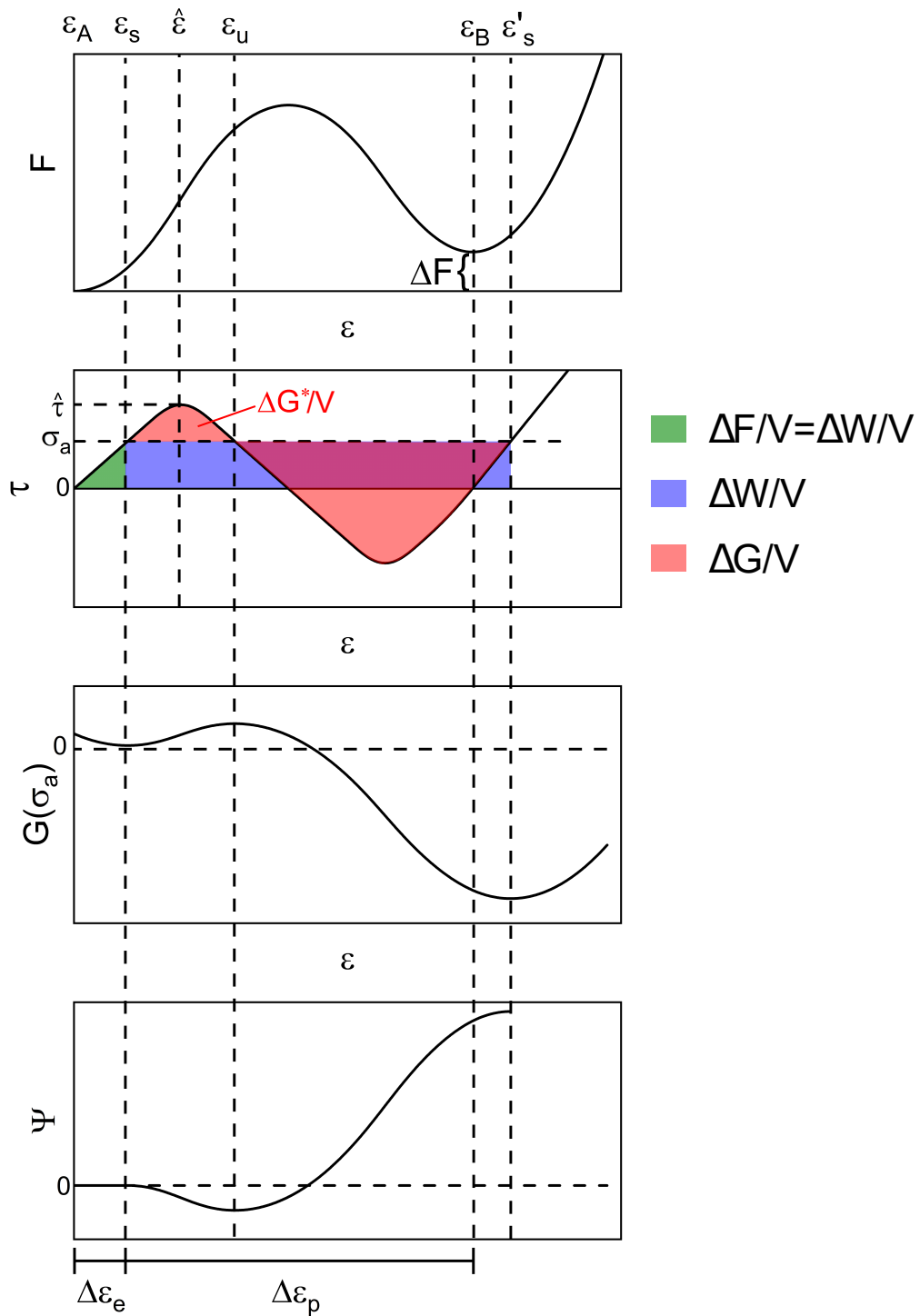


Abbildung 2.44: Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen freier Energie F , angelegter Spannung σ und Scherwiderstand τ , sowie dissipierter Energie Ψ für den plastischen Fall. Zusätzlich ist der Zusammenhang zur hier relevanten Gibbs Energie G dargestellt. Details siehe Text.

Die thermischen Fluktuationen sind, mechanistisch betrachtet, kollektive Bewegung aller am Plastizitätsprozess beteiligten Atome, was im Prinzip identisch zu den atomaren Schwingungen ist, die durch die Phononen beschrieben werden. In einem Subsystem ist die räumliche Ausdehnung des Plastizitätsmechanismus, über den die kollektive Schwingung stattfinden muss, daher mit der Wellenlänge des entsprechenden Phonons korreliert. Für die Wahrscheinlichkeit P gilt die Bose-Einstein-Statistik, die für große Aktivierungsenergien ΔG^* in die gebräuchlichere Maxwell-Boltzmann-Statistik übergeht, sodass man den gewohnten Arrhenius-Ausdruck aus Frequenzfaktor und Boltzmannfaktor erhält, wie er auch in [164, 165, 25, 166, 167, 30] verwendet wird. Man erhält also

$$P(\Delta G^*, T) \sim \frac{1}{\exp\left(\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) - 1} \xrightarrow{\Delta G^* \gg k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right). \quad (2.205)$$

Die Frequenz ν entspricht dann $\nu = \omega/2\pi$, wobei ω die Kreisfrequenz des Phonons ist, wie sie in Kapitel 2.3 angegeben ist. Diese hängt in komplexer Art von Länge und Orientierung des Phononenvektors \vec{q} und der Mode (z.B. transversal, longitudinal) ab, folgt aber im Prinzip ebenfalls der Bose-Einstein-Statistik mit der Energie $E = \hbar\omega \approx \Delta G^*$, sodass die gleiche Proportionalität wie in Gl. (2.205) gilt. Die Frequenz ν wird häufig lediglich auf eine Größenordnung abgeschätzt ($\nu \lesssim 10^{11} \text{ s}^{-1}$) [164] oder grob genähert wie z.B. in [165], wo $\nu = \nu_D(\Omega/\Omega_0)^{1/3}$ mithilfe von Debye-Frequenz ν_D , Atomvolumen Ω_0 und Größe des Schervolumens Ω für Schertransformationen abgeleitet wird.

In dieser Arbeit wird die Näherung $\Delta G^* \gg k_B T$ genutzt; bei Raumtemperatur ist $k_B T \approx 0.025 \text{ eV}$, was deutlich kleiner ist als die zu erwartenden Werte für $\Delta G^* \approx 0.5 \text{ eV}$ [166] bzw. $\Delta G^* \approx 0.75 \text{ eV}$ [167] oder $\Delta G^* \approx 0.77 \text{ eV}$ [11]. Damit wird Gl. (2.204) zu

$$R = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) = \nu_0 \exp\left(-\frac{2\Delta G^*}{k_B T}\right), \quad (2.206)$$

wobei $\nu_0 \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ist, womit ν für den Fall $\Delta G^* = 0$ der Größenordnung von $\omega/2\pi$ für $|\vec{q}| \approx 0$ aus den Phononenrechnungen für PdAu entspricht.

Für die Dehnrate erhält man dann mit Gl. (2.206) und Gl. (2.203)

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{eff}^*}{k_B T}\right) \quad (2.207a)$$

$$= \Delta\varepsilon \nu_0 \exp\left(-\frac{2\Delta G_{eff}^*}{k_B T}\right) \quad (2.207b)$$

$$\approx \sum_i c_i \Delta\varepsilon_i \nu_0 \exp\left(-\frac{2\Delta G_i^*}{k_B T}\right). \quad (2.207c)$$

Hier beziehen sich Gl. (2.207a) und Gl. (2.207b) auf das Gesamtsystem; $\dot{\varepsilon}_0$ beschreibt die effektive, makroskopische athermische Dehnrates, $\Delta\varepsilon$ das effektive, makroskopische Dehnungsincrement durch den effektiven Plastizitätsprozess und ΔG_{eff}^* ist die effektive thermische Aktivierungsenergie aller an der Verformung beteiligten Mechanismen.

Die Gl. (2.207c) stellt die Summation über alle Subsysteme dar. Hier ist $\Delta\varepsilon_i$ die lokal im i -ten Subsystem erzeugte Dehnung durch den Plastizitätsmechanismus mit thermischer Aktivierungsenergie ΔG_i^* . Zusätzlich wird ein Gewichtungsfaktor c_i notwendig, der den Anteil des Subsystems am Gesamtvolumen repräsentiert. Genau genommen stellt Gl. (2.207c) nur eine Annäherung an Gl. (2.207a) oder Gl. (2.207b) dar, da eine einfache, gewichtete Summation von lokalen Dehnungen in Teilvolumina der Probe nicht zulässig ist. Die genaue Lösung erhielte man erst durch die Lösung aller Eshelby-Probleme [42, 60]. Außerdem ist bei der Betrachtung der Subsysteme nicht gewährleistet, dass nur ein einzelner Plastizitätsmechanismus darin enthalten ist. Allgemein müssen immer alle (stark) miteinander wechselwirkenden Prozesse in einem gemeinsamen Subsystem enthalten sein und bilden zusammen einen effektiven Plastizitätsprozess, wodurch $\Delta\varepsilon_i$ und ΔG_i^* streng genommen auch effektive Größen auf kleinerer Längenskala sind. Im Beispiel mit der Aufstauung von Versetzungen an der Korngrenze müssten z.B. alle miteinander wechselwirkenden Versetzungen im selben Subsystem enthalten sein.

In Übereinstimmung mit dem oben Gesagten, ergibt sich in dieser Beschreibung als athermischer Grenzfall ($\Delta G^* = 0$) eine Verformung, bei der sich der Plastizitätsmechanismus mit Schallgeschwindigkeit bewegt. Streng genommen müsste man in diesem Fall eigentlich auf die Näherung $\Delta G^* \gg k_b T$ verzichten und erhielte divergierende Dehnrates, wie es auch in [165] der Fall ist; physikalisch sinnvoll ist das aber nicht.

Des Weiteren lässt sich feststellen, dass im Prinzip die Fließspannungen alle Verformungsprozesse dehnratesabhängig bzw. temperaturabhängig sind oder umgekehrt, dass jeder Plastizitätsmechanismus zu einem viskosen Fließen führt [169]. In der Praxis ist die Dehnratesabhängigkeit/das viskose Verhalten bei den Prozessen, die die Aktivierungsbarriere im Wesentlichen nicht thermisch überwinden, aber oft so gering, dass dieser Aspekt in den gängigen Beschreibungen vernachlässigt wird (z.B. Versetzungsgleiten bei niedrigen homologen Temperaturen).

Bisher wurden plastische Verformungen bei konstanter angelegter Spannung betrachtet. Im Experiment wurde die Verformung jedoch geschwindigkeitskontrolliert durchgeführt, d.h. die angelegte Spannung ist variabel und kann durch das Auftreten eines Scherereignisses kurzzeitig abgesenkt werden. Die geleistete mechanische Arbeit und die dissipierte Energie, wie sie in Abb. 2.44 (S. 119) dargestellt sind, stellen daher obere Schranken dar.

Für nanokristalline Materialien, in denen eine Vielzahl von Plastizitätsmechanismen möglich sind, bedeutet das, dass bei gegebener Dehnrates die Spannung im Material solange ansteigt, bis die Gesamtheit aller bei dieser Spannung/Temperatur/etc. aktiven Prozesse die von außen vorgegebene, effektive Dehnrates erreicht.

Laufen diese Prozesse vollständig parallel zueinander ab, also ohne gegenseitige Beeinflussung oder Abhängigkeit, wird das Geschehen von dem Prozess mit der geringsten Aktivierungsenergie dominiert, sofern dieser Prozess alleine fähig ist, die geforderte makroskopische Dehnrates bereitzustellen (vgl. $c_i \Delta \varepsilon_i$ in Gl. (2.207c)). Der Beitrag zur effektiven Dehnrates von Kombinationen untereinander abhängiger bzw. sich beeinflussender Prozesse ist immer durch den Mechanismus mit der höchsten Aktivierungsenergie begrenzt.

Kommen Mechanismen mit niedriger Aktivierungsenergie mit fortlaufender Verformung zum Erliegen, muss auf schwerer aktivierbare Prozesse ausgewichen werden, wodurch die angelegte Spannung steigen muss, um die Verformung aufrecht zu erhalten. Formal wird in diesen Fällen $c_i(\varepsilon_{p,i})$ von dem bereits geleisteten Beitrag dieses Prozesses zur plastischen Dehnung $\varepsilon_{p,i}$ abhängig. Dieser Vorgang ist identisch zu dem, der während der Relaxation von nanokristallinen Metallen auftritt und in [32] ausführlich beschrieben ist. Außerdem werden in [8] Indizien dafür geliefert, dass dieses relaxationsähnliche Verhalten einen Beitrag zur plastischen Verformung nanokristalliner Metalle liefert.

2.6.3 Plastizitätsmechanismen

Im vorherigen Abschnitt wurde dargelegt, dass Plastizitätsmechanismen mit niedrigen Aktivierungsenergien die plastische Verformung dominant beeinflussen. Die Aktivierungsenergie entspricht der Energieerhöhung im Material im transienten Zustand des aktiven Prozesses und skaliert näherungsweise mit der Anzahl der daran beteiligten Atome, deren Positionen während der Verformung kurzzeitig (stark) von regulären Gitterplätzen abweichen. Daher ist es energetisch günstig, plastische Verformung lokalisiert über die Verschiebung von Gitterdefekten zu realisieren, wobei eine niedrigere Dimensionalität des Defektes mit einer niedrigeren Aktivierungsenergie verbunden sein sollte.

Diesem Argument folgend sollte die Bewegung nulldimensionaler Defekte eigentlich entscheidend für die Plastizität sein (siehe Abb. 2.45a, S. 123). Deren Bewegung ist in der Regel diffusionskontrolliert, wobei die treibende Kraft dafür aus einer inhomogenen Änderung des chemischen Potentials an Grenz- und Oberflächen von Körnern resultiert, die durch den deviatorischen Anteil der Spannung hervorgerufen wird [169]; der isotrope Spannungsanteil führt zu einer homogenen Änderung des chemischen Potentials, sodass keine Gradienten und damit

keine treibende Kraft für die Diffusion erzeugt wird. Tatsächlich existieren eine Reihe von Modellen für diesen Prozess, wie z.B. Nabarro-Herring Kriechen [170, 171], Coble Kriechen [172] oder die Modelle von Lifshitz [173], Gibbs [174] oder Raj und Ashby [175]. Allerdings ist all diesen Prozessen gemein, dass sie nur relativ niedrige Dehnraten erreichen können, u.a. weil die Bewegung einer einzelnen Leerstelle/Atoms nur eine verschwindend geringe Gesamtdehnung erzeugt, weshalb diese Prozesse nur bei niedrigen Spannungen und hohen Temperaturen dominant zur Verformung beitragen [169]. Unter diesen Bedingungen können sie ihren Vorteil der leichten thermischen Aktivierbarkeit gegenüber dem Versetzungsgleiten voll ausspielen.

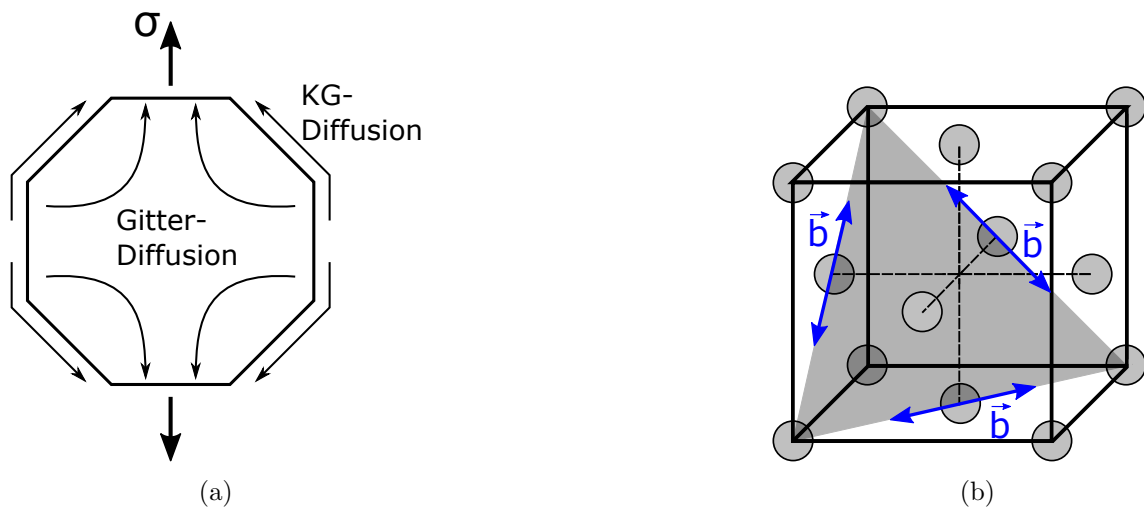


Abbildung 2.45: a) Diffusionskriechen von nulldimensionalen Defekten (Leerstellen, Fremdatome, ...) im Korn bei angelegter Spannung σ . Die Diffusion kann über die Korngrenzen (KG) oder durch das Gitter erfolgen und ist hier durch Pfeile veranschaulicht. b) Darstellung von $\langle 110 \rangle \{111}$ Gleitsystemen in der Einheitszelle des fcc Gitters. Die (111)-Ebene ist grau eingezeichnet und die drei möglichen Gleitrichtungen sind durch blaue Pfeile markiert.

Unter allen anderen Bedingungen, also niedrigen Temperaturen und/oder hohen Spannungen, kommt daher die Verschiebung des nächst höherdimensionalen Defektes zum Tragen, den Versetzungen. Die Versetzungsbewegung, auch Versetzungsgleiten genannt, erfolgt im einfachsten Fall entlang einer $\{111\}$ Gleitebene³⁵ und erzeugt eine lokale Verschiebung in Burgers-Vektorrichtung $\langle 110 \rangle$. Die insgesamt 12 unabhängigen $\{111\} \langle 110 \rangle$ Gleitsysteme in fcc Kristallen wurden bereits in Tabelle 2.5 (S. 103) gelistet. Die Lage dieser Gleitsysteme in der fcc Einheitszelle ist in Abb. 2.45b dargestellt. Zusätzlich gibt es in fcc Materialien weitere Gleitsysteme, die zwar energetisch ungünstiger sind, aber in manchen Fällen dennoch aktiviert werden können – unter anderem auch in nanokristallinem PdAu [50, 28].

³⁵Die Ebene, die Burgers- und Linienvektor enthält [70].

Die treibende Kraft für die Versetzungsbewegung in der Gleitebene ist die Scherspannung σ_{gn} entlang dieser Ebene in Gleitrichtung, also

$$\sigma_{gn} = \vec{g} \cdot (\vec{\sigma} \cdot \vec{n}), \quad (2.208)$$

wobei \vec{n} der Einheitsnormalenvektor auf die Gleitebene ist und \vec{g} der Einheitsvektor in Gleitrichtung. Für uniaxiale Spannungszustände erhält man damit den Spezialfall des Schmid'schen Schubspannungsgesetzes mit den beiden Richtungskosinus der Gleitebenenormalen und Gleitrichtung in Bezug auf die Richtung der angelegten Spannung $F/A = \sigma$ [70]

$$\sigma_{gn} = \sigma \underbrace{\cos(\beta) \cos(\lambda)}_m. \quad (2.209)$$

Der Schmidfaktor m gibt also lediglich an, auf welcher Gleitebene bei einer angelegten uniaxialen Spannung die betragsmäßig größte Scherspannung in eine Gleitrichtung anliegt. Die Bestimmung einer analogen Größe zu m für den Polykristall wurde von Taylor in [176] vorgeschlagen. Dieser Taylorfaktor ist für bcc und fcc Materialien $M \approx 3$ [70], gilt aber ebenfalls nur für uniaxiale Spannungszustände. Eine Anpassung von M für allgemeinere Vergleichsspannungen wurde in [177] vorgenommen und liefert für die von Mises Vergleichsspannung $M' = M/\sqrt{3}$ oder für die Tresca Vergleichsspannung $M' = M/2$.

Gleiten setzt dann ein, wenn σ_{gn} den Scherwiderstand τ überwindet. Die Details hängen von Umgebungsbedingungen (z.B. Temperatur und Druck), der aktuellen Mikrostruktur des Materials und von Prozessparametern wie konstante angelegte Spannung oder konstante Dehnrate ab.

Der Scherwiderstand der Versetzungen resultiert aus der Energieerhöhung während der Bewegung und ist im perfekten Gitter identisch zur Peierls-Spannung (vgl. Gl. 2.109 oder Gl. 2.110, S. 57). Darüber hinaus ist eine Erhöhung oder (seltener) Erniedrigung des Scherwiderstandes durch die Interaktion von Versetzungen mit weiteren Gitterdefekten wie Leerstellen, Fremdatomen, anderen Versetzungen, Korn- und Phasengrenzen, Ausscheidungen usw. möglich, was technisch zur Beeinflussung der Härte oder Festigkeit von Metallen und Legierungen vielfach eingesetzt wird [70, 168, 165].

Um die wohlbekanntesten, starken plastischen Verformungen von Metallen über Versetzungsbewegungen zu realisieren, wird außerdem eine Möglichkeit zur Erzeugung neuer Versetzungen benötigt. Gäbe es sie nicht, würden die anfänglich im Material vorhandenen Versetzungen mit fortschreitender Verformung aufgebraucht und eine weitere Verformung wäre nicht mehr möglich. Innerhalb von Kristalliten gibt es mehrere mögliche Prozesse, durch die vorhandene Versetzungen während der Verformung vervielfacht werden können. Der wahrscheinlich bekannteste ist die Frank-Read-Quelle [70, 107], aber es gibt weitere Prozesse wie die Bardeen-Herring-Quelle, die Multiplikation durch Versetzungsklettern oder mehrfaches Kreuzgleiten (multiple cross slip) erzeugt [70, 107]. Darüber hinaus können Korngrenzen als Quellen und

Senken für Gitterversetzungen dienen [70, 107], was insbesondere bei nanokristallinen Materialien von Bedeutung ist, da die Aktivierungsspannungen der intragranularen Multiplikationsprozesse umgekehrt mit ihrer Ausdehnung skalieren. In wenigen Nanometern großen Körnern führt das zu theoretischen Aktivierungsspannungen, die weit oberhalb der beobachteten Fließspannungen liegen [30].

Bei geringeren Spannungen gleiten Versetzungen, als Konsequenz der thermischen Aktivierung, in den seltensten Fällen als Ganzes ab, sondern i.d.R. stückweise durch die Nukleation und Bewegung von Kinks bzw. Kink-Paaren ab [70, 164]. Dabei handelt es sich um Knickstellen oder lokal begrenzte Ausstülpungen der Versetzungslinie in der Gleitebene, deren Nukleation und Verschiebung ein lokal beschränktes Abgleiten der Versetzung erzeugen (siehe Abb. 2.46). Da die Energiezunahme im transienten Zustand mit der Länge der gleitenden Versetzungslinie skaliert, kann dieser Prozess bereits bei geringeren angelegten Spannungen ablaufen. Der analoge „Defekt“ der Versetzungslinie senkrecht zur Gleitebene wird Jog genannt und erzeugt bei Bewegung ein Klettern der Versetzung, also eine Bewegungskomponente senkrecht zur Gleitebene, was im Zusammenspiel mit den Verzerrungsfeldern weiterer Gitterdefekte und bei erhöhten Temperaturen ($> 0.3T_m$) eine energetisch günstigere Versetzungsbewegung darstellen kann [70, 164]. Diese überwiegend thermisch aktivierten Versetzungsbewegungen sind für das (Versetzungs-)Kriechen von Metallen verantwortlich, also der (langsamen) plastischen Verformung von Metallen bei niedrigen Spannungen und meist erhöhten Temperaturen, die nicht von Diffusionsmechanismen dominiert wird.

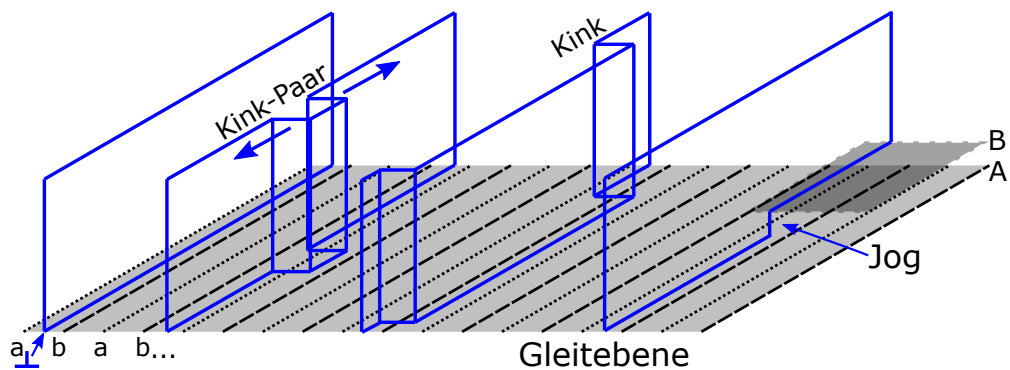


Abbildung 2.46: Illustration der Versetzungsbewegung über Kinks in der Versetzungslinie einer Stufenversetzung. Die zusätzlich eingeschobene Ebene ist blau umrandet in verschiedenen Zuständen gezeigt. Die Stapelfolge in 110-Richtung (...ab...) ist auf der Gleitebene gekennzeichnet. Beim Jog (rechts hinten) wird außerdem die Stapelfolge in 111-Richtung (...ABC...) angegeben.

In Polykristallen kann es zusätzlich zu Korngrenzengleiten kommen, bei dem benachbarte Körner in Folge einer Scherspannung an ihrer gemeinsamen Korngrenze relativ zueinander entlang der Korngrenze abgleiten [178]. Dieser Prozess kann als Diffusionsprozess aufgefasst

werden, der die erhöhte Diffusivität entlang der Korngrenze nutzt, um die Verschiebung eines Kornes relativ zu dem anderen zu erzeugen. Andererseits kann der Prozess auch über die Bewegung von Korngrenzenversetzungen beschrieben werden, deren Gleiten in der Korngrenzebene eine plastische Dehnung über die Grenze hinweg erzeugt. Ungeachtet dieser Details sind immer Akkomodationsmechanismen notwendig, um die Kohärenz des Gefüges zu wahren, wodurch zwei Arten von Korngrenzengleiten unterschieden werden können. Beim Rachinger-Gleiten [179] dient Versetzungsgleiten in den beteiligten Kristalliten als Akkomodationsprozess, bei dem die Kornformen erhalten bleiben, während beim Lifshitz-Gleiten [173] die Diffusion von Leerstellen als Akkomodationsprozess genutzt wird und zu einer Längung der Körnern in Zugrichtung führt. Damit sind beide Formen von Korngrenzengleiten keine reinen Einzelprozesse, sondern Kombinationen voneinander abhängiger Prozesse und damit ein Beispiel für diejenigen Subsysteme des vorherigen Abschnittes, die mehrere, sich gegenseitig beeinflussende Mechanismen enthalten.

Die plastische Verformung konventioneller, grobkristalliner Materialien in ihrer Gesamtheit ist also immer eine Überlagerung verschiedener Prozesse, wobei der oder die dominanten Prozesse von Mikrostruktur, Umgebungsbedingungen und Verformungsart abhängen. Um diese komplexen Zusammenhänge darzustellen, wurde eine Kartographierung für Deformationsmechanismen entwickelt, die Deformation-Mechanism-Maps [169, 180, 181, 182], die für ein Material die Dehnrates in Abhängigkeit der angelegten Spannung und Temperatur (Ashby-Frost) [169] oder in Abhängigkeit der Temperatur und Korngröße (Langdon-Mohamed) [181, 182] angeben. Der jeweils lokal dominante Mechanismus, der den größten Beitrag zur Dehnrates leistet, wird i.d.R. in den Karten ausgewiesen. Beispiele sind u.a. in [169] enthalten und in Abb. 2.47 schematisch dargestellt.

Im Zusammenhang mit nanokristallinen Materialien ist das Aufstauen von Versetzungen an Korngrenzen von besonderer Bedeutung. Korngrenzen stellen für das Versetzungsgleiten ein Hindernis dar, d.h. bei konstanter Spannung werden Versetzungen in der Regel nicht von der Grenze absorbiert oder transmittiert, sondern erhöhen durch die Wechselwirkung mit der Korngrenzen ihren Scherwiderstand und stauen sich daher vor ihr auf; eine detaillierte Behandlung dieses Themas ist in [116] zu finden. Die aufgestauten Versetzungen wechselwirken außerdem miteinander und allen nachfolgenden Versetzungen, sodass der Scherwiderstand mit wachsender Anzahl von Versetzungen weiter zunimmt [165, 168], was effektiv eine Verfestigung des Materials bewirkt. Eine Abnahme der Korngröße führt zu einer Zunahme der im Polykristall vorhandenen Korngrenzenfläche, sodass dieser Effekt verstärkt wird und die Grundlage für Feinkornhärtung darstellt. Die Zunahme der Fließspannung σ_y oder Härte wird in diesem Fall häufig durch die Hall-Petch Gleichung [18, 19, 164, 183]

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k_y}{D^x} \quad (2.210)$$

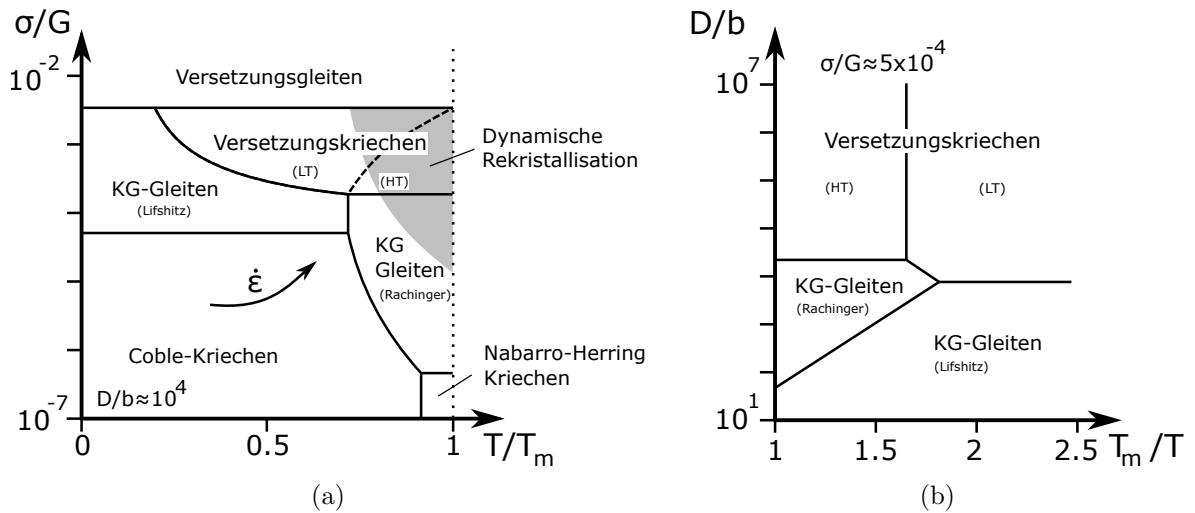


Abbildung 2.47: a) Beispielhafte Ashby-Frost Deformation-Mechanism-Map für fcc Metalle. Hier bezeichnet T_m die Schmelztemperatur, G den Schermodul des Materials und σ die Fließspannung. Das Versetzungskriechen wird in einen Hochtemperaturprozess (HT) und einen Prozess bei niedrigen Temperaturen (LT) unterschieden. Der Korndurchmesser D beträgt hier ca. 10^4 Burgers-Vektorlängen. b) Zu a) analoge Langdon-Mohammed Deformation-Mechanism-Map. Darstellung in Anlehnung an [180].

beschrieben. Hier sind σ_0 die Fließspannung im perfekten Kristall, k_y eine Materialkonstante, D die Korngröße und x wird in der klassischen Hall-Petch-Beziehung auf $1/2$ gesetzt. Allerdings gibt es Argumente dafür, diesen Parameter ebenfalls als materialabhängige Konstante zu behandeln [184].

Diese Beziehung verliert für nanokristalline Materialien ($D < 100$ nm) ihre Gültigkeit, und zwar je nach Untersuchung dadurch, dass die Steigung der Hall-Petch Geraden (siehe Abb. 2.48) bei kleinen Korngrößen abnimmt, null wird oder sogar negativ wird [16, 17, 14, 185]; bekannt ist dieser Befund unter dem Namen Hall-Petch Breakdown und wird gemeinhin als zentrales Argument genutzt, dass es beim Übergang zur Nanokristallinität zu einem Wechsel der Plastizitätsmechanismen kommen muss, oder wenigstens, dass die bisherigen Modelle in diesem Bereich unzureichend sind.

Tatsächlich ist das Gesamtbild noch viel dramatischer, denn der Hall-Petch Breakdown ist nur eines unter vielen Indizien, dass es zu grundlegende Änderungen in der Art und/oder Zusammensetzung von Mechanismen in Nanomaterialien kommt. Weitere „Breakdowns“ beim Übergang zur Nanokristallinität sind u.a. eine starke Zunahme der Dehnratenempfindlichkeit [11, 16, 17, 14, 166, 167, 186], eine deutliche Verkleinerung des Aktivierungsvolumens [11, 16, 17, 14, 166], eine Erhöhung der Temperaturabhängigkeit der Fließspannung [10, 11, 187, 167], das Aufkommen von Zug-Druck-Asymmetrie bei plastischer Verformung [30, 188, 189] und, eigentlich viel bemerkenswerter, eine duktil-spröde Asymmetrie unter Druck und Zug [5, 189].

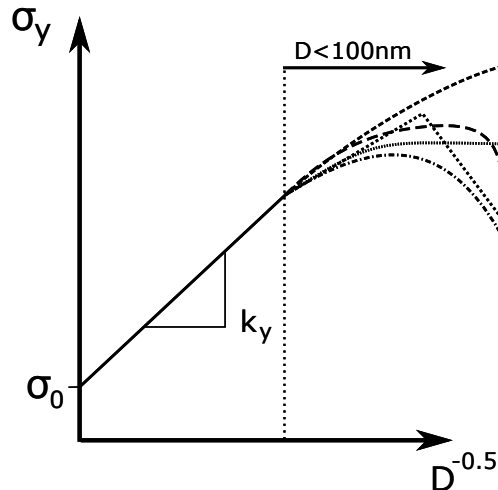


Abbildung 2.48: Schematische Darstellung der Hall-Petch-Beziehung. Im Bereich kleiner Korngrößen werden die verschiedenen, in der Literatur diskutierten Fortsetzungen der Hall-Petch Kurve dargestellt. Details dazu sind im Text angegeben.

Außerdem zeigt sich nur in nanokristallinem PdAu eine Mischkristallerweichung [6]. Schließlich wurde in verschiedenen nanokristallinen Materialien nachgewiesen, dass thermische Behandlungen eine Relaxation des Materials auslösen, die u.a. auch die plastischen Eigenschaften deutlich beeinflussen [7, 8, 32, 190, 191]. Es kommt also erschwerend hinzu, dass im nanokristallinen Zustand die Korngröße allein kein ausreichender Parameter zur Beschreibung der Änderungen des plastischen Verhaltens ist, selbst wenn keine Änderungen in der chemischen Zusammensetzung oder der kristallinen Phase nachgewiesen werden können und die Umgebungsbedingungen (Temperatur, Druck, Spannungszustand, Dehnraten, etc.) konstant gehalten werden.

Alle Beobachtungen weisen eindeutig darauf hin, dass die effektive Energiebarriere der plastischen Verformung und ihre Steigung in Nanomaterialien, relativ zum grobkristallinen Zustand, zunimmt und ihre thermisch aktivierte Überwindung bedeutender wird. Durch welche Plastizitätsmechanismen oder Kombinationen davon das ausgelöst wird, ist aber nach wie vor Gegenstand der Forschung, die in mehreren Übersichtsartikeln zusammengefasst wurde [15, 16, 17, 14].

Die offensichtlichste Auswirkung der Verkleinerung der Korngröße ist die dazu reziproke, starke Zunahme der Korngrenzfläche und damit auch dem Anteil des Korngrenzenvolumens am Gesamtvolumen des Materials. Das legte schon früh den Schluss nahe, dass die Plastizität von Mechanismen in/an der Korngrenze getragen oder zumindest dominiert wird [183, 192, 193]. Im Folgenden wird eine Übersicht über die Verformungsmechanismen geliefert, die in der Literatur diskutiert wurden. Zusätzlich sind diese Prozesse in Abb. 2.49 als schematische Zeichnungen zusammengefasst.

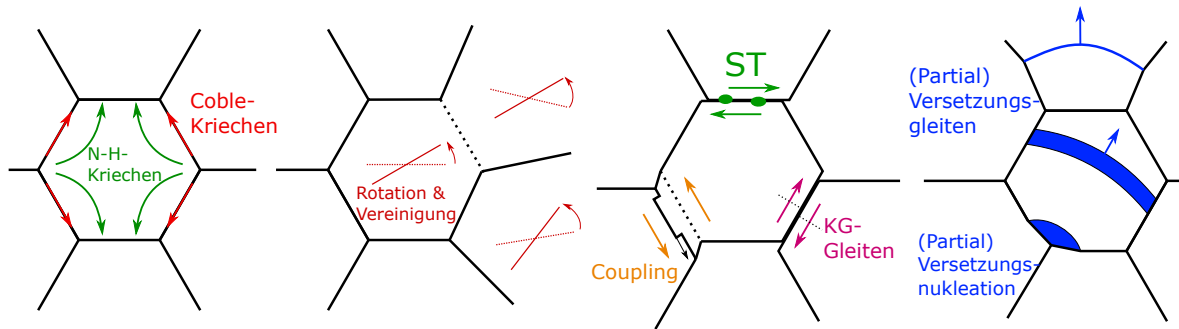


Abbildung 2.49: Übersicht über die bisher diskutierten Verformungsmechanismen. Auch wenn die Mechanismen hier einzeln und voneinander unabhängig dargestellt werden, soll damit nicht ausgedrückt werden, dass sie auch unter realen Bedingungen einzeln auftreten können. Einige der hier gezeigten Prozesse benötigen sogar zwangsweise zusätzliche, plastische Akkommodationsprozesse.

Ein Mechanismus in den Korngrenzen, der stark von geringeren Korngrößen profitiert, ist das Coble-Kriechen ($\dot{\epsilon} \propto 1/D^3$), das im Grenzfall nanokristalliner Materialien allerdings eine Abschwächung der Abhängigkeit von der Korngröße zu $\dot{\epsilon} \propto 1/D^2$ erfährt [194]. Ein Plateau im Hall-Petch Plot oder gar eine inverse Hall-Petch-Beziehung lässt sich damit zwar nicht erklären, dennoch wurde dieser Prozess in Arbeiten als dominant oder zumindest als dehnratenbestimmender Akkommodationsprozess identifiziert [194, 195].

Ein viel diskutierter, korngrenzengestützter Mechanismus ist das Korngrenzengleiten (z.B. in [178, 194, 196, 197, 198, 199, 200, 201]), das gerade in den Nichtgleichgewichtskorngrenzen aufgrund des geringeren Scherwiderstandes einfach zu aktivieren sein sollte [202]. Für sehr große plastische Verformungen ($\epsilon > 1$) wird sogar von mesoskopischem Gleiten entlang von Korngrenzen über mehrere passend orientierte Körner hinweg berichtet [203]. Der Begriff wird aber im Zusammenhang mit nanokristallinen Materialien weiter gefasst als bei grobkristallinen, indem nicht nur Starrkörpertranslationen von Körnern relativ zueinander entlang der Grenzfläche so bezeichnet werden, sondern auch lokale Scherprozesse/Scherinkremente in einem Korngrenzenabschnitt oder in Kombinationsprozessen, welche die gleichzeitige Verschiebung der Korngrenze beinhalten; ohne Kontext ist der Begriff für Nanomaterialien daher vergleichsweise unscharf.

Genau wie oben, kann auch hier eine Verschiebung in/entlang der Korngrenzebene durch die Verschiebung von Korngrenzenversetzungen beschrieben werden. Allgemeiner ist jedoch die Betrachtung von Disconnections, deren Verschiebung für den Fall $h = 0$ identisch zu den zuvor genannten ist. Bei allen anderen Stufenhöhen h führt eine Verschiebung aber gleichzeitig zu einer Bewegung des überstrichenen Korngrenzelementes um h normal zur Korngrenzebene und es kommt zu einer Kopplung von Scherung ($= |\vec{b}|$) und Korngrenzenmigration

(= h), der sogenannten spannungsgetriebenen Korngrenzenmigration bzw. Spannungsgetriebenes Kornwachstum (SGKW) oder kurz Coupling (siehe auch Abb. 2.17, S. 64) [204, 205, 206, 207, 208, 209]. Dieser Prozess wurde als weiterer, möglicher Plastizitätsmechanismus nanokristalliner Materialien identifiziert [28, 97, 210, 211].

Wie oben bereits erwähnt, benötigt Korngrenzengleiten in jeder Form Akkomodationsmechanismen. Beispiele dafür sind Kornrotation [203, 212, 213, 214] oder die Emission und Absorption von Versetzungen oder Partialversetzungen [17, 189, 202, 213, 215, 216, 217, 218, 219, 220] infolge, aber nicht ausschließlich, von Spannungskonzentrationen an Tripellinien [217, 221]. Die genannten Mechanismen werden aber nicht nur als Akkomodationsmechanismen diskutiert, sondern auch als primäre/dominante Plastizitätsmechanismen, teilweise vollkommen unabhängig von Korngrenzengleiten, dafür aber zum Teil als untereinander abhängige Prozesse. Im Fall von einzelnen Partialversetzungen, die nukleiert werden, durch das Korn laufen und wieder absorbiert werden, können in Simulationen und Experimenten (hauptsächlich TEM Untersuchungen) Stapelfehler und Zwillingsgrenzen in den Gittern beobachtet werden [213, 215, 222, 223]. Dabei herrscht allerdings Uneinigkeit, ob z.B. die Konzentration der Zwillingsgrenzen durch Verformung zunimmt [215] oder abnimmt [213]. Das liefert einen weiteren Hinweis darauf, dass die konkreten Plastizitätsmechanismen empfindlich von der Art der Verformung, den Umgebungsbedingungen und der Verformungsgeschichte abhängen [224]. Außerdem wurden in Simulationen die Entstehung von Nanorissen an Tripelpunkten und Korngrenzen gezeigt [202], sowie die spannungsabhängige Umverteilung von Exzessvolumen beobachtet [224].

Lokal begrenzte, plastische Vorgänge in Korngrenzen [28, 166, 188, 225, 226, 227] haben starke Parallelen zu oder sind sogar identisch zu Schertransformationen in metallischen Gläsern [3, 228, 229, 230, 231], dem fundamentalen Verformungsmechanismus dieser Materialklasse. Schertransformationen bezeichnen das lokale Abgleiten einer zusammenhängenden Gruppe von Atomen relativ zur Umgebung, wodurch eine lokale, plastische Verformung erzeugt wird, welche über die elastische Ankopplung an den Rest des Materials ein makroskopisches Dehnungsinkrement erzeugt. Die Plastizität über Schertransformationen zeigt eine Reihe von Ähnlichkeiten zu den Beobachtungen an nanokristallinen Materialien wie Größe des Aktivierungsvolumens, Zug-Druck Asymmetrie [25, 30], ein universelles Skalierungsverhalten von σ_y mit dem Schermodul G [6] oder das thermisch aktivierbare Relaxieren des Materials [32].

Auch für die Plastizität in Korngrenzen existieren Modelle, die eine Verfestigung mit zunehmender plastischer Dehnung beschreiben. Ein bekanntes davon beschreibt den Anstieg des Scherwiderstandes in Korngrenzen als Konsequenz der Bildung von Disklinationsdipolen in der Nähe von Tripellinien [114, 115]. Deren Spannungsfeld hat im Prinzip eine ähnliche Wirkung wie das von aufgestauten Versetzungen in Kristallen, indem es die lokal notwendige Spannung für weitere Verformungen erhöht. Zusätzlich können diese Disklinationsdipole aber auch als Startpunkt für Rissbildung und damit für das Versagen des Materials dienen.

Es zeigt sich also, dass es eine ganze Reihe möglicher Plastizitätsmechanismen für nanokristalline Materialien gibt, die sich teilweise gegenseitig bedingen, bzw. voraussetzen. Insgesamt zeichnet sich ein Konsens ab, dass die plastische Verformung nanokristalliner Materialien nicht auf einem einzelnen Prozess beruht, sondern immer ein Zusammenspiel oder Konkurrieren verschiedener Prozesse darstellt. Die teilweise existierenden unterschiedlichen Ergebnisse und Widersprüche in der Literatur lassen sich vermutlich auf unterschiedliche Legierungen/Materialien³⁶, Herstellungsmethoden, Umgebungsbedingungen, Spannungszustände, Dehnraten, Korngrößen, Relaxation, Porosität etc. zurückführen. Für jeden dieser Faktoren wurde gezeigt, dass sie das Verformungsverhalten beeinflussen können und damit möglicherweise die Zusammensetzung und Dominanz von Verformungsmechanismen ändern. Die Bestimmung einer universellen Abhängigkeit nanokristalliner Materialien von nur einem dieser Parameter, ungeachtet aller anderen, wäre angesichts des enormen Parameterraums als glücklicher Umstand zu bezeichnen und ist eigentlich nicht zu erwarten. Die unklare Fortsetzung der Hall-Petch-Beziehung in den nanokristallinen Bereich ist ein gutes Beispiel dafür: Die Korngröße allein ist gerade kein universeller Parameter zur Beschreibung des Verformungsverhaltens. Dennoch wird im Bereich von Korngrößen um 10 nm für verschiedene fcc Materialien häufig eine korngrößenabhängige Änderung des plastischen Verhaltens festgestellt [15, 220, 226, 232]. In vielen Arbeiten, wie auch hier, unterliegt die Korngröße in den Proben einer Verteilung mit signifikanter Breite. Überspannt diese Korngrößenverteilung den Bereich um 10 nm wie es auch hier der Fall ist, kann eine Schwankung der Verteilung von Probe zu Probe oder eine Änderung der Verteilung durch spannungsinduziertes Kornwachstum während der Verformung zu einer Verschiebung der Anteile unterschiedlicher Plastizitätsmechanismen führen. Ein weiterer Aspekt ist die Entwicklung der Verformungsmechanismen in einer Probe mit fortschreitender Verformung (Dehnung, Spannung), was u.a. in einer Simulationsarbeit [202] und in in-situ Experimenten [26, 28] untersucht wurde. Über alle Arbeiten hinweg gibt es die Gemeinsamkeiten, dass die plastische Verformung bereits zu Beginn, bei niedrigen Spannungen, über Schertransformationen/Kornengrenzgleiten einsetzt und dann, bei hohen Spannungen, auch (partielle) Versetzungen in den Körnern nukleiert werden und gleiten. In den experimentellen Arbeiten wurde bei den höchsten Spannungen zusätzlich Kornwachstum nachgewiesen, während in der Simulationsarbeit die Bildung von Hohlräumen und Rissen an Tripellinien und Korngrenzen berichtet wird. Dieser Unterschied kann aber auch daher rühren, dass in der Simulation ein Zugversuch durchgeführt wurde, wohingegen die Experimente im Druckversuch oder zumindest mit einem hydrostatischen Druckanteil durchgeführt wurden.

³⁶Ändert z.B. die Stapelfehlerenergie, Gittertyp, chemisches Potential, usw..

2.7 Relaxation

Nanokristalline Materialien befinden sich nach der Herstellung in der Regel in Nichtgleichgewichtszuständen [190, 191] mit hoher Exzessenergie, d.h. zusätzlicher gespeicherter Energie im Vergleich zum kristallinen Grundzustand. Diese zusätzliche Energie ist in den Kristalliten in Form von Verzerrungen/Defekten, sowie in den Korngrenzen gespeichert [32, 113]. Letztere stehen mit den angrenzenden Kristalliten und den darin enthaltenen Defekten im mechanischen Gleichgewicht³⁷, sodass die Exzessenergiedichte in den Korngrenzen, durch ihre im Vergleich zum Kristall verringerten elastischen Konstanten [6, 233] wegen Gl. (2.39) und (2.47) (S. 26), höher sein muss [32]. Gleichzeitig können Nichtgleichgewichtskorngrenzen als Stabilisierung für Gitterdefekte fungieren. Der hohe Volumenanteil der Korngrenzen im nanokristallinen Zustand ist also notwendige Voraussetzung für das Vorhandensein der hohen Exzessenergie.

Prinzipiell erzeugt ein Energiegradient eine Kraft, die das System in den energetisch niedriger liegenden Grundzustand treiben will; theoretisch ist das der Einkristall, praktisch der grobkristalline Polykristall [8]. Tatsächlich bleiben die hier untersuchten nanokristallinen Proben aber über Jahre hinweg nanokristallin³⁸. Diese Zustände hoher Exzessenergie stellen also inhärente Strukturen dar, die durch Energiebarrieren von energetisch niedrigeren Zuständen abgegrenzt sind. Diese Barrieren können thermisch oder mechanisch überwunden werden, wodurch die in den Proben gespeicherte Energie freigesetzt werden kann. In vielen Fällen ist eine kontinuierliche, thermisch aktivierte Energieabsenkung möglich, die Kornwachstum vermeidet [7, 31, 191] und so den nanokristallinen Zustand des Materials erhält. Diese thermisch aktivierte Energieabsenkung wird als (strukturelle) Relaxation bezeichnet [234, 235] und bewirkt in erster Linie eine Änderung der Struktur der Korngrenzen, die mit einer Absenkung des Exzessvolumens in der Probe verbunden ist.

In [32] konnte die komplexe Kinetik dieses Relaxationsvorganges für nanokristallines Pd₉₀Au₁₀ modelliert werden, wodurch ein Spektrum von thermischen Parametern bestimmt werden konnte, welches die Kinetik der Relaxation quantitativ beschreibt. Das wiederum ermöglichte in [8] eine Rekonstruktion der zeitlichen Entwicklung des Energieinhalts in der Probe, sowie der effektiven Energiebarrieren, die das System während der Relaxation überwunden hat. Es stellte sich heraus, dass die zu überwindenden, effektiven Energiebarrieren mit fortschreitender Relaxation höher werden und schließlich in ihrer Höhe identisch zu der sind, die zur Initiierung von Kornwachstum überwunden werden muss; der Übergang von Relaxation zu Kornwachstum ist also fließend.

Trotzdem können durch geeignete Temperaturprogramme signifikante Energieabsenkungen im nanokristallinen Bereich erreicht werden. Somit wurden in [8] die Auswirkung der Relaxation auf elastische und plastische Eigenschaften der Proben untersucht. Zusätzlich konnte eine

³⁷ σ setzt sich also stetig fort

³⁸ Eine nanokristalline PdAu Probe wurde über 9 Jahre regelmäßig im Rahmen des Fortgeschrittenenpraktikums mit Röntgenstreuung untersucht und ist nach wie vor nanokristallin.

Änderung der Dichte (des Exzessvolumens) nachgewiesen werden. Die Ergebnisse zeigten zudem eine Zunahme der elastischen Konstanten und der Härte der Proben. Die Härtezunahme ist dabei ein Maß für die Zunahme der Fließspannung und damit der Festigkeit des Materials. Ähnliche Beobachtungen werden auch in [7, 31] berichtet.

2.8 Materialsystem PdAu

Palladium und Gold sind über den gesamten Konzentrationsbereich vollständig mischbar und bilden eine Substitutionsmischkristall [236], in dem reguläre Gitterplätze des fcc Gitters statistisch mit Pd und Au Atomen besetzt sind. In der Literatur wird von einer intermetallischen $AuPd_3$ Phase berichtet, die eine Überstruktur mit einer stöchiometrischen Fernordnung bei Goldkonzentrationen um 20 at.% vom $AuCu_3$ Typ besitzt [236]. Experimente belegen jedoch nur eine sehr schwache Ausprägung dieser Fernordnung [237]. In nanokristallinen IGC Proben ist die Bildung dieser Phase aufgrund der hohen effektiven Abkühlrate beim Herstellungsverfahren sehr unwahrscheinlich [62, 74]. Darüber hinaus zeigt sich in der Röntgenstreuung der nanokristallinen $PdAu$ Proben keine signifikante Signatur einer Überstruktur.

3 Methodik

3.1 Herstellung nanokristalliner PdAu Legierungen mittels Edalgaskondensation

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden mittels Edalgaskondensation (engl. inert gas condensation, IGC) hergestellt. Dieses Verfahren wurde in den 1980ern für nanokristalline Materialien entwickelt [4, 12] und ist bereits ausführlich in [31] dargestellt; die Beschreibung hier erfolgt daher in aller Kürze.

Bei der hier verwendeten Edalgaskondensation werden reine Palladium- (99.95%) und Golddrähte (99.99%) gemäß der gewünschten Legierungszusammensetzung in einem Molybdän-Schiffchen mit Keramikeinsatz unter Hochvakuum ($p \leq 5 \cdot 10^{-7}$ mbar) zu einer Legierung eingeschmolzen [236], die anschließend in einer 6 mbar Heliumatmosphäre verdampft wird. Die Metallatome bilden in der He-Atmosphäre Metallcluster mit Durchmessern von wenigen Nanometern, die durch Konvektion an eine rotierende, flüssigstickstoffgekühlte Edelstahlwalze transportiert werden, an der sie sich anlagern und von einem CuBe-Abstreifer wieder gelöst werden können. Das abgestreifte Agglomerat aus nanokristallinen PdAu-Partikeln wird über einen Glastrichter in einer verschiebbaren Presshülse aus Edelstahl gesammelt, deren Boden aus einem Hartmetallstempel (Saar Hartmetall und Werkzeuge GmbH, VG50) besteht. Mithilfe eines weiteren, identischen Stempels kann das Material in der Presshülse vorverdichtet oder unter Hochvakuum zu einem scheibenförmigen Festkörper verpresst werden. Dabei wirkt auf die Stempelfläche für ca. 30 s ein Druck von 1.8 GPa bis 2 GPa. Anschließend werden die so hergestellten Pellets aus der Presshülse in ein Auffangröhrchen, das vom restlichen Kessel über Ventile abgetrennt werden kann, heraus gedrückt und daraus entnommen.

Die so hergestellten Proben haben einen Durchmesser von 8 mm und eine Dicke von 0.1 mm bis 1.5 mm. In [8, 238] wurde mittels Dichte- und Härtemessung nachgewiesen, dass die so hergestellten Pellets eine zum Rand hin abfallende Dichte bzw. Härte aufweisen, was auf die Reibung des Pressgutes mit dem Rand der Presshülse zurückgeführt werden kann, wodurch ein verminderter effektiver Druck bei der Verdichtung im Randbereich wirkt. Im Rahmen der ESRF Experimente wurde dieser Effekt dahingehend berücksichtigt, dass die Randbereiche der Pellets abgeschnitten wurden und damit nicht Teil der untersuchten Proben waren.

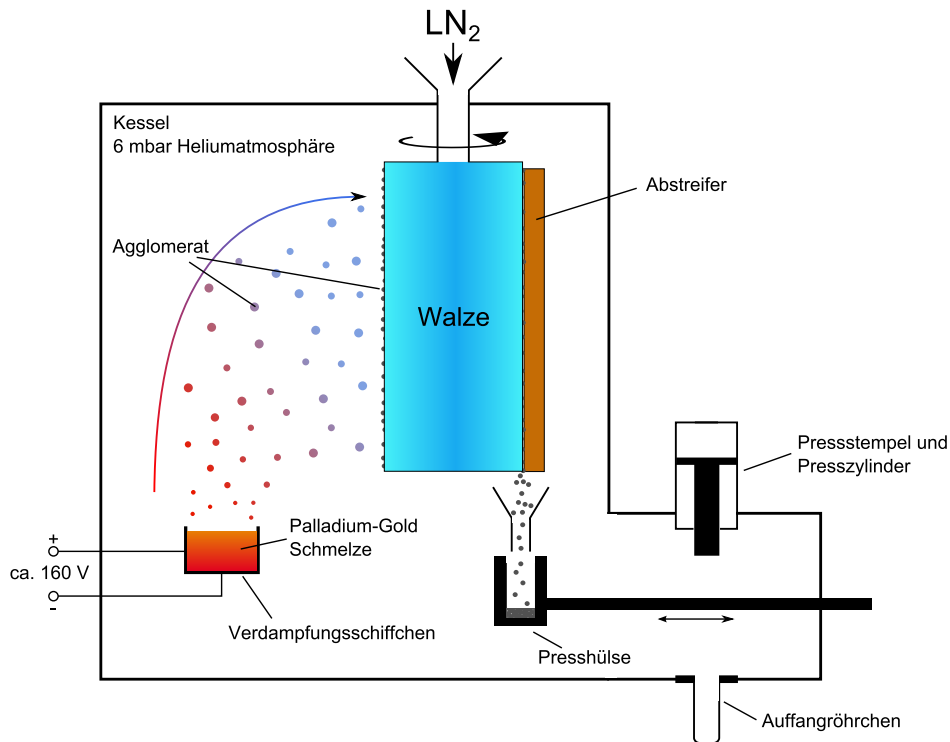


Abbildung 3.1: Prinzipskizze der Edelgaskondensationsanlage. Für Details siehe Text. Abbildung aus [31].

3.2 Charakterisierung

Nach der Herstellung und nach der Relaxation der Proben erfolgte jeweils eine zerstörungsfreie sowie zustandserhaltende Charakterisierung der Proben hinsichtlich ihrer chemischen, strukturellen und elastischen Eigenschaften, um die Streuung der Probenzustände zu quantifizieren und um spätere experimentelle Beobachtungen mit den Probenzuständen zu korrelieren. Darüber hinaus liefern diese Messungen Indikatoren um ungeeignete Proben frühzeitig zu erkennen und auszusortieren. Diese Charakterisierung umfasste die folgenden Punkte:

- Bestimmung von Dicke und Durchmesser mittels Mikrometerschraube.
- Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie.
- Bestimmung der Korngröße und Gitterkonstante mittels Röntgendiffraktion.
- Bestimmung der Dichte der Probe mittels Archimedischer Dichtemessung.
- Bestimmung der elastischen Modulen mittels Ultraschalllaufzeitmessung.

Im Folgenden wird das Vorgehen bei diesen Schritten kurz dargestellt.

Die Anteile von Palladium und Gold in Atomprozent in den Pellets wurde durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) bestimmt. Sie wurde in einem Jeol SEM-7000 Rasterelektronenmikroskop mithilfe eines EDAX Genesis EDX-Spektrometers (Firma Antek) bei 200-facher Vergrößerung und einer Beschleunigungsspannung von 20 keV über eine Dauer von 120 s auf beiden Seiten der Pellets durchgeführt.

Die Röntgendiffraktion (XRD) wurde mit einem X'Pert Pro MPD Bragg-Brentano Laborröntgendiffraktometer (θ - θ Geometrie) der Firma Panalytical B.V. durchgeführt, das mit einem PIXcel-1D Halbleiterdetektor ausgestattet ist. Die Messungen erfolgten über einen Winkelbereich von 30° bis 140° mit einer Schrittweite von 0.026° und einer Messzeit von 480 s pro Schritt. In der Panalytical HighScore Software wurde der Untergrund in den Diffraktogrammen global mit einer Chebychev II Funktion angepasst und die einzelnen Peaks jeweils mit Split-Pearson VII Funktionen gefittet. Davon ausgehend wurden die Daten mit einem selbst geschriebenen Matlab-Script (Datenträger: XrayInterpreter.m) von der zuvor anhand des NIST 660a Standard bestimmten Gerätefunktion bereinigt [62, 239] und anschließend Korngröße und Mikroverzerrung nach der Methode von Klug & Alexander [239, 240] extrahiert. Die Gitterkonstante wurde nach dem Verfahren von Nelson & Riley bestimmt [241, 242, 243], um den Einfluss der Höhendejustage zu eliminieren.

Die Dichte der Pellets wurde durch die Archimedische Dichtemessung [31, 244] bestimmt, bei der das Gewicht der Pellets mit einer Sartorius R160P Waage (Messgenauigkeit 0.01 mg) wiederholt an Luft und in Diethylphthalat (DEP) gemessen wurde. DEP hat eine Dichte von $\rho_{DEP} = 1.1176 \text{ g/cm}^3$ und Luft eine mittlere Dichte von $\rho_{air} = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$, womit die Dichte des Pellets ρ_{bulk} über

$$\rho_{bulk} = \frac{\langle m \rangle_{air} (\rho_{DEP} - \rho_{air})}{\langle m \rangle_{air} - \langle m \rangle_{DEP}} + \rho_{air} \quad (3.1)$$

bestimmt werden kann, wobei $\langle m \rangle_{air}$ und $\langle m \rangle_{DEP}$ die mittlere gemessene Masse des Pellets an Luft und in DEP sind.

Zusätzlich kann aus der Gitterkonstanten a und der chemischen Zusammensetzung der Probe mit den molaren Massen von Gold und Palladium ($m_{Pd} = 106.42 \text{ g/mol}$ und $m_{Au} = 196.9665 \text{ g/mol}$) die theoretische Dichte ρ_{theo} eines perfekten Kristalls dieser Legierung als Referenzwert mittels [31, 244]

$$\rho_{theo} = 4 \cdot 10^{30} \frac{m_{Pd}(1 - c_{Au}) + m_{Au} c_{Au}}{(N_A a^3)} \quad (3.2)$$

berechnet werden. Hier ist N_a die Avogadro-Konstante und c_{Au} die Atomkonzentration von Gold in der Legierung. Die Gitterkonstante a kann entweder über die Vegard-Regel berechnet werden ($a_{Au} = 408$ pm, $a_{Pd} = 389$ pm [236]), die für das Palladium-Gold-System sehr gut erfüllt ist [236], oder direkt aus den XRD Messergebnissen genommen werden. Die Auswertung erfolgte wieder mittels eines Matlab-Programms (Datenträger: DensityMeasurement.m).

Die Messung der elastischen Eigenschaften beruht auf dem Puls-Echo-Verfahren [233, 245], bei dem ein breitbandiger Ultraschallpuls, der durch einen Prüfkopf erzeugt wird, die Probe durchläuft, an der gegenüberliegenden Luft-Pellet Grenzschicht reflektiert wird und dann als Echo durch den Prüfkopf (mehrfach) wieder detektiert werden kann. Der Ultraschallpuls selbst stellt eine periodische, elastische Anregung der Mediums dar, die sich aus einem breiten Spektrum an Wellenlängen zusammensetzt und kann daher als Überlagerung von, hauptsächlich langwelligen (kleinen q), Phononen aufgefasst werden. In einem Einkristall können die Schallgeschwindigkeiten¹ v daher aus dem Bereich kleiner Wellenvektoren der Dispersionrelation $\omega(\vec{q})$ (vgl. Abb. 2.10) bestimmt werden mit

$$v = \frac{\omega(\vec{q})}{|\vec{q}|} \approx \frac{\partial \omega}{\partial q} \quad (3.3)$$

und koppeln damit direkt an die interatomaren Federkonstanten und damit auch an die elastischen Modulen an. Im Fall nanokristalliner Proben erstrecken sich die Wellenlängen der relevanten Phononen über mehrere Körner und Korngrenzen hinweg, sodass hier nicht die Eigenschaften des Einkristalls, sondern die des statistisch gemittelten Polykristalls inklusive der elastischen Eigenschaften der darin enthaltenen Korngrenzen ausschlaggebend sind. Die Energie des Ultraschallpulses ist dabei so gering, dass keine strukturverändernden Prozesse (Relaxation, Kornwachstum, etc.) aktiviert werden können und stellt damit eine Isokonfigurationsmessung des nanokristallinen Zustands dar [8]. Die daraus abgeleiteten Größen sind also effektive Größen des statistisch isotropen, nanokristallinen Polykristalls. Die gemittelte Laufzeit der Echos liefert, bei bekannter Probendicke, ein Maß für die Schallgeschwindigkeit, bei der aufgrund der Isotropie nur zwischen einer longitudinalen und einer transversalen Anregung unterschieden werden muss. Für die effektiven Modulen gilt dann mit der Dichte ρ_{bulk} und der transversalen und longitudinalen Schallgeschwindigkeit v_t und v_l

$$E = \rho_{bulk} \frac{v_l^2 (3v_l^2 - 4v_t^2)}{v_l^2 - v_t^2} \quad (3.4a)$$

$$G = \rho_{bulk} v_t^2 \quad (3.4b)$$

$$K = \rho_{bulk} \left(v_l^2 - \frac{4}{3} v_t^2 \right). \quad (3.4c)$$

¹Die Schallgeschwindigkeit entspricht der Phasengeschwindigkeit.

In dieser Arbeit wurden die Messungen mit einem Panametrics V2173 20 MHz Prüfkopf durchgeführt und die Pulsfolge mit einem LeCroy Waverunner 6051 Oszilloskop aufgezeichnet. Die Auswertung der Daten erfolgte über ein Matlab-Programm (Datenträger: PulseEcho.m). Alle Ergebnisse der Probencharakterisierung sind im Anhang A.1 in Tabelle A.1 zusammengefasst.

3.3 In-situ Experiment an Beamline ID11 der ESRF

Die Experimente (MA-3137) an der Beamline ID 11 an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) von 2016 hatten zum Ziel, makroskopische mechanische Daten von Verformungen nanokristalliner Proben mit gleichzeitig aufgenommen Streubildern aus der Transmissionsröntgenbeugung zu korrelieren um dadurch Einblicke in die stattfindenden plastischen Vorgänge zu gewinnen, sowie ihre Auswirkung auf das Materialverhalten zu untersuchen. Ähnliche Experimente wurden bereits zuvor durchgeführt [20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28], sodass hier auf bestehende Ergebnisse und Erfahrungen zurückgegriffen werden konnte. Insbesondere die zeitliche Auflösung von mechanischen Daten und Röntgendaten, sowie deren Synchronizität stellten sich als kritische Parameter für diese Art von Experimenten heraus. Daher wurde das Hauptaugenmerk bei der Konzeption der neuen Experimente auf die technische Umsetzung dieser Aspekte gerichtet. Darüber hinaus wurde eine systematische Zusammenstellung von verschiedenen präparierten Proben und Verformungsraten erstellt, die eine maximale Spreizung der experimentellen Parameter in der zur Verfügung stehenden Zeit ermöglichte (siehe Tabelle 4.1, S. 234), um folgende Fragestellungen zu beantworten:

- Welche Auswirkung hat die Dehnrage auf die Verformung und ihre Mechanismen?
- Welche Auswirkung hat der Spannungszustand auf die Verformung und ihre Mechanismen?
- Welche Änderungen ergeben sich durch das Relaxieren der Proben?

Um aus den Experimenten Antworten auf diese Fragen liefern zu können, müssen zunächst Informationen zum Verformungsablauf und zu den beteiligten Prozessen aus den Messdaten extrahiert werden. Nachfolgend soll nun ein Überblick über die Konzeption und technische Umsetzung der Experimente an der ESRF erfolgen, sowie über die Konzeption und Präparation der untersuchten Proben.

Eine Liste der untersuchten Proben, ihrer Abmessungen und der experimentellen Parameter ist im Anhang A.1 in Tabelle A.3 und Tabelle A.5 gegeben. Probenherstellung, Charakterisierung und die Durchführung der Messungen an der ESRF wurden kooperativ mit Andreas Leibner durchgeführt.

3.3.1 Konzept und Präparation der SCS

Nanokristalline Metalle zeigen i.d.R. ein sprödes Versagen unter Zugbelastung bei relativ kleinen plastischen Dehnungen [5, 16, 17, 22, 52, 246, 247, 248], wodurch der untersuchbare Bereich plastischer Verformung deutlich eingeschränkt wird. Dieses spröde Verhalten ist eine inhärente Eigenschaft nanokristalliner Metalle [5, 189, 227] und wird i.d.R. nicht durch eingebaute Fehlstellen verursacht. Der Wechsel auf einfache Kompressionsproben umgeht dieses Problem nur eingeschränkt, da durch den senkrecht zur Belastungsrichtung induzierten Querzug im Wesentlichen nur eine Umorientierung des Problems bewirkt wird.

Eine etablierte Methode um nanokristalline Materialien sehr stark plastisch zu verformen ist High Pressure Torsion (HPT) [203, 249], bei der eine Probe in einem zweiteiligen Werkzeug in einem abgeschlossenen Volumen unter hohen hydrostatischen Druck gesetzt wird (mehrere GPa) und dann durch relative Rotation einer Werkzeughälfte gegenüber der anderen tordiert wird. Daraus ergeben sich radial zunehmende Scherverformungen bis zu mehreren 100% Dehnung. Die Durchführung einer Röntgenbeugung an der Probe während der Verformung ist aber unmöglich, da die Probe allseitig von dem Werkzeug umschlossen ist; somit ist dieses Verfahren für die hier angestrebte in-situ Messung ungeeignet. Zudem ist eine Messung der Kraft und der dadurch erzeugten Dehnung nur global möglich, also über einen Verformungsbereich mit radialen Unterschieden von 0% Dehnung im Zentrum bis zur Enddehnung am Rand. Eine direkte Korrelation im Sinne einer Spannungs-Dehnungs-Kurve ist so nicht möglich. Das Verfahren zeigt aber auf, dass das Aufbringen von hydrostatischem Druck eine wichtige Randbedingung zum Erreichen großer plastischer Dehnungen ist.

Um gleichzeitig der geometrischen Anforderung der Transmissionsröntgenbeugung, der Messbarkeit von aufgebrachter Kraft und resultierender Dehnung, sowie dem Vorhandensein hydrostatischer Spannung zu genügen, werden in dieser Arbeit Shear Compression Specimens (SCS) verwendet [250, 251]. Dabei handelt es sich um eine spezielle Probengeometrie in einem uniaxialen Druckversuch, bei der zwei parallele Nuten auf gegenüberliegenden Seiten der Probe einen Stegbereich formen. Dieser Stegbereich ist eine lokale Verjüngung der Probe, welche an dieser Stelle eine Spannungserhöhung durch die reduzierte Querschnittsfläche erzeugt und so die Verformung der Probe in diesen Bereich konzentriert. Durch eine Neigung des Stegbereiches relativ zur Druckrichtung wird eine Scherung des Steges induziert, wobei gleichzeitig ein Teil der Spannung als hydrostatische Spannung vorliegt. Der Anteil von Scherspannung und hydrostatischer Spannung wird hauptsächlich durch den Neigungswinkel des Stegbereiches beeinflusst [30] (siehe auch Kapitel 3.3.1). Eine miniaturisierte Variante dieser Geometrie wurde in [248] entwickelt und getestet und kommt aufgrund des beschränkten Volumens der Ausgangspellets auch hier zum Einsatz.

Im Unterschied zu [248], wurde die Geometrie – ähnlich wie bei den Experimenten von 2011 [25] – um eine Abschrägung der Nutenflanken ergänzt, um ein ungehindertes Austreten des Streukegels aus dem Stegbereich zu ermöglichen. Anders als in [25], begann die Abschrägung aber erst $100\ \mu\text{m}$ vom Steg entfernt, um die Spannungen im abgeschrägten Bereich durch den größeren Querschnitt auf einem niedrigen Niveau zu halten (siehe Abb. 3.2).

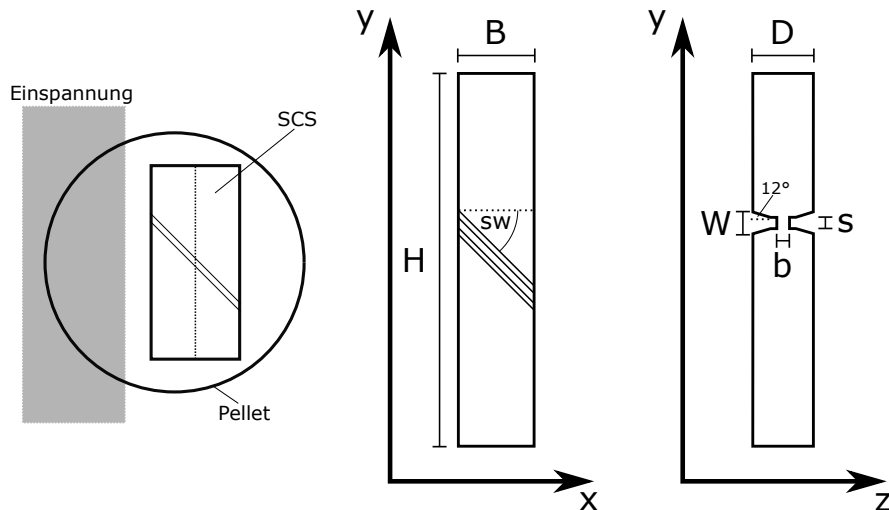


Abbildung 3.2: Position der SCS im Pellet (links) und Bemaßung aller geometrischer Merkmale der SCS (rechts).

Je zwei SCS wurden aus einem zuvor charakterisierten Pellet mittels Drahtfunkenerosion am Institut für Mikrotechnik Mainz (IMM) herausgeschnitten (zusätzliche Informationen in [25]). Der Stegbereich der fertigen SCS stammt möglichst aus der Mitte der Pellets, ist jedoch leicht dazu versetzt um ausreichend Einspannfläche für den Schneidevorgang bereitzustellen. Im Fall der relaxierten Proben, wurde die Wärmebehandlung vor dem Schneiden durchgeführt. Vorangegangene Experimente zeigten, dass die bei der Drahtfunkenerosion entstehende Irritationsschicht während der Relaxation lokales Kornwachstum begünstigen kann und dadurch die Gefahr erhöht, eine bimodale Korngrößenverteilung im Steg zu erzeugen [167, 252].

Die Proben haben äußere Abmessungen von ca. $6\ \text{mm} \times 1.2\ \text{mm} \times 1\ \text{mm}$ und eine Stegbreite und Höhe von ca. $0.12\ \text{mm}$ bzw. $0.11\ \text{mm}$ (genauere Angaben in Tabelle 4.1). Um die Abhängigkeit der Verformung vom Spannungszustand zu untersuchen, wurden Proben mit vier verschiedenen Stegwinkeln hergestellt: 0° , 25° , 45° und 60° . Um die 0° -Proben resistenter gegen Knickinstabilitäten zu machen, wurde bei ihnen die Gesamthöhe der Proben von $6\ \text{mm}$ auf $4.5\ \text{mm}$ reduziert. Eine Übersicht über die genutzten Probengeometrien ist in Abb. 3.3 dargestellt.

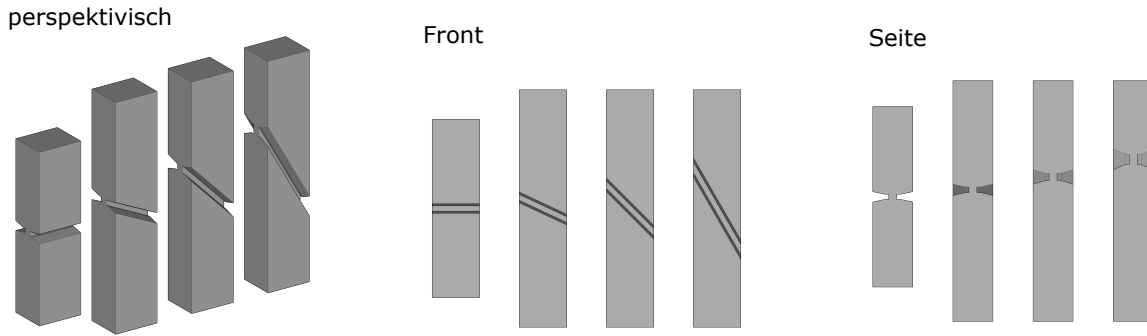


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der untersuchten SCS Geometrien (Stegwinkel jeweils von links nach rechts: 0° , 25° , 45° , 60°).

Theoretische Vorhersagen zum Verhalten der SCS

Bisher wurde das Verhalten der SCS während der Verformung lediglich aufgrund von Intuition, Beobachtungen/Messungen und Simulationen beschrieben. Für das Verständnis und die spätere Interpretation der Messungen ist es aber nützlich, das prinzipielle Verformungsverhalten aus elementaren, kontinuumsmechanischen Überlegungen in Form eines analytischen Ausdruckes herzuleiten.

Die Kraft, die von außen auf die Probe wirkt, kann theoretisch an jeder Querschnittsfläche gemessen werden, welche die Probe komplett durchschneidet und deren Normale nicht senkrecht zum Kraftvektor steht. Diese Kraft ist identisch zu $\vec{F} = A\langle\vec{\sigma}_n\rangle$, wobei A der Flächeninhalt der Schnittebene ist und $\langle\vec{\sigma}_n\rangle$ ist die über die Fläche gemittelte Spannung in der Probe (vgl. Gl. (2.21)). Man betrachte nun eine Schnittebene, die nur den Steg durchschneidet. Die Kraft auf diese Ebene muss unabhängig von Verschiebungen innerhalb der Probe sein. Da der Flächeninhalt der Schnittebene aber im Steg mindestens um den Faktor 7 kleiner ist als außerhalb, ist folglich die Spannung im Steg um diesen Faktor erhöht², weshalb die Verformung näherungsweise nur im Steg stattfindet. Das heißt, dass die Verformung der gesamten Probe durch die Beschreibung der Verformung des Stegbereiches gut genähert werden kann. Der restliche Teil der Probe wird für die theoretische Betrachtung als starr angesehen.

Wie im Experiment, wird die Verformung durch eine (kleine) Relativverschiebung (u_y) der unteren und oberen x-z-Flächen der SCS aufeinander zu erzeugt. Durch die starren Proben- teile außerhalb des Steges liegt diese in der Rechnung auch direkt am Steg an. Es gilt nun, die resultierenden Verschiebungen u_x und u_z zu bestimmen, die bei u_y die kleinste Zunahme der potentiellen Energie (hier: Verzerrungsenergie) bewirken. Dazu muss zunächst Spannung und Dehnung im Steg über die Verschiebungen ausgedrückt werden.

²Der exakte Faktor hängt von der exakten Abmessung der Probe ab.

O.B.d.A. wird nun angenommen, dass der untere Teil der SCS fixiert ist und der obere um u_y nach unten verschoben wird. Aus Symmetriegründen ist die z-Richtung eine Hauptspannungs-/dehnungsrichtung. Das Verschiebungsfeld wird im Steg als homogen angenommen, sodass der Gradient des Verschiebungsfeldes für kleine Verschiebungen über

$$\bar{\epsilon} = (\nabla \otimes \vec{u})^T = \begin{pmatrix} \frac{u_x}{\Delta x} & \frac{u_y}{\Delta y} & \frac{u_z}{\Delta z} \\ \frac{u_x}{\Delta x} & \frac{u_y}{\Delta y} & \frac{u_z}{\Delta z} \\ \frac{u_x}{\Delta x} & \frac{u_y}{\Delta y} & \frac{u_z}{\Delta z} \end{pmatrix} = \frac{1}{s} \begin{pmatrix} u_x \sin(sw) & u_y \sin(sw) & 0 \\ u_x \cos(sw) & u_y \cos(sw) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{s \cdot u_z}{b} \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

bestimmt werden kann (vgl. Gl. (2.30)). Die Ausdehnungen des Steges in x- und y-Richtung (Δx , Δy) wird hier über die Schnittbreite s und den Stegwinkel sw ausgedrückt. Die Dehnung lässt sich daraus mit Gl. (2.32) ableiten und man erhält

$$\bar{\bar{\epsilon}} = \frac{1}{s} \begin{pmatrix} u_x \sin(sw) & \frac{1}{2}(u_y \sin(sw) + u_x \cos(sw)) & 0 \\ \frac{1}{2}(u_y \sin(sw) + u_x \cos(sw)) & u_y \cos(sw) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{s \cdot u_z}{b} \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

Für das Stegmaterial wird hier ein homogenes, isotropes Kontinuum angenommen, sodass die Spannungen mit den elastischen Konstanten aus den Dehnungen berechnet werden können (vgl. Gl. (2.47), S. 28 oder (2.76a), S. 39). Man erhält dann (aus Platzgründen in Voigt-Notation)

$$\bar{\bar{\sigma}} = \frac{1}{s} \begin{pmatrix} C_{11}u_x \sin(sw) + C_{12}u_y \cos(sw) + C_{12}s u_z/b \\ C_{12}u_x \sin(sw) + C_{11}u_y \cos(sw) + C_{12}s u_z/b \\ C_{12}u_x \sin(sw) + C_{12}u_y \cos(sw) + C_{11}s u_z/b \\ 0 \\ 0 \\ C_{44}[u_y \sin(sw) + u_x \cos(sw)] \end{pmatrix}. \quad (3.7)$$

Die Verzerrungsenergiedichte w ist dann nach Gl. (2.39) (S. 26)

$$\begin{aligned} w &= \frac{C_{11}}{s^2} \left[u_x^2 \sin^2(sw) + u_y^2 \cos^2(sw) + \frac{s^2 u_z^2}{b^2} \right] \\ &+ 2 \frac{C_{12}}{s^2} \left[u_x u_y \sin(sw) \cos(sw) + u_x u_z \sin(sw) \frac{s}{b} + u_y u_z \cos(sw) \frac{s}{b} \right] \\ &+ \frac{C_{44}}{s^2} \left[u_x^2 \sin^2(sw) + u_y^2 \cos^2(sw) + 2u_x u_y \sin(sw) \cos(sw) \right]. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Sie ist bei gegebener Verschiebung u_y eine Funktion von u_x und u_z , die ein eindeutiges Minimum besitzt. Im Minimum gilt für u_x und u_z

$$u_x = - \frac{u_y \sin(sw) \cos(sw) [C_{11}C_{12} + C_{11}C_{44} - C_{12}^2]}{C_{11}^2 \sin^2(sw) - C_{12}^2 \sin^2(sw) + C_{11}C_{44} \cos^2(sw)} \quad (3.9a)$$

$$u_z = - u_y \cos(sw) C_{12} \frac{b}{s} \frac{C_{11} [\cos^2(sw) - 1] + C_{12} [1 - \cos^2(sw)] + C_{44} [1 - 2 \cos^2(sw)]}{C_{11}^2 [\cos^2(sw) - 1] + C_{12}^2 [1 - \cos^2(sw)] - C_{11}C_{44} \cos^2(sw)}. \quad (3.9b)$$

Gibt man also u_y vor, erhält man mit Gl. (3.9a) und (3.9b) die mittleren Relativverschiebungen u_x und u_z über den Steg, die die geringste Verzerrungsenergiedichte erzeugen und damit diejenigen sind, die in der Realität stattfinden. Die Ausdrücke liefern nur eine Beschreibung für den linear elastischen Fall. Wird die Fließspannung überschritten, werden zusätzliche plastische Dehnungen erzeugt. Allerdings ist der Spannungszustand auch dann noch über die Elastizität mit der elastischen Dehnung gekoppelt, sodass das elastische Ergebnis eine relativ gute, qualitative Näherung auch für die plastische Verformung liefern sollte. Mit u_x , u_y und

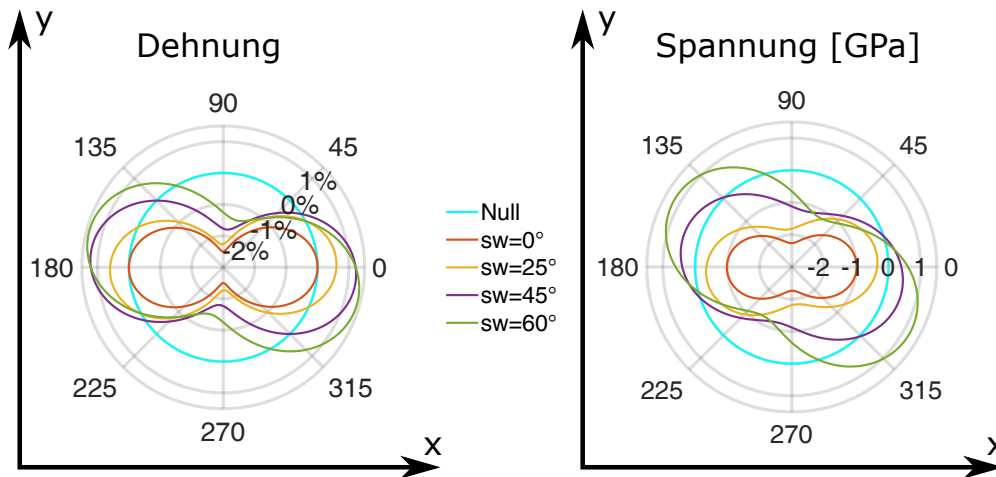


Abbildung 3.4: Theoretisch berechnete Spannungen und Dehnungen im Stegbereich einer SCS mit verschiedenen Stegwinkeln.

u_z können der Dehnungszustand (Gl. (3.6), S. 143) und der Spannungszustand bestimmt werden (Gl. (3.7), S. 143), die sich unter Last einstellen. In Abb. 3.4 sind exemplarische Spannungen und Dehnungen in der x-y-Ebene einer SCS mit einer Schnittbreite von $120 \mu\text{m}$ und einer Stegdicke von $130 \mu\text{m}$ für die vier in dieser Arbeit untersuchten Stegwinkel gezeigt. Die Verschiebung in y-Richtung ist in diesem Beispiel $3 \mu\text{m}$ und als elastische Konstanten werden die von Palladium verwendet. Die Spannungen in z-Richtung sind in allen Fällen null und die Dehnungen ε_z in Abb. 3.5b in Abhängigkeit vom Stegwinkel gezeigt. Die Absolutwerte sind in diesem Rechenbeispiel von untergeordneter Bedeutung, da sie einfach mit der Verschiebung u_y skalieren. Viel interessanter sind die qualitativen Ergebnisse, also die Unterschiede zwischen verschiedenen Stegwinkeln und die Nulldurchgänge der verschiedenen

Größen. Von 0° -Stegwinkel zu 60° -Stegwinkel lässt sich in den Dehnungen ein Übergang von

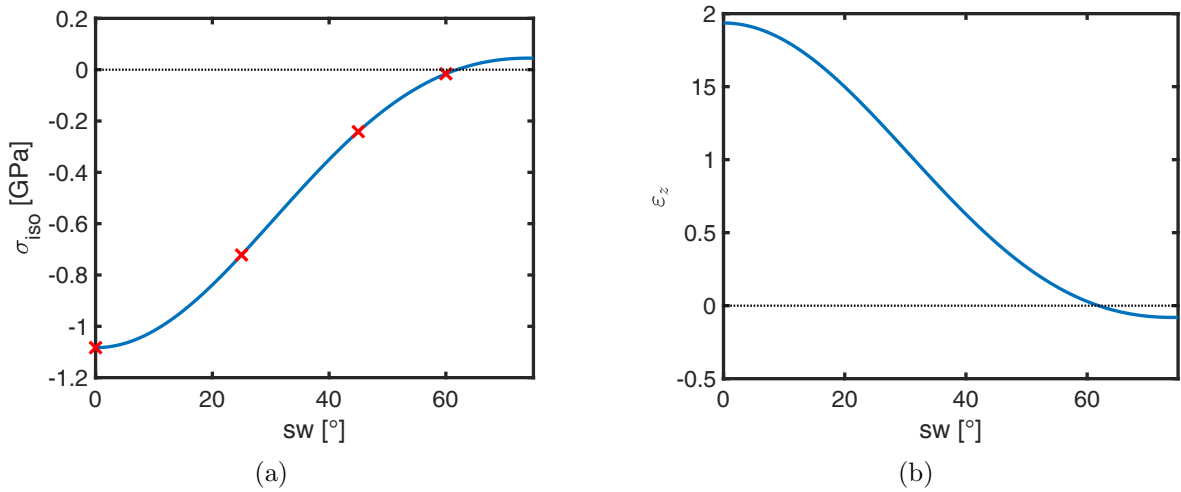


Abbildung 3.5: a) Hydrostatischer bzw. isostatischer Druckanteil im Stegbereich einer SCS in Abhängigkeit vom Stegwinkel. b) Dehnung in z-Richtung in Abhängigkeit vom Stegwinkel.

einer reinen uniaxialen Kompression zu einer reinen Scherung beobachten. Bei der 0° -Probe erfolgt dabei die komplette Querdehnung in z-Richtung; in x-Richtung ist daher in Abb. 3.4 keine Querdehnung zu erkennen. Die Darstellung von Scherungen in Abb. 3.4 ist anfangs etwas unintuitiv: Eine reine Scherung in der x-y-Ebene äußert sich in einer Ellipse (oder Erdnussform in Polardarstellung), deren um 90° zueinander verschobenen Minima und Maxima betragsgleich sind. Die Scherrichtung und Scherebene liegen jeweils um 45° zum Minimum bzw. Maximum gedreht (siehe Abb. 3.6a). Bei einem dreidimensionalen Dehnungszustand müssen die Minima und Maxima in einer Ebene nicht mehr betragsgleich sein. Stattdessen folgt aus der Spurfreiheit des Deviators, dass die Summe aller Extrema in allen Ebenen null ergeben muss.

Bei der 60° -Probe ist die σ_{iso} (also auch ϵ_{iso}) praktisch null, d.h. es liegt eine reine Scherdehnung vor (siehe Abb. 3.5a). Diese Scherung erfolgt bei der 60° -Probe entlang des Steges, bei der 45° - und der 25° -Probe bewirkt der isotrope Dehnungsanteil eine Kippung der Scherrichtung relativ zum Steg. Im Fall der 45° -Probe erfolgt sie etwa 5° steiler und bei der 25° -Probe etwa 2° flacher.

Schließlich kann aus dem antisymmetrischen Anteil von $\bar{\epsilon}$ noch die Starrkörperrotation des Stegmaterials bestimmt werden. Alle Einträge von \bar{w} (siehe Gl. (2.31), S. 24) sind null mit Ausnahme von w_{12} und $w_{21} = -w_{12}$, d.h. es erfolgt nur eine Rotation um die z-Achse. Der Rotationswinkel lässt sich mit $\arctan(w_{12})$ berechnen; das Ergebnis für verschiedene Stegwinkel ist in Abb. 3.6b gezeigt. Es ist also in allen Fällen außer den 0° -Proben damit zu rechnen, dass die Verformung des Steges eine Rotation erzeugt, die für die 45° -Probe am stärksten ausgeprägt sein sollte.

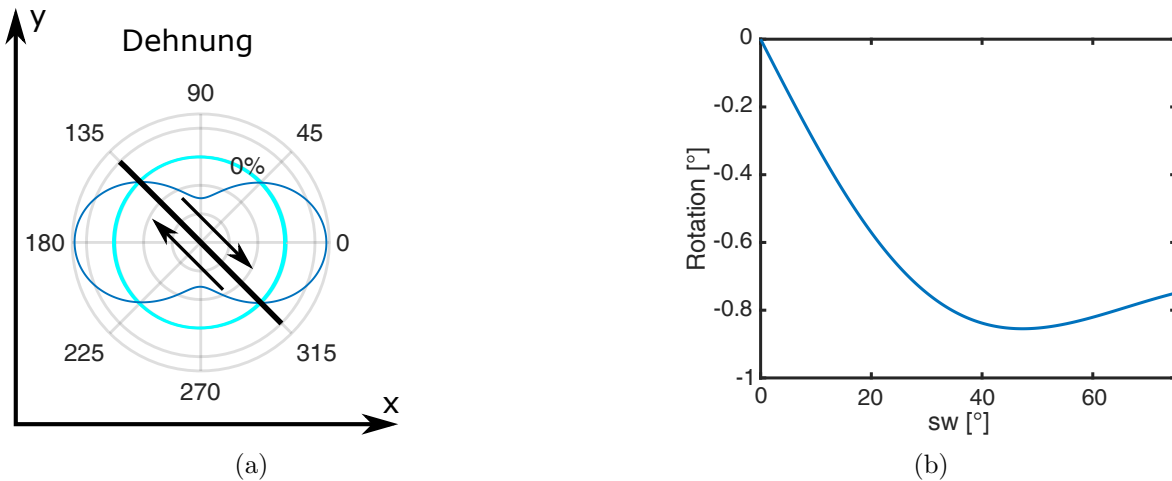


Abbildung 3.6: a) Veranschaulichung des Zusammenhangs einer reinen Scherung entlang der 135°/315°-Richtung und der Darstellung des entsprechenden Dehnungszustandes in der Polardarstellung. b) Rotation des Steges bei der Verformung in Abhängigkeit vom Stegwinkel.

3.3.2 Konzept des Experiments

Die grundlegende Idee des Experimentes ist es, plastische Verformungen im Stegbereich verschiedener SCS Proben mit verschiedenen Dehnraten zu erzeugen, während die Mitte des Stegbereiches mit einem Röntgenstrahl durchleuchtet wird. Die auf die Probe ausgeübte Kraft in Druckrichtung und die Verformung der Probe sollen zusammen mit einem zweidimensionalen Streubild zeitlich korreliert erfasst werden. Der prinzipielle Aufbau ist in Abb. 3.7 dargestellt und in Abb. 3.8 sind Photos des tatsächlichen Aufbaus gezeigt.

Prüfmaschine

Der zentrale, aktive Bestandteil des Experimentes ist eine Prüfmaschine, welche die kontrollierte Verformung der Proben im Experiment erzeugt. Sie muss einen ausreichend großen Bereich an Verformungsgeschwindigkeiten bei den benötigten Kräften bieten. Letztere wurden auf Grundlage bestehender Daten im Voraus auf maximal 2 kN abgeschätzt. Die benötigten, geregelten Verfahrgeschwindigkeiten ergaben sich aus den Probengeometrien und der Vorgabe, Experimente bei Dehnraten zwischen $1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $1 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ durchzuführen, weshalb Geschwindigkeiten im Bereich von 2 nm/s bis 50 $\mu\text{m/s}$ notwendig waren. Des Weiteren musste die Maschine klein genug sein, um auf den Experimentträger der Beamline ID11 an der ESRF zu passen, sowie vor und hinter der Probe einen Freiraum für den einfallenden und gestreuten Röntgenstrahl aufweisen. Außerdem war es notwendig, dass die obere und untere Traverse der Prüfmaschine symmetrisch verfahren, um den Steg ortsfest im Röntgenstrahl zu halten.

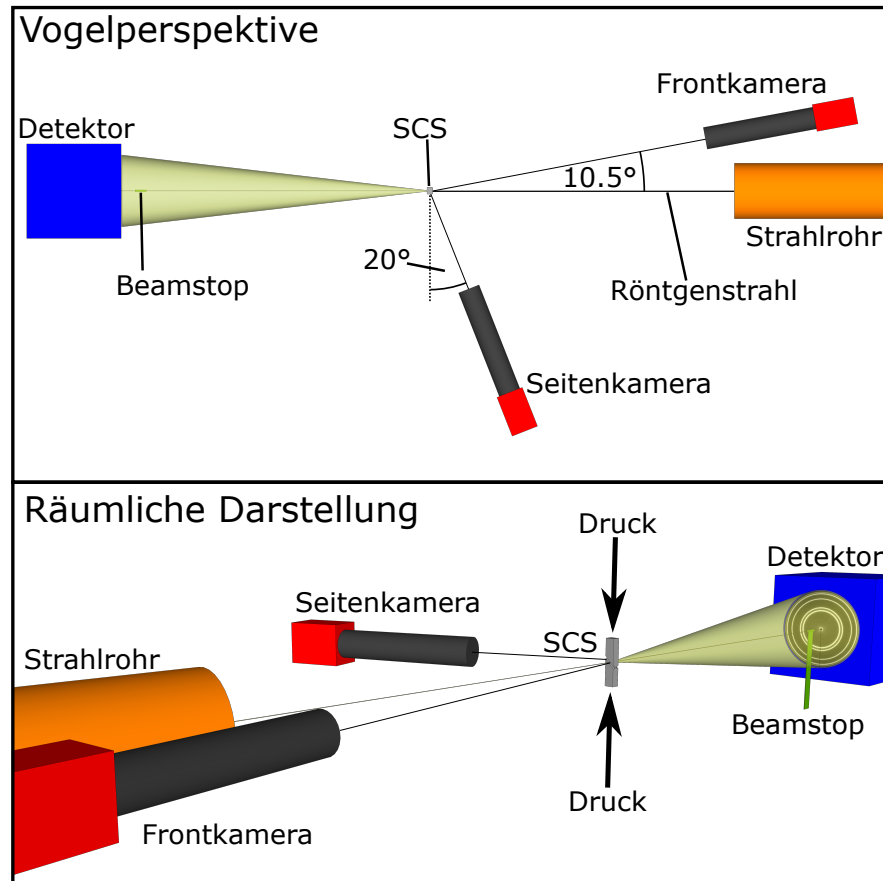


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau des ESRF Experiments. Die Anordnung und Winkel der Bestandteile sind korrekt dargestellt, die Abstände und Größen sind für die Darstellung aber stark reduziert. Die Prüfmaschine ist hier nicht dargestellt.

Zum Einsatz kam ein System aus Zug/Druck-Modul der Firma Kammrath & Weiss mit DDS3-Steuerung in der 5 kN Ausführung und zusätzlichem Motor für niedrige Verfahrensgeschwindigkeiten, welches formal alle oben genannten Anforderungen erfüllte. Allerdings zeigte die Maschine innerhalb des relevanten Kraftbereichs bereits eine signifikante elastische Verformung des Maschinenteils, welcher zwischen interner Wegmessung und Druckstempel liegt, sodass der gemessene Verfahrensweg nicht identisch mit dem an der Probe anliegenden Verfahrensweg war. Unter anderem aus diesem Grund erfolgt die Dehnungsmessung in dieser Arbeit über eine optische Verschiebungsmessung direkt an der Probe.

Theoretisch wäre eine kraftgesteuerte Korrektur des Verfahrensweges bzw. der Verfahrensgeschwindigkeit möglich, diese ist aber weder direkt an der Maschine, noch mit der Steuerung oder in der Software realisierbar. Das System ist auf konstanten Geschwindigkeiten gemäß der integrierten Wegmessung beschränkt. Dazu kommt, dass Geschwindigkeitsänderungen nur nach Anhalten der Maschine möglich sind. Die zur Verfügung gestellte API³ erlaubt es nur, die

³ von engl. „application programming interface“, zu Deutsch: Programmierschnittstelle.

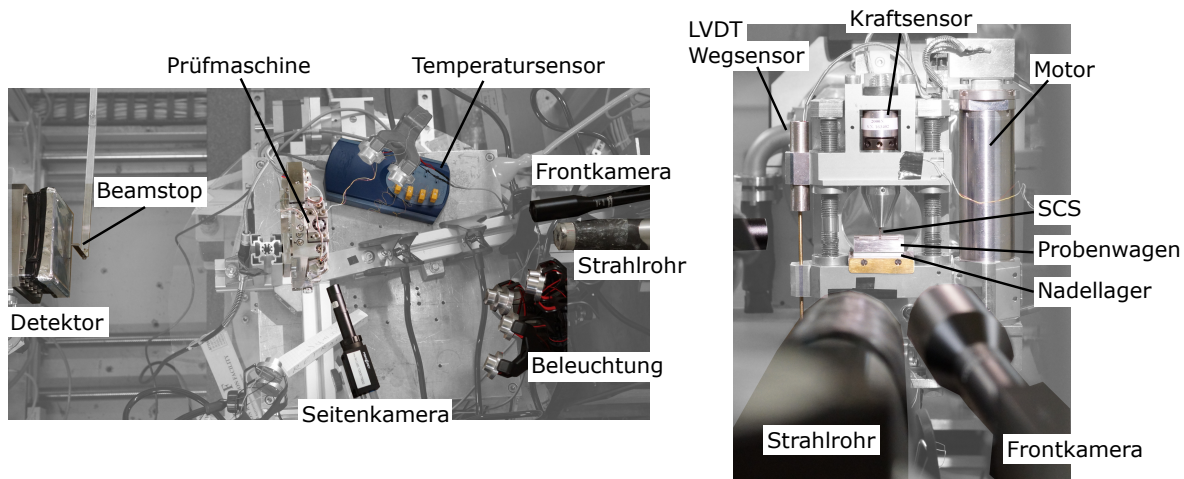


Abbildung 3.8: Photos des Versuchsaufbaus aus der Vogelperspektive (links) und etwa aus Sicht des Röntgenstrahls (rechts). Unwesentliche Teile des Aufbaus werden zur besseren Übersicht mit geringerer Deckkraft dargestellt.

mitgelieferte Software aus Fremdanwendungen heraus anzusprechen und unterliegt somit den gleichen Limitierungen. Die Experimente konnten daher nur mit verschiedenen, aber jeweils konstanten Maschinengeschwindigkeiten durchgeführt werden. Das führt zu einem Anstieg der Verformungsgeschwindigkeit, und damit der Dehnrates an der Probe in Abhängigkeit der Laständerung.

Die Kraft auf die Probe in Druckrichtung wurde durch den integrierten Drucksensor mit einem Messbereich von $\pm 2\text{ kN}$ am oberen Druckstempel erfasst und von der DDS3 Einheit digitalisiert.

Die SCS wurden ähnlich wie in [248] auf einem Edelstahlwagen mittels einer Klemmvorrichtung montiert, der auf die untere Traverse auf eine Halterung aufgesetzt werden konnte. Diese Halterung lagerte den Probenwagen auf einem Nadellager und erlaubte dadurch ein freies Abscheren der Probe senkrecht zur Druckrichtung (x -Richtung), indem er die Probe in Rollrichtung nahezu kräftefrei macht. Zum Detektor hin war in der Halterung ein Kugellageranschlag integriert um Proben reproduzierbar im selben Abstand zum Detektor platzieren zu können, ohne dadurch nennenswerte zusätzliche Reibungskräfte zu erzeugen.

Optische Verschiebungsmessung

Die Bewegung der Probe sollte optisch auf zwei zueinander senkrecht stehenden Seiten der Proben erfasst werden, um Informationen über die Bewegung der Proben in allen drei Raumrichtungen zu erhalten. Dazu wurde die Verformung der Probe mit zwei Kameras (PointGrey Grasshopper 3, USB3.0 Interface, 2/3" monochrom Sensor mit 2448x2048px, $3.45\mu\text{m}$ Pixelkantenlänge, max. 75fps) aufgezeichnet, die die Frontfläche und die linke Seitenfläche erfassten (siehe Abb. 3.9).

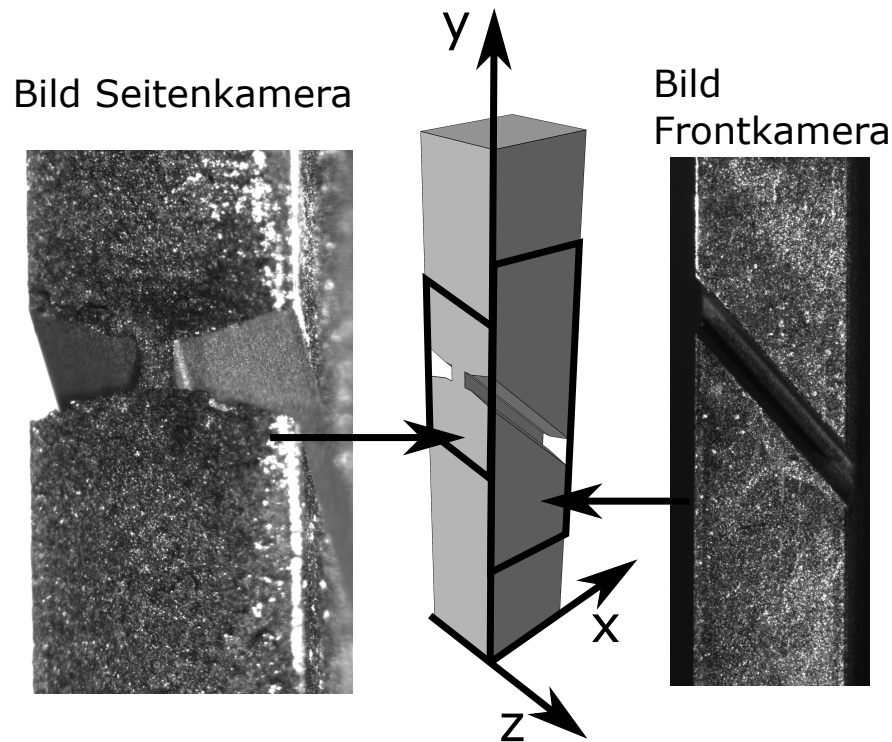


Abbildung 3.9: Beispiele für die von den Proben aufgenommenen Bilder der Front- und Seitenkamera. Die Bereiche der Probe, die von den Kameras erfasst werden, sind in der Schemazeichnung in der Mitte gekennzeichnet.

Die Frontkamera war mit einem bi-telezentrischen 2fach Zoom Objektiv mit Festbrennweite und 300mm Arbeitsabstand (Edmund Optics TECHSPEC CompactTL) ausgestattet und erfasste einen Probenbereich von ca. 4x4mm ($1.725 \mu\text{m}$ pro Pixel). Der Schärfebereich des Frontkameraobjektives betrug ca. 1mm und war dadurch in der Lage, sowohl die Probenoberfläche als auch die Stegoberfläche gleichzeitig scharf abzubilden. Um nicht den Röntgenstrahl abzuschatten oder mit dem Strahlrohr zu kollidieren, war die Frontkamera um einen Winkel von 10.5° relativ zum Lot auf die Probenfront horizontal geneigt.

Die Seitenkamera besaß ein bi-telezentrisches 4fach Zoom Objektiv mit Festbrennweite und 100mm Arbeitsabstand (Edmund Optics TECHSPEC CompactTL) und erfasste einen Probenbereich von ca. 2x2mm ($0.8625 \mu\text{m}$ pro Pixel). Bei der Seitenkamera betrug die horizontale Neigung sogar 20° , um an der Antriebsspindel der Prüfmaschine vorbeizuschauen.

Durch den Einsatz von bi-telezentrischen Objektiven wurden typische optische Verzerrungen weitestgehend vermieden. Zudem haben telezentrische Objektive die Eigenschaft, dass ihr Abbildungsmaßstab bei Verschiebungen entlang der optischen Achse konstant ist, womit sie sich besonders gut für Messaufgaben eignen.

Zur Beleuchtung kamen zehn 3W LED-Spots mit einem Abstrahlwinkel von 20° zum Einsatz, deren grünes Licht im Bereich der maximalen spektralen Empfindlichkeit der Kameras lag.

Die Spots konnten zur optimalen Ausleuchtung paarweise flexibel mithilfe von Schwanenhalshalterungen positioniert werden, wodurch die Beleuchtungsproblematik durch eine einzelne Lichtquelle aus [25] gemindert wurde. Die LEDs wurde über eine selbst gebaute Steuerungselektronik mit Strom versorgt und wahlweise manuell oder per Software in ihrer Helligkeit geregelt.

Die lokale Verschiebung definierter Bildbereiche zwischen verschiedenen Kamerabildern wird mittels digitaler Bildkorrelation (Software DaVis 8.3.1 von LaVision) berechnet (Details siehe [25]), wodurch aus den Daten jeder Kamera zweidimensionale Verschiebungsfelder extrahiert werden können.

Die Frontkamera dient hauptsächlich der Überwachung und Quantifizierung des Abscherhaltens der Probe entlang des Steges während der Verformung, wohingegen die Seitenkamera der Überwachung von Ausbauchungen im Stegbereich oder Knicken der Probe entlang des Steges dient. Letzteres erzeugt u.a. Scheinverschiebungen aus Sicht der Frontkamera. Darüber hinaus ist durch die Kombination der komplementären Informationen beider Kameras eine grobe, dreidimensionale Rekonstruktion der Probenbewegung möglich (Details siehe Kapitel 3.4).

Transmissionsröntgenbeugung

Der monochromatische Röntgenstrahl, der von der ESRF zur Verfügung gestellt wurde, hatte eine Energie von 78.3948 keV (Pt K-Absorptionskante) und damit eine Wellenlänge von 15.814 pm. Über ein Blendensystem konnte dieser auf einen rechteckigen Bereich eingeschränkt werden, der bei langsamen Experimenten (Dehnrates $< 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) eine Abmessung von $30 \times 30 \mu\text{m}$ und bei schnellen Experimenten, zur Steigerung der Intensität, eine Abmessung von $40 \times 40 \mu\text{m}$ hatte. Dieser Strahl traf senkrecht zu Frontfläche der Probe auf die Mitte des Stegbereiches. Hinter der Probe befand sich in einem Abstand von 34.4 cm ein 2d Röntgendetektor (Frelon 2k, 2048×2048 Pixel, quadratische Pixel, Kantenlänge $50 \mu\text{m}$), mit dem die gestreute Röntgenstrahlung bis zu einem Streuwinkel von 10° aufgenommen wurde. Bei voller Auflösung war eine maximale Bildrate von 0.9 Hz bei einer Belichtungszeit von 700 ms^4 möglich, die für schnelle Verformungen durch ein 2×2 Pixelbinning⁵ auf 2 Hz bei einer Belichtungszeit von 300 ms gesteigert werden konnte; dadurch wurde jedoch die zur Verfügung stehende Auflösung geviertelt (1024×1024 Pixel, quadratische Pixel, Kantenlänge $100 \mu\text{m}$). Der transmittierte Primärstrahl wurde durch einen zylindrischen Beamstop vom Detektor abgehalten, um eine Übersteuerung oder Beschädigung des Detektors zu vermeiden. Die Halterung des Beamstops hat den Bereich auf der 6-Uhr Position des Detektors abgeschattet (siehe Abb. 3.10).

Der Detektor konnte extern über einen 5 V TTL-Puls getriggert werden, wodurch die Synchronizität zwischen Röntgenmessung und dem restlichen Versuchsaufbau hergestellt wurde. Die

⁴Zuzüglich Datenübertragungszeit.

⁵ 2×2 Pixel werden zu einem zusammengefasst.

Aufnahmen des Röntgendetektors wurden auf einem Computer der ESRF im proprietären ESRF Data Format (.edf) gespeichert und konnten im Anschluss an die Experimente von dort heruntergeladen werden.

Zusätzlich zu den bisher beschriebenen Messungen wurde bei jedem Experiment die Umgebungstemperatur im Labor und an der oberen und unteren Traverse der Prüfmaschine aufgezeichnet.

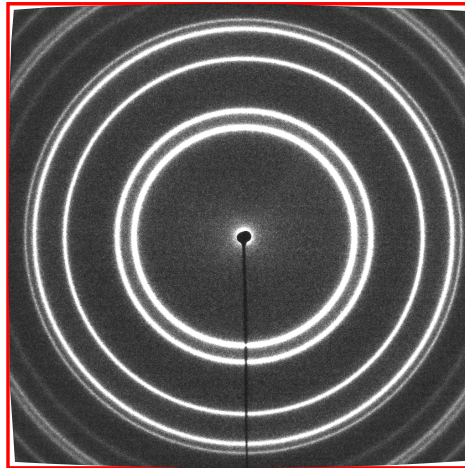


Abbildung 3.10: Rohdaten des Röntgendetektors. Der rote Kasten zeigt in den Ecken die Abweichung der Detektordaten von einer ebenen, viereckigen Fläche durch die Kissenverzerrung des Detektors.

3.3.3 Experimentsteuerung

Die Steuerung des Experiments erfolgte zentral über einen Mess-PC mit Hilfe eines in Labview (National Instruments) geschriebenen Steuerprogramms (SCS-ControlNew.vi). Das Programm hatte zum einen die Aufgabe, die Messdaten (Kamerabilder, Mechanische Daten, Temperatur) während des Experimentes zu erfassen, zum anderen sollte es die Steuerung aller Komponenten übernehmen und die Synchronizität der verschiedenen Messsignale garantieren. Zusätzlich mussten die Kamerabilder inklusive Histogramme zu Justagezwecken vor dem eigentlichen Experiment als Livestream zur Verfügung stehen und während der Messung sollte der aktuelle Zustand, die Laufzeit und die Restlaufzeit des Experimentes jederzeit ablesbar sein. Außerdem sollte die manuelle Steuerung der Beleuchtung und der Prüfmaschine über die Software möglich sein, um den Arbeitsablauf zu erleichtern und so das Risiko von Bedienfehlern zu minimieren. Schließlich war ein Betreten des Strahlenschutzbereiches nicht jederzeit möglich und mit relativ großem Aufwand verbunden.

Das vereinfachte Schema der Software ist in Abb. 3.11 und die Bedienoberfläche ist in Abb. 3.12 und Abb. 3.13 dargestellt. Grob eingeteilt kann sich die Software in zwei Zuständen befinden: Frei und messend.

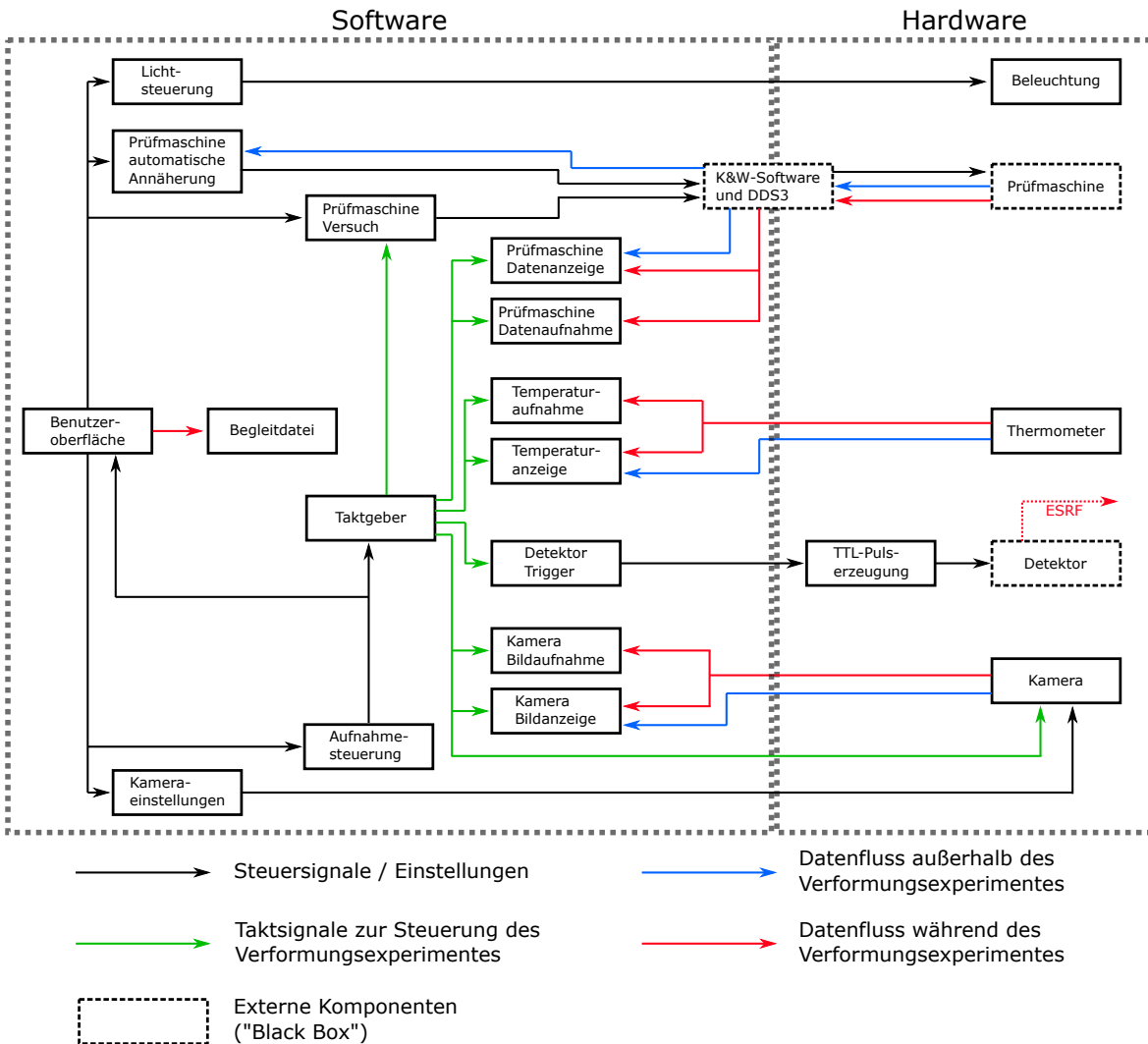


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung des Aufbaus der Experimentsteuerung.

Im freien Zustand sind die Eingabefelder und Schaltflächen der Bedienoberfläche freigegeben und können durch den Nutzer manipuliert werden, etwa um Probeninformationen und Messparameter des nächsten Experimentes einzutragen, die Beleuchtung anzupassen, Kameraeinstellungen in Echtzeit vorzunehmen oder die Prüfmaschine manuell zu verfahren.

Im Messzustand ist die Oberfläche bis auf die Stopp-Schaltfläche gesperrt und es ist keine Interaktion außer dem Abbruch der Messung möglich. Zu Beginn der Messung werden aus den Nutzereingaben die notwendigen Maschinenparameter für das Experiment errechnet (z.B. Verfahrensgeschwindigkeiten, Bildraten, etc.), die Bestandteile des Aufbaus entsprechend initialisiert und die Einstellungen und Probeninformationen im Experimentordner in einer Textdateien gespeichert ([Probenname]-info.txt). Danach werden die verschiedenen Taktsignale von einem zentralen Taktgeber generiert, welche das Auslösen der Kameras und der TTL-Pulse des Röntgendetektors steuern, sowie das Abtasten der Messwerte der Prüfmaschine und der

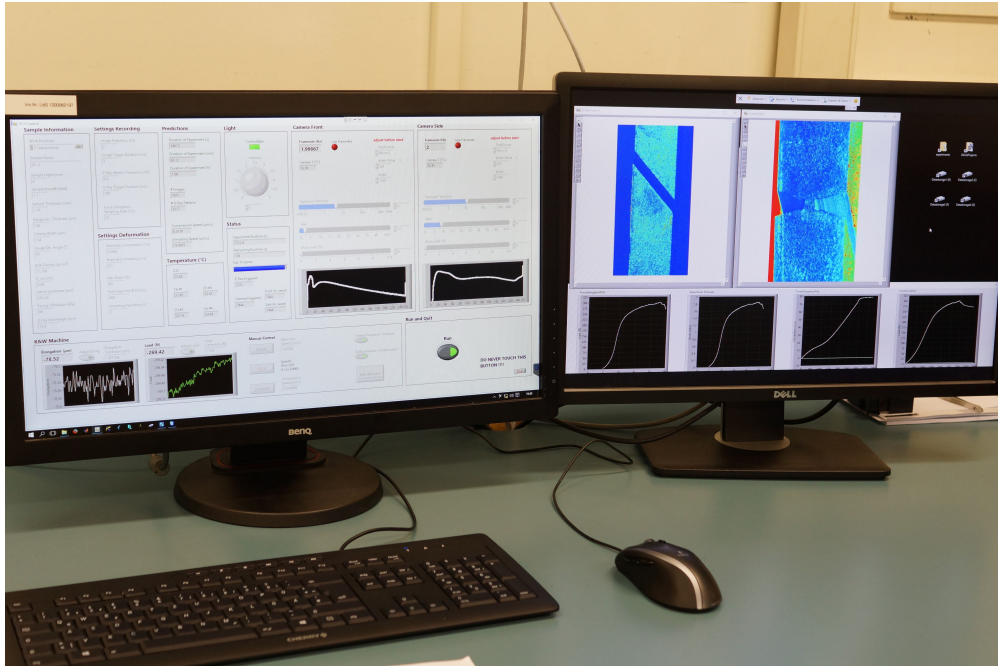


Abbildung 3.12: Photo der Bedienoberfläche auf dem Steuerungsrechner im Nutzerbereich der ID11.

Temperaturmessung bestimmen. Während des Experimentes werden die Bilddaten der Kamera kontinuierlich auf die interne Festplatte gespeichert und in der Benutzeroberfläche zu Kontrollzwecken angezeigt. Am Ende werden die aufgenommenen Temperaturwerte (Temperaturres.txt) und Kraft-Weg-Daten der Prüfmaschine ([Probenname]-LoadElong.txt) gespeichert und das Programm wieder in seinen Ausgangszustand vor dem Experiment zurückversetzt. Zusätzlich bietet das Programm die Möglichkeit, eine automatische Annäherung der Prüfmaschine an die Probe durchzuführen. Dabei wurde die Prüfmaschine kontrolliert zusammengefahren und die Kraft am Pressstempel überwacht. Beim Detektieren des Schwellenwertes von 2 N wird die Bewegung der Maschine gestoppt und der Einbau der Probe ist abgeschlossen.

Linker Bildschirm

The left control screen is divided into several functional panels:

- Sample Information:** Fields for Work Directory, Sample Name (PdAu), Sample Height (7 mm), Sample Breadth (1.2 mm), Sample Thickness (0.8 mm), Gauge Sec. Thickness (120 µm), Cutting Width (110 µm), Gauge Sec. Angle (45°), Bulk Density (12.1 g/cm³), D₅₀ (11 µm), Lattice parameter (391.1 µm), Young's Modulus (90 GPa), and X-Ray Wavelength (17.71 µm).
- Settings Recording:** Parameters for Image frequency (1 Hz), Image Trigger Duration (5 ms), X-Ray detector frequency (1 Hz), X-Ray Trigger Duration (100 ms), Force-Elongation Sampling Rate (1/s), Strainrate Compression (0.001 1/s), Strainrate Unloading (0.001 1/s), Max Strain (5%), Hold Segment @ End (1), Young's Modulus (90 GPa), and Unloading Recording (10).
- Predictions:** Duration of Experiment (s, min, h) and # Images.
- Light:** Intensity control knob and Status section for Experiment Runtime, Remaining Runtime, Exp. Progress, and X-Ray triggered status.
- Camera Front:** Frame rate (0 Hz), Camera T (0 °C), Exposure Time (0.05-3000 ms), Gain, and Black Level (0-12.4%) sliders. Includes a histogram window for the front camera.
- Camera Side:** Similar to the front camera panel, with a histogram window for the side camera.
- K&W Machine:** Elongation (Weg) and Load (Kraft) plots, Manual Control (Retract, Stop, Compress), Retraction Speed (20 µm/s), and Run and Quit buttons.

Rechter Bildschirm

The right control screen displays real-time data and camera feeds:

- Kamerabild Frontkamera:** Live image from the front camera.
- Kamerabild Seitenkamera:** Live image from the side camera.
- ForceElongationPlot:** Kraft-Weg Plot (Maschinen-daten) showing Load (N) vs. Elongation (µm).
- StressStrain Estimate:** Spannungs-Dehnungs Schätzung showing Stress (GPa) vs. Strain (%).
- TimeElongationPlot:** Weg-Zeit Plot (Maschinen-daten) showing Elongation (µm) vs. Time (s).
- TimeForcePlot:** Kraft-Zeit Plot (Maschinen-daten) showing Load (N) vs. Time (s).

Abbildung 3.13: Bedienoberfläche der Steuerungssoftware.

3.4 Extraktion der Verschiebungsfelder aus Kamerabildern

Die Relativverschiebung der Probe zwischen zwei aufeinander folgenden Kamerabildern wurde durch digitale Bildkorrelation bestimmt. Der Grundgedanke hinter diesem Verfahren ist es, das erste Bild in quadratische Bereiche zu unterteilen und die entsprechenden Bereiche im zweiten Bild zu identifizieren. Der Verschiebungsvektor des Bereiches im ersten Bild zum selben Bereich im zweiten Bild ist dann die lokale Verschiebung der Probe an dieser Stelle. Technisch wird diese Identifikation gleicher Bereiche durch die Anwendung einer zweidimensionalen Korrelationsfunktion auf die Intensitäten beider Bilder erreicht. Diese stellt ein skalares Maß für die Übereinstimmung beider Bilder bzw. Bildbereiche in Abhängigkeit eines Verschiebungsvektors bereit, sodass der zum Maximum der Korrelationsfunktion gehörige Verschiebungsvektor mit hoher Wahrscheinlichkeit der tatsächlichen Verschiebung entspricht. Weitere Details zu diesem Verfahren sind in [25] angegeben. In dieser Arbeit wurde für die Durchführung der digitalen Bildkorrelation auf die Software LaVision DaVis in Version 8.3.1 zurückgegriffen, in der das Verfahren gut getestet und numerisch schnell und stabil umgesetzt ist. Im Unterschied zu Vorgängerarbeiten [25, 30] wurde das Verschiebungsfeld über die gesamte im Bild befindliche Probenfläche in Pixelkoordinaten ohne vorherige Bildmanipulation (z.B. Verschiebungsausgleich, Rotationsausgleich) bestimmt und anschließend zur weiteren Analyse im ParaView (.tp) Format exportiert. Dieses Format liefert eine Liste der x - und y -Ortskoordinaten der quadratischen Auswertebereiche und der entsprechenden Verschiebungen entlang beider Richtungen u und v .

Die Wahl der Größe der korrelierten Auswertebereiche muss so getroffen werden, dass diese durch plastische und elastische Dehnungen in aufeinander folgenden Bildern nicht so stark verzerrt werden, dass eine Identifikation nicht mehr möglich ist. Andererseits steigt die Zuverlässigkeit, mit der ein Bereich identifiziert werden kann, näherungsweise mit der Fläche des Bereiches an, da mehr Information zur Identifikation zur Verfügung steht. Vor diesem Hintergrund wurden quadratische Bildbereiche mit einer Kantenlänge von 49 Pixeln gewählt, die überlappend in einem 20 x 20 Pixel Gitter angeordnet wurden. Dadurch wurde einerseits die Informationsdichte der Verschiebungsfelder erhöht, andererseits stellen die überlappenden Korrelationsbereiche eine gewisse Redundanz dar, die gerade an Objektkanten und dem Übergang zum Stegbereich nützlich ist. Es ist außerdem sinnvoll, zu jedem Zeitpunkt die akkumulierte Verschiebung zu betrachten, da sich dadurch die stochastisch verteilten Messfehler mit fortschreitender Zeit herausmitteln, während die tatsächliche Verschiebung zunimmt, wodurch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert wird.

Ein Beispiel für ein typisches Vektorfeld ist in Abb. 3.14 gezeigt. Hier lässt sich gut erkennen, dass der obere Teil der SCS vom Druckstempel gerade nach unten verschoben wird und sich nur der untere Teil durch den rollbaren Probenhalter nach links verschiebt. Die Verschiebungsinformation aus dem Steg ist problematisch, was vor allem durch die sichtbare plastische Deformation und Ausbauchung des Stegbereiches während der Verformung hervorgerufen wird. Ohne zusätzliche Informationen zur Änderung der Form der Oberfläche im

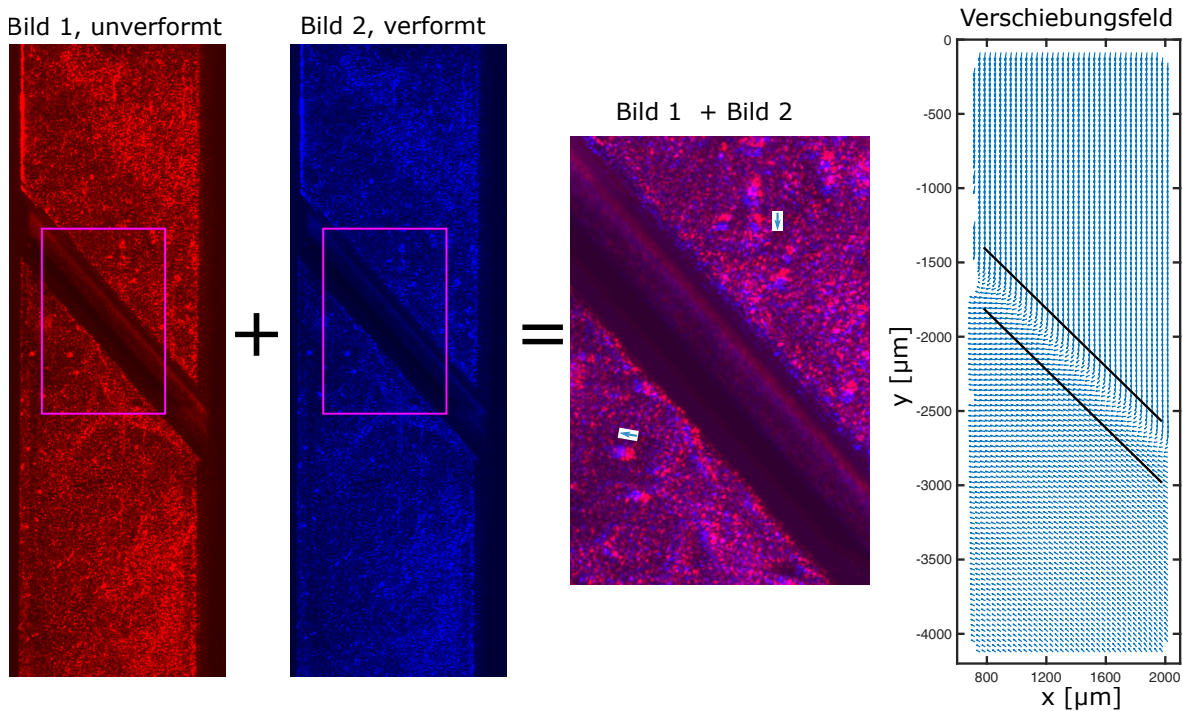


Abbildung 3.14: Links sind zwei aufeinander folgende Kamerabilder der Frontkamera gezeigt, die zur Unterscheidung rot und blau eingefärbt sind. Der durch das magentafarbene Rechteck markierte Bereich beider Bilder wurde vergrößert und mit jeweils 50% Deckkraft überlagert. In dem überlagerten Bild ist die Verschiebung zwischen den beiden Bildern mit bloßem Auge erkennbar. Rechts ist das per Software extrahierte Verschiebungsfeld dargestellt, in dem die Längen der Vektoren mit dem Faktor 2 skaliert wurden. Der Stegbereich ist durch schwarze Linien markiert.

Steg⁶ ist eine notwendige Korrektur der Verschiebungsinformationen in diesem Bereich nicht möglich. Darüber hinaus hat der Stegbereich selbst eine Breite von ca. 1.5 Auswertebereichen, sodass hier die oben genannten Anforderungen für digitale Bildkorrelation nur unzureichend erfüllt sind.

Aus diesem Grund wurde zusätzlich gezielt das Vektorfeld des Stegbereiches der Probe in der Ansicht der Seitenkamera in der digitalen Bildkorrelation mit einem kleineren Korrelationsbereich von nur 20 x 20 Pixeln extrahiert. Der Grund dafür wird im Verlauf des nachfolgenden Kapitel 3.5 geliefert.

Die Analyse der Verschiebungsfelder findet im Folgenden größtenteils anhand der wesentlich unkritischeren Probenoberfläche außerhalb des Stegbereiches statt, welche nur einen geringe elastischen Deformationsanteil aufweisen.

⁶Die Oberflächenform könnte z.B. durch stereoskopische Aufnahmen mit mehreren Kameras erfasst werden.

3.5 Auswertung der Verschiebungsfelder

Die Auswertung der Verschiebungsfelder hat das Ziel, eine klare Beschreibung der Gesamtbewegung der Probe und der Relativbewegung der Probesteile ober- und unterhalb des Stegbereiches zu liefern. Dafür sollen die Informationen von Frontfläche und Seitenfläche konsistent in einem gemeinsamen Koordinatensystem zusammengeführt werden. Darauf aufbauend, erfolgt eine dreidimensionale Extrapolation des Verschiebungsfeldes bis an den Stegbereich, um daraus eine Abschätzung für die dreidimensionale Dehnung im Zentrum des Steges zu erhalten. Das bildet die makroskopische Komplementärinformation zu den Röntgenmessungen, die das Zentrum des Steges abdecken.

Zunächst werden die Kamerabilder von Pixelkoordinaten in Längen umgerechnet, sowie eine Entzerrung in horizontaler Richtung durchgeführt, die wegen der Neigung der Kameraachsen zur Oberflächennormalen notwendig ist. Für die Längen der Frontfläche in x-Richtung gilt $x' = x / \cos(10.5^\circ)$ und für die z-Richtung der Seitenfläche $z' = z / \cos(20^\circ)$.

Um die weitere Analyse durchzuführen, wird das Kamerabild in zwei relevante Bereiche unterteilt, nämlich die Probenoberflächen ober- und unterhalb des Stegbereiches. Diese ergeben sich aus einer Maskierung, die den Stegbereich inklusive der Abschrägung und einem Zuschlag von $\approx 50 \mu\text{m}$ bei den Frontkamerabildern ausspart, um unzuverlässige Verschiebungsinformationen aufgrund von Kanteneffekten zu vermeiden. Bei den Seitenkamerabildern wird lediglich der Steg selbst ausgespart, da durch die dort stattfindende, starke plastische Verformung die Bildkorrelation mit den großen Auswertebereichen an ihre Grenzen stößt.

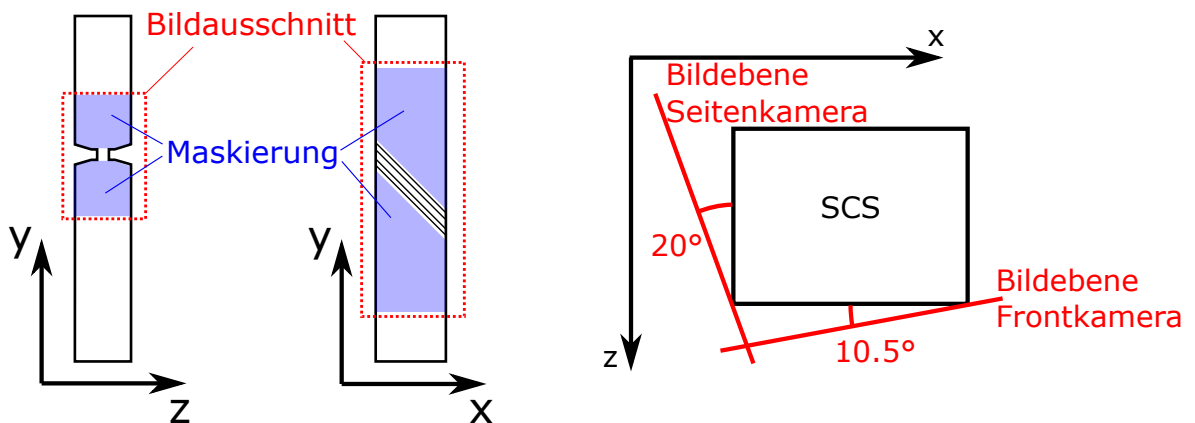


Abbildung 3.15: Darstellung der Bildausschnitte und getrennt ausgewerteten Bildbereiche der SCS, sowie der Neigung der Bildebene (Kameras) relativ zu den Probenoberflächen.

In einem ersten Schritt erfolgt eine Zerlegung der Verschiebungsfelder der beiden Probesteile in Starrkörpertranslation, Starrkörperrotation, beides in Bezug auf den jeweiligen Schwerpunkt, und den Rest, wobei letzterer im Normalfall der elastischen und plastischen Dehnung entsprechen sollte. Der Sinn dieser Zerlegung ist es, mathematisch einfach beschreibbare

Teilvektorfelder zu extrahieren, die jeweils in einfacher und systematischer Weise physikalisch sinnvoll extrapoliert werden können. Das gesamte Verschiebungsfeld ergibt sich durch additive Überlagerung der Teilvektorfelder. Formal erhält man für das untere bzw. obere Verschiebungsfeld \tilde{u}^u bzw. \tilde{u}^o :

$$\tilde{u}^{u,o}(x,y,z) = \tilde{u}_T^{u,o} + \tilde{u}_R^{u,o} + \tilde{u}_d^{u,o}, \quad (3.10)$$

wobei die Indizes T , R und d den Translations-, Rotations- und Dehnungsanteil des Verschiebungsfeldes beschreiben. Für die zunächst einzeln betrachteten, zweidimensionalen Kamerabilder ist immer jeweils eine der Ortskoordinaten x' oder z' konstant und die entsprechende Verschiebungskomponente null.

Die Starrkörpertranslation der beiden Hälften ergibt sich einfach aus dem Mittelwert des Verschiebungsfeldes im jeweiligen Probenanteil $\langle \tilde{u} \rangle = \tilde{u}_T$. Die Translation der Gesamtprobe \tilde{u}_T^G wird o.B.d.A. mit der Verschiebung des oberen Probenanteils identifiziert. Durch die Subtraktion von \tilde{u}_T^G vom gesamten Vektorfeld wird der Schwerpunkt des oberen Teiles ortsfest und die gesamte Starrkörperrelativverschiebung \tilde{u}_T^r auf den unteren Teil abgebildet. Zusammengefasst gilt also für die Starrkörpertranslation

$$\tilde{u}_T^G = \langle \tilde{u} \rangle^o \quad (3.11a)$$

$$\tilde{u}_T^r = \tilde{u}_T^u - \tilde{u}_T^G = \langle \tilde{u} \rangle^u - \langle \tilde{u} \rangle^o. \quad (3.11b)$$

Die Starrkörperrotation wird bestimmt, indem man die Verschiebungsfelder in Polarkoordinaten mit dem Schwerpunkt der Probenanteile als Mittelpunkt beschreibt. Der Mittelwert des Polarwinkels φ über die Flächen entspricht dann dem Drehwinkel der Starrkörperrotation, also $\langle \tilde{u} \rangle_\varphi = \tilde{u}_R$. Auch hier wird zuerst die Rotation des oberen Teils als Gesamtrotation \tilde{u}_R^G aufgefasst und vom Verschiebungsfeld subtrahiert, wonach der obere Teil rotationsfrei ist. Die gesamte Relativrotation \tilde{u}_R^r wird, wie bei der Translation, durch die nun verbleibende Rotation des unteren Teils beschrieben. Zusammengefasst gilt dann für die Rotation:

$$\tilde{u}_R^G = \langle \tilde{u} \rangle_\varphi^o \quad (3.12a)$$

$$\tilde{u}_R^r = \langle \tilde{u} \rangle_\varphi^u - \tilde{u}_R^G. \quad (3.12b)$$

Bei den Rotationen muss beachtet werden, dass diese keine Aussage über die tatsächlichen Rotationswinkel oder Rotationsachsen machen, sondern nur der Zerlegung des Vektorfeldes im beobachtbaren Bereich dient. Durch die vorhergehende Subtraktion des Mittelwertes der Verschiebung wird nämlich für jede Rotation die Rotationsachse in den Schwerpunkt verschoben, auch wenn die ursprüngliche Rotationsachse an einem anderen Ort, wie z.B. in der Standfläche, liegt. Folglich verändert sich dadurch auch der Rotationswinkel. Gibt es also eine Rotationskomponente in dem Vektorfeld, ist damit klar, dass tatsächlich eine Rotation im Experiment stattgefunden hat. Es ist aber nicht klar, um welche Achse und um welchen

Winkel in der Realität rotiert wurde, da nicht die kompletten Probenhälften im Kamerabild abgebildet werden. In Bezug auf die Bewegung relativ zum Steg stellt das aber keine Einschränkung dar.

Die Dehnungsverschiebungen beider Teile ergeben sich einfach nach Subtraktion aller zuvor beschriebenen Anteile der Gesamtverschiebungsfelder, womit die komplette Zerlegung die folgende Form hat:

$$\vec{u} = \underbrace{\vec{u}_T^G + \vec{u}_R^G}_{\text{gesamt}} + \underbrace{\vec{u}_T^r + \vec{u}_R^r}_{\text{relativ}} + \underbrace{\vec{u}_d}_{\text{Dehnung}} . \quad (3.13)$$

Auf Grundlage dieser Zerlegung erfolgt nun im nächsten Schritt die Korrektur von Scheinverschiebungen auf den beiden Flächen, die durch Translation und Rotation auf der jeweils dazu senkrecht stehenden Fläche erzeugt wird. Dazu werden die Verschiebungsfelder aus beiden Kamerabildern in einem gemeinsamen, dreidimensionalen Koordinatensystem zusammengeführt, wobei die Stegkoordinaten zur korrekten Positionierung der Seitenkameradaten relativ zu den Frontkameradaten genutzt werden.

Zunächst wird die Korrektur der Scheinverschiebungen durch die Rotationen betrachtet, da Rotationen auf den dazu senkrechten Flächen keine Scheinrotationen in den Vektorfeldern erzeugen können; die Korrekturen beeinflussen sich also nicht gegenseitig. Rotationen erzeugen an den Probenkanten, und damit auf den entsprechenden Flächen, inhomogene Verschiebungen sowohl in y-Richtung als auch in der Richtung senkrecht dazu (siehe Abb. 3.16). Diese Verschiebungen können mit der Drehachse und dem Drehwinkel der jeweils anderen Fläche für jeden Verschiebungsvektor berechnet und subtrahiert werden, um die korrigierten, nun dreidimensionalen⁷ Verschiebungen zu erhalten. Die Mittelwerte dieser Korrekturverschiebungen sind auf die Starrkörpertranslationen als Korrektur anzuwenden und der inhomogene Rest auf die verbleibenden Dehnungsfelder.

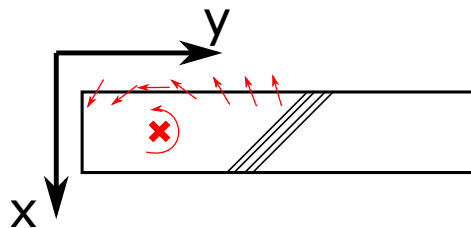


Abbildung 3.16: Skizze zur Veranschaulichung des Einflusses der Rotation in der x-y-Ebene auf die scheinbare, inhomogene Verschiebung in der y-z-Ebene. Hier wird der linke Probenteil um die durch das rote x markierte Drehachse in Pfeilrichtung rotiert. Die roten Pfeile auf der oberen Seite des linken Probenteils zeigen die Verschiebungskomponenten an diesen Stellen durch die Rotation an.

⁷Die Komponente, die nicht in y-Richtung zeigt, steht immer senkrecht auf der zu korrigierenden Ebene.

Die Translationsbewegung in den beiden Ebenen würde eigentlich nicht zu Scheinverschiebungen auf den jeweils senkrechten Flächen führen. Allerdings existiert aufgrund der unterschiedlichen Neigungen der Kameras eine Verschiebungskomponente in x-Richtung aufgrund von Verschiebungen in z-Richtung und umgekehrt (vgl. Abb. 3.15, S. 157). Die y-Richtung ist in beiden Fällen identisch, weswegen auch die beobachteten Verschiebungen identisch sein müssen und keiner Korrektur bedürfen.

Um die Scheinverschiebungen durch die x-z-Kopplung zu korrigieren, müssen die zuvor vorgenommenen Entzerrungen in diese Richtungen rückgängig gemacht werden, die jeweiligen Projektionsanteile subtrahiert werden und dann die Entzerrung erneut vorgenommen werden (Details/Implementierung siehe Datenträger: Xcorrection.m). Dabei sind die x- und z-Komponenten aus der vorherigen Rotationskorrektur mit zu berücksichtigen.

Für die korrigierte Verschiebung in x-Richtung auf der Frontfläche $u_{x,c}$ und die Entsprechende Verschiebung in z-Richtung $u_{z,c}$ gilt dann

$$u_{x,c} = u_x - u_x^{rot} - u_z \frac{\cos(\pi/2 - 10.5^\circ)}{\cos(20^\circ) \left[\cos(10.5^\circ) - \frac{\sin(20^\circ) \cos(\pi/2 - 10.5^\circ)}{\sin(10.5^\circ)} \right]} \quad (3.14a)$$

$$u_{z,c} = u_z - u_z^{rot} - u_{x,c} \tan(20^\circ) \quad (3.14b)$$

Beispiele für zerlegte und korrigierte Verschiebungsfelder einer 45° SCS sind in Abb. 3.17 gezeigt.

Auf dieser Grundlage wird nun eine Extrapolation der Verschiebungsfelder in x- und y-Richtung bis an den Steg vorgenommen, um die makroskopische Dehnung des Probenvolumens zu bestimmen, welches auch vom Röntgenstrahl untersucht wird.

Die Extrapolation des Verschiebungsfeldes zum Steg ist im Fall der Starrkörperverschiebung und -rotation offensichtlich und muss für die Bestimmung der Dehnung im Steg auch nur für die Vektorfelder erfolgen, welche die relativen Bewegungen beschreiben. Weder Gesamttranslation noch Gesamtrotation erzeugen Dehnungen im Steg.

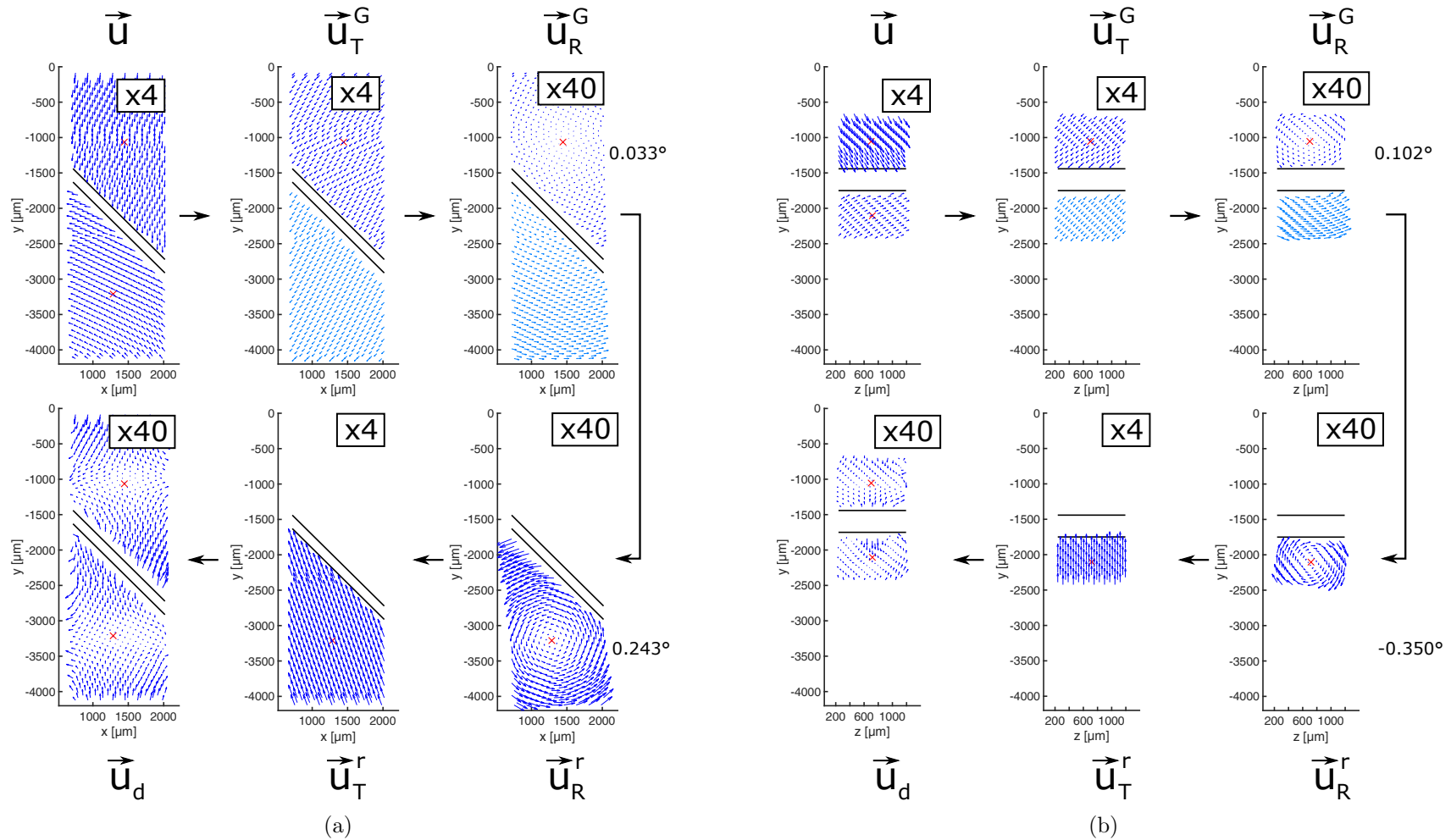


Abbildung 3.17: a) Zerlegung des Verschiebungsfeldes einer SCS in die im Text beschriebenen Teilverschiebungsfelder. Der Skalierungsfaktor der Pfeillängen der Verschiebungsfelder (x4, x40) ist für jeden Fall angegeben. Bei den Gesamtverschiebungen, die immer anhand der oberen Verschiebungsfelder bestimmt werden, sind die in die untere Hälfte extrapolierten Verschiebungen hellblau dargestellt. Die Lage des Steges ist durch schwarze Linien markiert, die der Schwerpunkte in der oberen und unteren Probenhälfte ist durch rote Kreuze markiert. Die Pfeildichte wurde für die Darstellung reduziert. b) Gleiche Darstellung wie in a) für die Seitenkamera.

Die verbleibende Herausforderung ist die Extrapolation der Dehnungsverschiebungen des unteren und oberen Probenteils bis an den Steg. Die Schwierigkeit ist hierbei, dass die Bewegung der Frontfläche in Stegnähe keine Repräsentation der Bewegung des unteren Probenteils darstellt, da die Spannung und Dehnung in Stegnähe in einem schmalen Bereich fokussiert ist (siehe Seitenkamera \bar{u}_d in Abb. 3.17). Für die Verschiebung in x-Richtung steht damit keine sichere Grundlage für eine Extrapolation zur Verfügung und die x-Verschiebung auf der Frontfläche stellt lediglich eine untere Schranke dar, die in Ermangelung einer besseren Alternative einfach genau so auch am Steg angesetzt wird. Da die elastische Verschiebungskomponente aber nur einen geringen Anteil an der Gesamtverschiebung hat, ist die daraus entstehende Ungenauigkeit maximal im Bereich weniger Prozent.

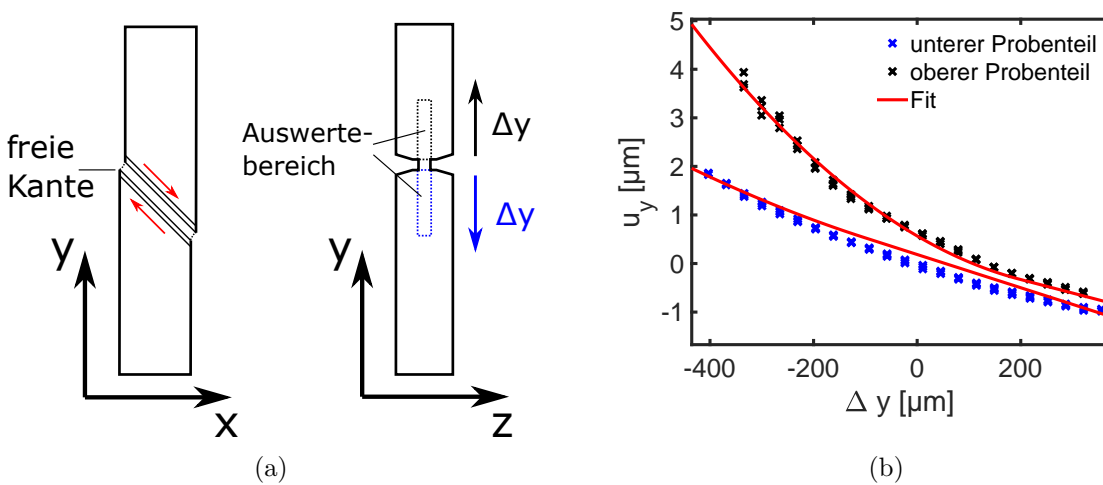


Abbildung 3.18: a) Darstellung der Scherung des Steges und der daraus resultierenden freien Kante an den Seiten der Proben (links). Auswertebereich für die Extrapolation der y-Verschiebung bis an den Steg auf der Probenseite (rechts). Die Richtungen der blauen und schwarzen y-Koordinaten sind hier ebenfalls dargestellt. b) Anpassung der u_y Verschiebungsdaten der Seitenkamera aus den in a) dargestellten Bereichen und ihre quadratische Anpassung.

Die Dehnungsverschiebung in y-Richtung hingegen kann aus den Dehnungsverschiebungsfeldern der Seitenkamera bis in unmittelbare Stegnähe beobachtet werden, wodurch eine Grundlage für eine Extrapolation dieser Komponenten bis zum Steg existiert. Durch die Spannungskonzentration durch den Steg und die Verjüngung des Probenquerschnittes in Stegnähe, weicht die Dehnungsverschiebung von dem üblichen linearen Zusammenhang von Abstand und Verschiebung ab. Allerdings muss dabei berücksichtigt werden, dass am Rand der Probe durch das Abscheren beider Hälften zueinander dadurch eine unsymmetrische Verschiebung erzeugt wird, dass einem Probenteil zunehmend der Gegenpart fehlt; der andere verbleibt dauerhaft in Kontakt mit seinem Gegenpart. Der Probenteil, der den Kontakt zur restlichen Probe zunehmend verliert, wird dadurch auch zunehmend geringere Verschiebungen aufgrund der elastischen Dehnungen/Spannungen aufweisen (vgl. Abb. 3.18). Für die Extrapolation der

Verschiebung in der Mitte des Steges ist offensichtlich nur der Teil relevant, der dauerhaft in Kontakt bleibt; in diesem Beispiel ist es der obere Teil. Die Verschiebung unterhalb bzw. oberhalb des Steges kann, in Abhängigkeit von der y -Position, mit einer quadratischen Funktion gefittet werden (vgl. Abb. 3.18), deren Funktionswert am Ort des Steges den Wert der y -Verschiebung aufgrund der elastischen Dehnung auf beiden Seiten des Steges liefert.

Die mittleren Dehnungen im Steg in der x - y -Ebene werden aus den Verschiebungsinformationen in x - und y -Richtung entlang des Steges so berechnet, wie im Theorieteil in Gl. (2.28) dargestellt. Hier ist, wegen der großen plastischen Dehnungen, die Benutzung des Green-Lagrange-Dehnungstensors notwendig. Benutzt man den linearen Dehnungstensor, kann es bei großen Dehnungswerten ($\varepsilon > 0.1$) sowohl zu qualitativen als auch quantitativen Fehlern kommen. Bei der Berechnung wird angenommen, dass die Dehnungen in dieser Ebene im Steg weitestgehend homogen sind. Zu diesem Ergebnis kommen auch FEM-Simulationen an identischen Geometrien [248, 250]. Durch diese Annahme gehen die Ableitungen zur Berechnung von $\bar{\bar{F}}$ in Differenzenquotienten über, die direkt aus den extrapolierten Verschiebungsfeldern berechnet werden können. Diese Zusammenhänge und die Lage des durchstrahlten Bereiches sind in Abb. 3.19 dargestellt.

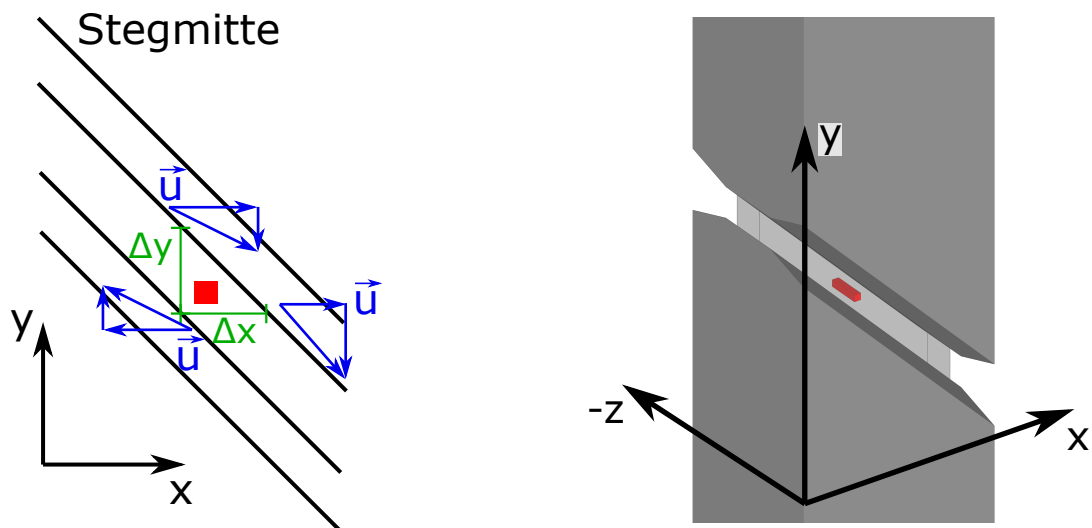


Abbildung 3.19: (links) Schematische Darstellung des mittleren Stegbereiches in der x - y -Ebene mit den Ausdehnungen des Steges in x - und y -Richtung, sowie die Zerlegung der Verschiebungen an den Stegrändern, welche die Grundlage zur Berechnung der Differenzenquotienten zur Bestimmung von $\bar{\bar{F}}$ visualisiert. Der vom Röntgenstrahl durchstrahlte Bereich ist durch das rote Quadrat markiert. (rechts) Dreidimensionale Darstellung des vom Röntgenstrahl erfassten Bereiches (rot) in der SCS. Der Steg ist halbtransparent dargestellt.

Die noch fehlenden Dehnungs- und Verschiebungsinformationen in z-Richtung im Steg werden direkt anhand des zusätzlichen Verschiebungsfeldes des Stegbereiches aus den Bildern der Seitenkamera extrahiert (siehe Abb. 3.20). Dieses Verschiebungsfeld enthält allerdings auch die Verschiebungskomponenten aufgrund der Verkippung und Verschiebung bzw. Scherung durch die plastische Verformung des Steges und ist ebenfalls von dem oben beschriebenen Kantenproblem betroffen. Es muss daher auch, wie oben beschrieben, korrigiert werden. Da eine Hälfte des Steges durch die Scherung den Kontakt mit ihrem Gegenpart verliert, darf zur Bestimmung von elastischer und plastischer Querdehnung im Stegbereich nur die Hälfte des Steges in y-Richtung berücksichtigt werden, in der beide Probenhälften dauerhaft in Kontakt miteinander sind. In Abb. 3.18b ist der deutliche Unterschied in der y-Verschiebung der beiden Probenhälften dargestellt. Der Dehnungsgradient in z-Richtung folgt dann aus

$$F_z = \left\langle \frac{\Delta u_z}{b} \right\rangle, \quad (3.15)$$

wobei b die Stegbreite und Δu_z die Differenzverschiebung zwischen linker und rechter Stegoberfläche ist. Dabei werden die z-Verschiebungen über einen Bereich von ca. 1/3 der Steghöhe in y-Richtung von der Stegmitte aus gemittelt.

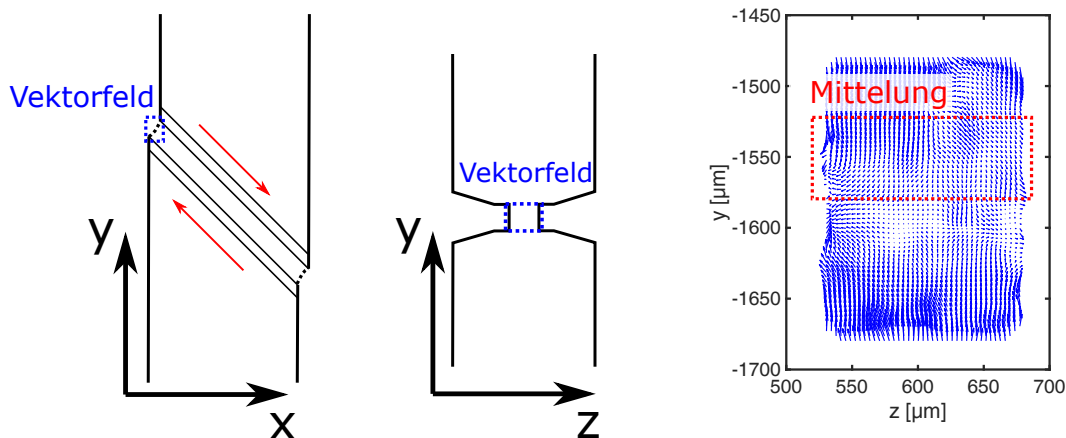


Abbildung 3.20: Darstellung der Position des zusätzlichen Verschiebungsfeldes an der Seite des Steges (links) und das Verschiebungsfeld selbst (rechts). Der Bereich, über den die Querdehnung in z-Richtung gemittelt wird, ist hier rot markiert.

Daraus kann der dreidimensionale Dehnungszustand aus der Mitte des Stegbereiches, der auch vom Röntgenstrahl durchleuchtet wird, genähert werden. Die Ergebnisse für die Verschiebungsfelder aus Abb. 3.17 (S. 161) sind in Abb. 3.21 (S. 165) gezeigt.

Mit $\bar{\bar{F}}$ erhält man außerdem den Rotationstensor $\bar{\bar{R}}$, der jedoch aufgrund der Symmetrie der SCS im Wesentlichen nur eine Rotationskomponente um die z-Achse enthält. Der zugehörige Drehwinkel ψ kann dann aus $\bar{\bar{R}}$ einfach durch $\psi = \arcsin(R_{21})$ extrahiert werden. Der Drehwinkel ψ zu den Verschiebungsfeldern aus Abb. 3.17 (S. 161) beträgt $\approx -6.6^\circ$ (es gilt der mathematische Drehsinn, hier erfolgt die Drehung also im Uhrzeigersinn).

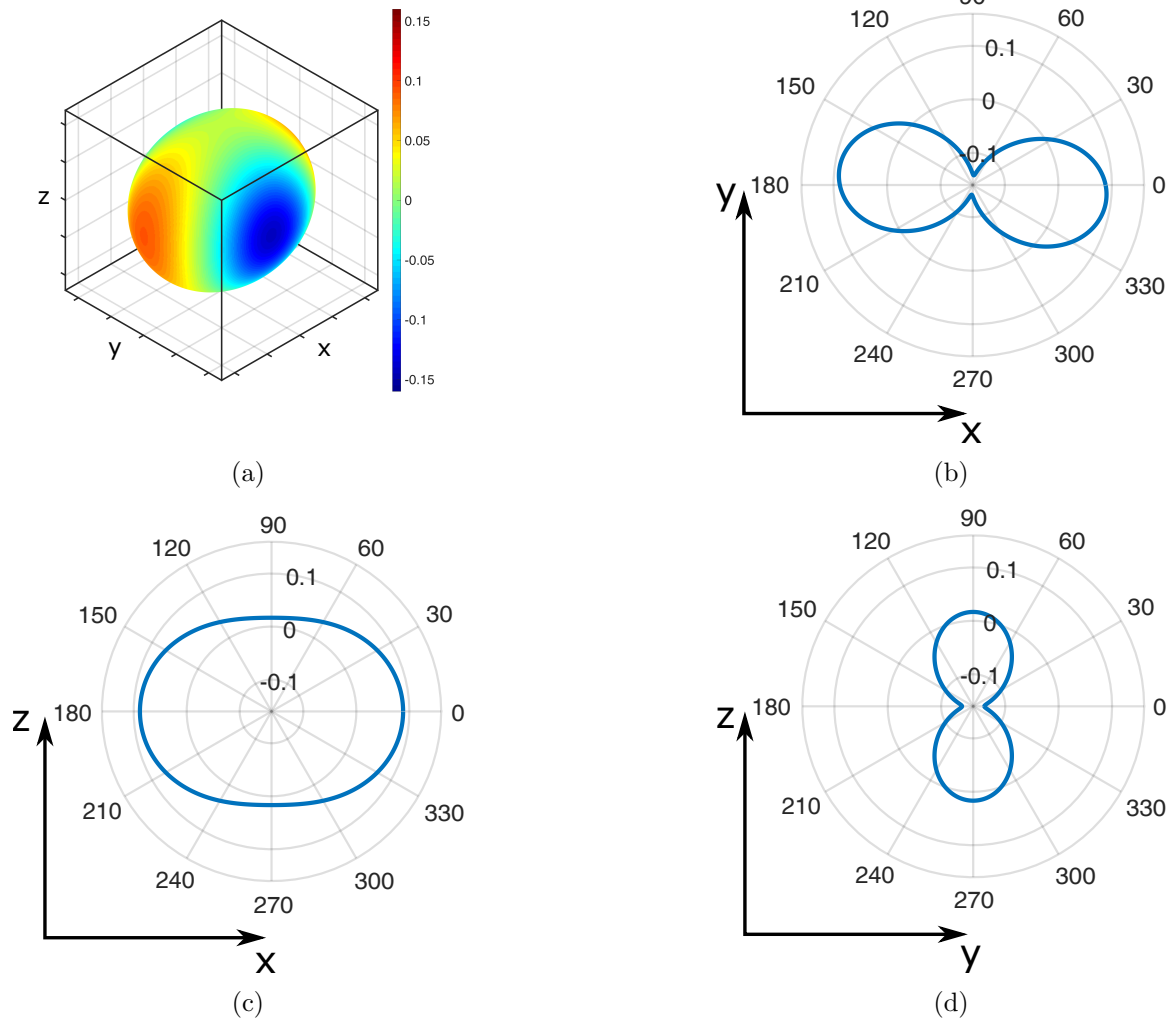


Abbildung 3.21: a) Dreidimensionale Darstellung des Dehnungszustandes in der Stegmitte zu den Verschiebungsfeldern aus Abb. 3.17. b) bis d) Polardarstellungen des Dehnungszustandes in verschiedenen Ebenen. Die Polardarstellungen entsprechen Schnitten durch den Ellipsoiden aus a), wobei die Schnittebenen durch den Ursprung verlaufen und die Basisvektoren als Normalenvektoren besitzen.

3.6 Änderung des Stegquerschnitts

Durch die Verformung ändert sich Querschnittsfläche des Steges im Verlauf des Experimentes und muss entsprechend mit der Zeit/Dehnung angepasst werden, um eine gültige Bezugsfläche zu Umrechnung von Spannungen und Kräften zu ermöglichen. Die Anfangsfläche ergibt sich aus der SCS-Geometrie mit

$$A_0 = \frac{B \cdot b}{\cos(sw)} = |\vec{B} \times \vec{b}| = \left| B \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ -\tan(sw) \\ 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ b \end{pmatrix} \right|, \quad (3.16)$$

wobei die Kanten der effektiven Stegquerschnittsfläche in Form orthogonaler Vektoren (\vec{B} und \vec{b}) ausgedrückt wurden. Hier haben b , B und sw die Bedeutungen, wie sie in der Bemaßungsskizze der SCS dargestellt sind (vgl. Abb. 3.2, S. 141). Durch die Verformung werden diese Vektoren gemäß $\bar{\bar{F}}$ transformiert, also gedehnt und gegebenenfalls um die z-Achse gedreht, sodass gilt

$$\vec{B}' = \bar{\bar{F}} \vec{B} \quad (3.17a)$$

$$\vec{b}' = \bar{\bar{F}} \vec{b}. \quad (3.17b)$$

Für die zeitliche Entwicklung der Querschnittsfläche ist nur die Projektion in Richtung der Normalen $\vec{n} = (\cos(sw), -\sin(sw), 0)$ der ursprünglichen Querschnittsfläche entscheidend, sodass für A gilt

$$A = \underbrace{\left\{ \vec{n} \cdot \left[\bar{\bar{F}} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ -\tan(sw) \\ 0 \end{pmatrix} \cdot (B - 2\langle u_x \rangle) \right] \right\}}_{x-y\text{-Ebene}} \cdot \underbrace{\left| \left(\bar{\bar{F}} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ b \end{pmatrix} \right) \right|}_{z\text{-Richtung}} \quad (3.18)$$

Zusätzlich wurde in Gl. (3.18) in x-Richtung zwei mal die mittlere Relativverschiebung in x-Richtung der beiden Probenhälften abgezogen, um die Teile des Steges an beiden Rändern zu berücksichtigen, die durch die Scherung keinen Gegenpart mehr haben. Dadurch wird die effektive Querschnittsfläche in x-Richtung um $2\langle u_x \rangle$ verkürzt. Die resultierende relative Flächenänderung, bezogen auf die Anfangsfläche, A/A_0 , ist in Abb. 3.22 über den Verlauf einer Verformung der 45°-SCS (Y4-2) dargestellt.

Die Kraft \vec{F} , die auf die Stegquerschnittsfläche wirkt, ist mit dem Spannungstensor $\bar{\sigma}$ über den Ausdruck

$$\vec{F} = A \cdot \bar{\sigma} \cdot \vec{n} \quad (3.19)$$

verknüpft und hängt dadurch gleichzeitig von Spannungs- und Dehnungszustand ab.

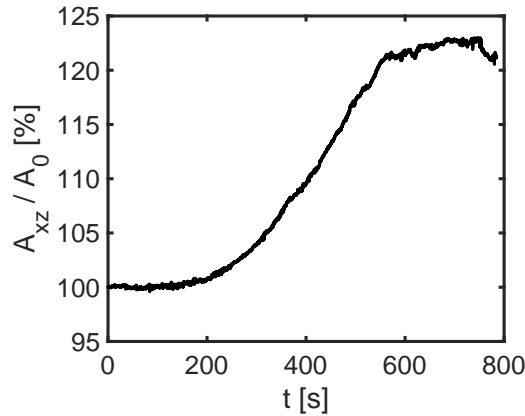


Abbildung 3.22: Relative Änderung der Stegquerschnittsfläche im Verlauf der Verformung der Probe Y4-2.

3.7 Aufbereitung der in-situ Röntgendaten

Die Rohdaten der Röntgenaufnahmen lagen im ESRF Data Format (.edf) vor. Für die weitere Analyse mussten diese Daten um die Detektorfehler bereinigt und von Pixelkoordinaten in 2θ -Koordinaten umgerechnet werden. Zu den Detektorfehlern gehört die bereits oben gezeigte Kissenverzerrung (siehe Abb. 3.10, S. 151), aber auch statistische Schwankungen der Dunkelzählrate und Quanteneffizienz auf Pixelebene, beides auch abhängig von der Belichtungszeit, sowie unterschiedliche, lokale Empfindlichkeit in Abhängigkeit vom Einfallswinkel der Röntgenstrahlen und damit vom radialen Abstand von der Detektormitte.

Sämtliche Korrekturen dieser detektorspezifischen Messartefakte, sowie die Umrechnung in 2θ -Koordinaten, wurden durch die ESRF Software Bubble von Vadim Dyadkin [253] bewerkstelligt. Dazu wurde vor Ort eine Referenzmessung an CeO_2 -Pulver angefertigt um Verzerrungen, Pixelempfindlichkeiten und 2θ -Koordinaten auf dem Detektorbild zu bestimmen. Die Parameter für die entsprechenden Korrekturen wurden in einer SPLINE Datei (Verzerrungskorrekturen) und PONI Datei (Umrechnungsinformationen) gespeichert. Zusätzlich wurden eine Reihe von Dunkelaufnahmen⁸ mit den in den Experimenten benutzten Belichtungszeiten angefertigt, die als Referenz für die Dunkelzählrate und das Rauschen des Detektors dienen. Die Rohdaten der Streubilder werden mit diesen Informationen korrigiert und anschließend über 2° breiten Segmenten integriert, um so aus jedem zweidimensionalen Detektorbild 180 Diffraktogramme zu extrahieren. Jedes Diffraktogramm stellt die mittlere Intensitätsverteilung in radiale 2θ -Richtung des jeweiligen Segmentes dar, wobei jedes Segment durch den Polarwinkel φ gekennzeichnet ist, der den mittleren Polarwinkel des Segmentes beschreibt (siehe Abb. 3.23, S. 3.23). Das erste Segment erstreckt sich von 0° bis 2° , sodass der zugehörige Wert für $\varphi = 1^\circ$ ist.

⁸Aufnahmen ohne Röntgenstrahl

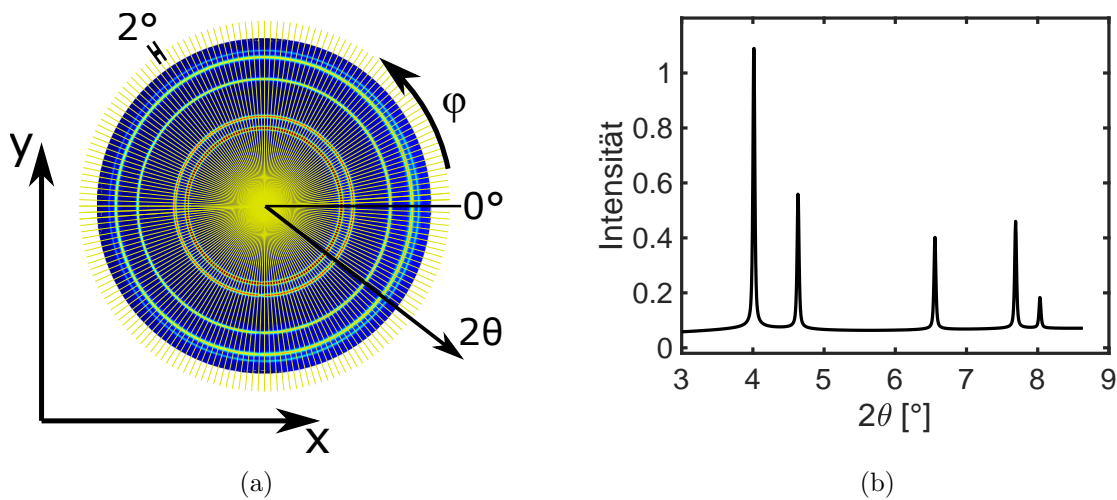


Abbildung 3.23: a) Darstellung der Koordinaten des Detektorbildes und der Einteilung in 2° breite Segmente. b) Diffraktogramm aus einem Winkelsegment.

Die Daten für jedes Segment werden in Form von Textdateien von Bubble ausgegeben, die 2θ -Koordinaten und Intensitäten enthalten. Da die weitere Verarbeitung in Matlab erfolgt, müssen diese Daten möglichst zeit- und platzsparend in das .mat Format umgewandelt werden. Dazu wird mit dem Programm ImDisk (Version 2.0.9 von Olof Lagerkvist) eine 2 GB große RAMDisk⁹ erstellt, in die von Bubble die Textdateien geschrieben werden. Noch während der Laufzeit von Bubble werden die bereits geschriebenen Textdateien mithilfe des Matlab-Programms bubble_companion.m eingelesen und in je einem dreidimensionalen Array (Dimensionen: Polarwinkel, Streuwinkel, Intensität) pro Bild gespeichert. Sobald der Durchlauf von Bubble beendet ist, werden sämtliche Arrays in einem einzelnen, vierdimensionalen Array (Dimensionen: Zeit bzw. Bildnummer, Polarwinkel, Streuwinkel, Intensität) konzentriert, welches die gesamten vorverarbeiteten Rohdaten des Experimentes enthält. Das Detektorsignal wird darüber hinaus auf den größten vorkommenden Wert normiert, sodass innerhalb eines Arrays alle Intensitätswerte im Intervall $[0,1]$ liegen, ohne dass dadurch die Beziehungen der Intensitäten zwischen verschiedenen Bildern/Zeitpunkten oder Segmenten verloren geht. Diese Arrays stellen die Grundlage für alle weiteren Auswertungen dar.

⁹Virtuelle Festplatte im Arbeitsspeicher, um die notwendigen Schreib- und Lesevorgänge zu beschleunigen und den Verschleiß des Speichermediums zu reduzieren.

3.8 Modellierung der in-situ Röntgendaten

Um physikalische Größen aus den Diffraktogrammen zu extrahieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine WPPM-Methode implementiert, die speziell an die Gegebenheiten des experimentellen Aufbaus und der Proben angepasst wurde. Um diesen Entwicklungsaufwand zu rechtfertigen, soll zunächst ein kurzer Überblick über etablierte Analysemethoden und die Probleme ihrer Anwendung auf diesen speziellen Fall gegeben werden.

Klassische Methoden zur Analyse von Diffraktogrammen

Bereits 1920 wurde von Scherrer die Scherrer-Gleichung [254] zur Bestimmung von Struktur und Größe von Kolloidteilchen aus Röntgenbeugungsaufnahmen entwickelt. Seither wurde eine Vielzahl von Methoden zur Extraktion physikalischer Parameter etabliert, die sich in der Regel auf bestimmte Charakteristika im Diffraktogramm konzentrieren, um so mit vergleichsweise geringem rechnerischen und technischen Aufwand ein Maximum an Information zu erhalten.

Ein bewährtes Verfahren zur Analyse von nanokristallinen Materialien ist die (modifizierte) Williamson-Hall-Methode [239, 240], in der integrale Peakbreiten oder Halbwertsbreiten und Peakpositionen jedes Peaks in einer geschickten Weise aufgetragen werden, sodass mit Hilfe einer Geraden durch die Datenpunkte die Effekte der Verbreiterung aufgrund endlicher Korngröße und Mikroverzerrung in y -Achsenabschnitt und Steigung separiert werden. Diese Methode erlaubt aus sich heraus aber keine Rückschlüsse auf verschiedene Beiträge zur Mikroverzerrung.

Grundlage der Williamson-Hall-Methode ist die Annahme, dass jeder Reflex das gleiche Maß an Mikroverzerrung aufweist und in gleicher Systematik davon beeinflusst wird; diese Annahme ist im Fall von nanokristallinem PdAu verletzt. Trotzdem wurden diese Methode erfolgreich auf nanokristalline Metalle angewandt und darüber hinaus sogar auf virtuelle, belastete Systeme [255], sowie auf in-situ Kornwachstum [256] adaptiert. In beiden Fällen waren jedoch weitere Modifikationen notwendig, die im Kern die Auswirkungen der nicht erfüllten Grundannahme mildern sollten.

Allerdings versagt die Methode bei in-situ Messungen, wie sie auch in dieser Arbeit zum Tragen kommen. Dieses grundlegende Problem wurde bereits in der Vergangenheit in [25] und [257] festgestellt und mit der komplexen Entwicklung von Mikroverzerrung, Korngrößen- und Dehnungseffekten erklärt, die eine systematische Trennung im Sinne der Williamson-Hall-Methode unmöglich macht.

Um die Williamson-Hall-Methode robust gegen den Einfluss von Versetzungen zu machen, wurde in [258] eine Modifikation auf Grundlage der Streutheorie von Versetzungen (siehe oben) entwickelt. Allerdings waren im Rahmen dieser Arbeit alle Versuche erfolglos, eine auf [255] und [258] aufbauende Korrektur bzw. Anpassung der Methode zum Zwecke der Analyse der in-situ Daten zu realisieren.

Eine weitere etablierte Methode ist die Warren-Averbach-Methode [62, 259], bei der die Peaks mehrere Ordnungen der selben Ebenenschar (z.B. $\{111\}$ und $\{222\}$) Fourier-Transformiert werden, um daraus die mittlere Kristallitgröße und Mikroverzerrung zu bestimmen. Der Nachteil dieser Methode ist, dass auch hier keine Aussage über die Ursachen der Mikroverzerrung getroffen werden können. Zudem ignoriert diese Methode drei von fünf Peaks in den zur Verfügung stehenden Diffraktogrammen und ignoriert dadurch einen Großteil der in den Rohdaten enthaltenen Informationen. Darüber hinaus zeigten Versuche, dass auch diese Methode nicht stabil während der Verformung anwendbar ist.

Aufgrund der oben genannten Problemen, wurde in [25, 257] die single-line-analysis aus [260, 261] verwendet, bei der jeder Peak des Diffraktogramms isoliert analysiert wird, indem Korngrößen- und Mikroverzerrungseffekt durch den Lorentz- und Gaußanteil des Gesamtpeaks bestimmt werden. Allerdings ignoriert diese Methode die durchaus bestehenden Abhängigkeiten dieser Größen von verschiedenen Peaks und macht prinzipiell, wie auch schon Williamson-Hall, für alle Peaks im Grunde identische Annahmen. Das zuvor bestehende Problem wird hier im Kern dadurch umgangen, dass die Ergebnisse verschiedener Peaks nicht mehr methodisch im Einklang miteinander stehen müssen.

Daraus resultieren in der Praxis große Abweichungen zwischen den Ergebnissen verschiedener Peaks bis hin zu einigen 10 nm für die Korngrößen bei mittleren Korngrößen von lediglich 10 nm bis 15 nm [257]. Spätestens unter Last werden die Ergebnisse für die in-situ Messungen dieser Arbeit für einzelne Peaks physikalisch unhaltbar (z.B. verschwindende Korngrößen). Zwangsweise sind damit auch die Ergebnisse für die Mikroverzerrung zweifelhaft, weswegen auch diese Methode für die hier angestrebte, quantitative Analyse nicht anwendbar ist.

In Ergänzung zu dem hier Gesagten sei noch auf [262] verwiesen, wo kürzlich 22 gängige Analyseverfahren für Streudaten im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit auf Nanomaterialien kritisch evaluiert wurden. Vorbehaltlos kann keine davon angewandt werden.

WPPM

Aus diesen Gründen wird hier als Ansatz die WPPM-Methode gewählt, die den fundamentalen Vorteil bietet, dass Sie die gesamte zur Verfügung stehende Information der Rohdaten nutzt, sowie prinzipbedingt ein Modell der physikalischen Ursachen der Mikroverzerrung liefert. Diese Methode modelliert auf Grundlage von physikalischen Parametern mithilfe der Streutheorie das gesamte, beobachtbare Diffraktogramm inklusive Untergrund. Mit einem Optimierungsalgorithmus kann dieses Modelldiffraktogramm durch Variation der zugrundeliegenden Parameter an das gemessene Diffraktogramm angepasst werden.

WPPM wurde maßgeblich von P. Scardi über mehr als 20 Jahre entwickelt (siehe z.B. [137, 140, 263, 264]) und in zahlreichen Studien anhand verschiedener Modellsysteme validiert; insbesondere im Hinblick auf Korngrößeneffekte [137], den Einfluss von Versetzungen [157, 158], Stapelfehlern- bzw. Zwillingsgrenzen [143, 139], sowie den Einfluss der thermodynamischen Streuung [159].

In der praktischen Umsetzung werden die Effekte verschiedener Ursachen für jeden Bragg-peak in Form von Fourier-Koeffizienten wie in Gl. (2.171) (S. 93) modelliert, miteinander multipliziert und dann rücktransformiert, um so das theoretische Diffraktogramm zu jedem hkl Reflex zu erzeugen. Die additive Überlagerung aller Peaks unter Berücksichtigung des vollständigen, winkelabhängigen Vorfaktors (siehe S. 79ff), liefert dann, zusammen mit dem Untergrund, das komplette Diffraktogramm.

Die hier untersuchten, nanokristallinen Proben stellen für die Modellierung einen komplexen Fall dar, da sie alle erwähnten Effekte gleichzeitig aufweisen. Zusätzlich ist es notwendig, darüber hinausgehende Effekte zu modellieren, um eine durchgängig gute Anpassung der Diffraktogramme über die Daten der gesamten in-situ Messung zu erhalten und die Besonderheiten der Proben zu berücksichtigen.

Im Folgenden wird die Implementierung der WPPM-Anpassung in Matlab beschrieben, die im Rahmen dieser Arbeit erstellt wurde. Zunächst erfolgt dazu ein Überblick über den generellen Aufbau, gefolgt von den Modellen zur Bestimmung der Fourier-Koeffizienten einzelner Effekte.

3.8.1 Genereller Aufbau der WPPM

Die Implementierung der WPPM-Methode besteht grob aus zwei Teilen: Dem Minimierer und dem Modellierer.

Der Minimierer (WPPMminimize_skewAbet.m) kümmert sich hauptsächlich um die Berechnung der Abweichung von Modellrechnung und Messdaten, sowie um die Verwaltung und Variation der Fitparameter mithilfe der Matlabfunktion *lsqnonlin*, die einen trust-region-reflective Algorithmus zur Minimierung der zuvor erwähnten Abweichung nutzt. Darüber hinaus werden hier eine Reihe von Hilfsrechnungen durchgeführt (z.B. Berechnung von konzentrationsabhängigen mittleren Atomformfaktoren) und es wird eine Gewichtung verschiedener Bereiche des Diffraktogramms für die Optimierung vorgenommen. Konkret werden die Bereiche um die Braggpeaks (111), (200) und (220) mit dem Faktor 6 gewichtet, und der Bereich um (311) und (222) mit dem Faktor 12. Das ist notwendig, da der Informationsgehalt der Peaks höher ist als der des relativ strukturlosen Zwischenbereiches, letzterer aber viel mehr Datenpunkte enthält als die Peaks. Ein ungewichteter Fit würde die perfekte Anpassung des Zwischenbereiches auf Kosten der Peakanpassung bevorzugen.

Die Abweichung $\Delta E'_D$ für jeden Datenpunkt E'_D vom modellierten Wert E'_T ist durch

$$\Delta E'_D(2\theta) = 10 (E'_D - E'_T) w(2\theta) + P(D) + P_I \quad (3.20)$$

gegeben, wobei $w(2\theta)$ die oben erwähnte Gewichtung ist und der Vorfaktor 10 lediglich dazu dient, das Residuum im Mittel in einen Wertebereich > 10 zu heben. Die Summanden $P(D)$ und P_I werden weiter unten besprochen (siehe S. 175 und S. 205).

Außerdem erfolgt eine Abbildung der technischen Fitparameter, die auf den Bereich $[-1,1]$ beschränkt sind, auf die damit assoziierten, physikalischen Größen. Das hat den Vorteil, dass der an sich sehr allgemeine Optimierungsalgorithmus alle technischen Parameter im gleichen Wertebereich mit der gleichen Genauigkeit/Schrittweite variieren kann, obwohl die physikalischen Parameter viele Größenordnungen überspannen, sowohl was ihre Werte angeht (z.B. $\langle D \rangle_{vol} \approx 10^{-8} \text{ m}$, $\rho \approx 10^{16} \text{ m}^{-2}$) als auch ihre Variationsbereiche.

Zusätzlich wird ein Untergrundbeitrag in Form eines Polynoms zweiten Grades berechnet, dessen grundsätzliche Form aus einer Leermessung abgeleitet wurde. Der physikalische Hintergrund dieses Beitrags besteht hauptsächlich aus der Luftstreuung der Röntgenstrahlen. Eine Modellierung derselben ist aber in der Praxis ungenauer als die Verwendung des Polynoms aus der Leermessung. Trotzdem sind auch die Parameter dieses Polynoms in engen Grenzen Teil der Optimierung¹⁰, da die Luftstreuung des Streukegels den Untergrund relativ zur Leermessung verändert.

Der Optimierungsalgorithmus variiert in der Anpassung alle Parameter so, dass $\sum(\Delta E'_D)^2$ minimiert wird. Die Parameter, die dieses Minimum erzeugen, sind die Parameter, die das Diffraktogramm mit dem Modell am besten beschreiben. Weitere, effektspezifische Details werden im Zusammenhang mit der Berechnung der Fourier-Koeffizienten behandelt (S. 175ff).

Der Modellierer (`WholePattern_fft_allin.m`) führt die eigentliche Modellierung der Diffraktogramme und des Untergrundes aus. Dazu erzeugt er als Grundlage für alle Rechnungen die Fourierlängen L , die in einem Array von 0 nm bis 500 nm in 2^{12} Schritten gespeichert werden. Der negative Wertebereich von L kann aus Symmetriegründen ignoriert werden, wodurch der Rechenaufwand halbiert wird. Auf dieser Grundlage werden die zu L korrelierten Längen im reziproken Raum (g) aus der Schrittweite von L (ΔL) im Bereich $-1/(2\Delta L)$ bis $1/(2\Delta L)$ erzeugt; ebenfalls mit 2^{12} Schritten. Die Schrittweite von g (Δg) entspricht der reziproken, maximalen Ausdehnung des von L abgedeckten Wertebereiches, also $\Delta g = 1/L_{max}$. Sowohl L als auch g stellen prinzipiell gleichwertige Koordinaten zur Modellierung von Diffraktogrammen dar, zwischen denen mittels Fourier-Transformation gewechselt werden kann. Dabei muss L für nanokristalline Materialien immer größer als die größte Korngröße in der Probe sein. Denn L muss nicht die Ausdehnung eines Defektes abdecken, sondern dessen Auswirkung auf die Gitterperiodizität. Letztere wird direkt durch die g -Koordinate im reziproken Raum beschrieben. Daher entspricht einem konkreten Wert von g kein einzelner Wert von L , sondern ein Wertebereich in L (vgl. Berechnung von g aus L).

Die Längen im reziproken Raum g können, zusammen mit der Gitterkonstanten a , in hkl -abhängige Gitterdehnungen umgerechnet werden und es gilt:

$$\varepsilon_{hkl} = \frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d_{hkl}} = \left(\frac{a g}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} + 1 \right)^{-1} - 1. \quad (3.21)$$

¹⁰Die Parameter des Polynoms können also in der Anpassung variiert werden.

Der hkl -abhängige Ebenenabstand wird hier mit d_{hkl} bezeichnet. Die hkl -Abhängigkeit der Gitterdehnung entsteht dadurch, dass die Ebenenabstände für verschiedene hkl unterschiedlich sind, nicht jedoch deren Änderungen, die durch g repräsentiert werden.

Des Weiteren können aus g und der Wellenlänge λ für jeden (Sub-)Peak die korrelierten Streuwinkel $2\theta_{hkl}$ mit

$$2\theta_{hkl} = 2 \arcsin \left(\frac{(g + G_{hkl} + g_{hkl}) \lambda}{2} \right) \quad (3.22)$$

berechnet werden (vgl. Gl. (2.176)), die später die Grundlage für die Verortung der einzelnen Peakbeiträge im Diffraktogramm bilden.

Die Modellierung der einzelnen Peaks erfolgt, aus Sicht des reziproken Raumes, immer *relativ* zu den entsprechenden reziproken Gitterpunkten G_{hkl} . Daher kann die Modellierung der Fourier-Koeffizienten $C(L)$ auch immer auf einer identischen Grundlage von L Werten erfolgen und ist zunächst vollkommen unabhängig von der Lage im reziproken Raum bzw. der Lage des Peaks im Diffraktogramm. Diese Verortung der Peaks im reziproken Raum (oder in 2θ) entsteht erst bei der Rücktransformation der $C(L)$ und erfolgt damit erst nach der Modellierung der Fourier-Koeffizienten.

Die Modellierung und Berechnung der einzelnen $C^j(L)$ wird in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben. Für die generelle Arbeitsweise ist an dieser Stelle nur relevant, dass sie jeweils für alle Subpeaks berechnet und multipliziert werden ($C(L) = \prod C^j(L)$) und dann das Produkt rücktransformiert wird, woraus sich der Subpeak in $2\theta_{hkl}$ -Koordinaten ergibt (siehe Gl. (3.22)). Dieser Vorgang muss sowohl für die eigentlichen Peaks als auch für den Untergrund in Form der thermodiffusen Streuung durchgeführt werden.

Die Addition aller Subpeaks liefert das komplette Diffraktogramm, das abschließend nur noch mit dem 2θ abhängigen Vorfaktor (siehe oben) multipliziert werden muss; letzterer kann direkt aus 2θ und den entsprechenden Parametern wie z.B. Debye-Temperatur, Absorptionskoeffizient etc. berechnet werden. In Abb. 3.24 ist ein Beispiel für eine WPPM-Anpassung an Messdaten gezeigt, sowie die Zerlegung des Modells in seine verschiedenen Bestandteile.

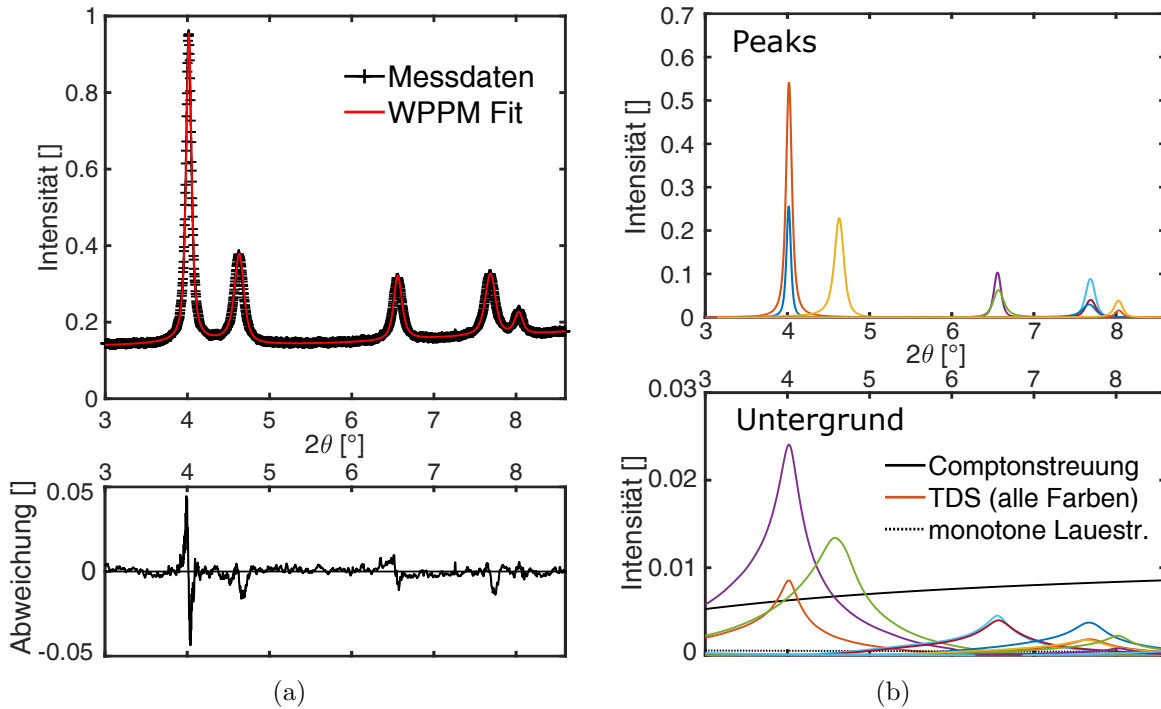


Abbildung 3.24: a) WPPM-Anpassung (rot) an die Messdaten (schwarz) in einem einzelnen Diffraktogramm. Unten ist die Differenz zwischen Messdaten und Anpassung dargestellt. b) Darstellung der verschiedenen Bestandteile des WPPM-Modells. Oben sind die einzelnen Subpeaks dargestellt, unten die einzelnen Bestandteile der thermodiffusen Streuung (TDS), sowie die Compton-Streuung und die monotone Laue-Streuung. Der polynomielle Untergrund aus der Leermessung ist hier nicht dargestellt.

Im Folgenden werden nun die Berechnungen der Fourier-Koeffizienten der Auswirkungen von Korngröße, Versetzungen und Stapelfehlern dargelegt. Darüber hinaus müssen hier weitere Effekte berücksichtigt werden:

- Dehnungen in Folge der Fehlpassungen der Körner
- Dehnungen aufgrund von Nichtgleichgewichtskorngrenzen
- Dehnungen unter Last aufgrund der elastischen Anisotropie

Außerdem wird die praktische Umsetzung des Modells der thermodiffusen Streuung vorgestellt.

3.8.2 Korngröße

Der Berechnung der Fourier-Koeffizienten liegt zugrunde, dass die Kristallite in der Probe annähernd kugelförmig sind und einer logarithmischen Normalverteilung folgen [51, 138]. Die Berechnung erfolgt dann genau so wie in Gl. (2.160) (S. 90).

In der Praxis zeigt sich jedoch das Problem, dass die Optimierung in manchen Fällen die Parameter der Korngrößenverteilung $\langle D \rangle_{vol}$ und σ in einer solchen Weise verändert, dass unphysikalische Ergebnisse mit einem relativ hohen Anteil an Körnern unter 1.5 nm entstehen, welche z.B. in TEM-Untersuchungen in dieser Menge nicht nachgewiesen werden können [25, 213]. Dadurch wird in diesen seltenen Fällen zwar in den frühen Optimierungsschritten eine Absenkung des Residuums erreicht, verhindert dann aber das Erreichen einer physikalisch sinnvollen Lösung mit insgesamt niedrigerem Residuum.

Um das Verfahren dagegen robuster zu gestalten, wird das Integral über die Korngrößenverteilung von 0 nm bis 1.5 nm berechnet und mit einem konstanten Faktor skaliert, sodass sein Wert bei ca. $\leq 2.5\%$ des Residuums liegt. Anschließend wird dieser Wert zum Residuum addiert, wodurch für die Optimierung ein Anreiz geschaffen wird, eine Verteilung mit möglichst geringem Anteil in diesem Bereich zu erzeugen. Dieser zusätzliche Summand entspricht $P(D)$ aus Gl. (3.20) (S. 171).

Die daraus resultierenden Abweichungen in den Ergebnissen für $\langle D \rangle_{vol}$ und σ betragen ≈ 0.4 nm und ≈ 0.01 . Allerdings wird die Robustheit der Optimierung drastisch verbessert, was im Hinblick auf die angestrebte, automatisierte Anpassung von tausenden von Diffraktogrammen von entscheidender Bedeutung ist.

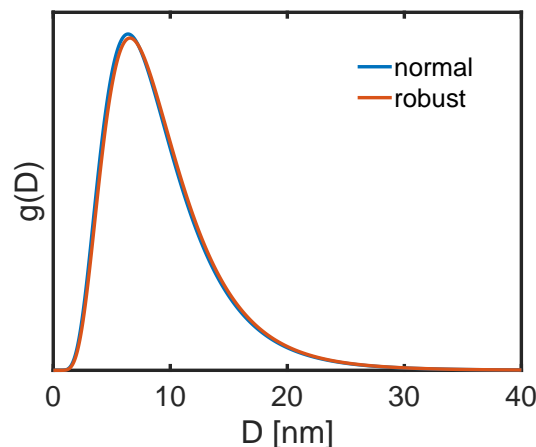


Abbildung 3.25: Vergleich der Korngrößenverteilungen aus der WPPM-Anpassung zwischen der normalen und robusten Variante (siehe Text). Der Unterschied zwischen beiden Varianten ist in der Regel, wie hier gezeigt, sehr gering.

3.8.3 Versetzungen

Für die Modellierung des Versetzungseinflusses wird hier die Standardannahme getroffen, dass alle Gleitsysteme mit gleicher Wahrscheinlichkeit und in gleichen Teilen von Stufen- und Schraubenversetzungen besetzt sind. Die Berechnung der Fourier-Koeffizienten erfolgt dann gemäß Gl. (2.184) (S. 100), wobei der mittlere Versetzungskontrastfaktor gemäß Gl. (2.181) bis Gl. (2.183) (S. 100) verwendet wird. Dadurch enthält das Modell nur noch die beiden Parameter ρ und R_e .

Es wurde aber bereits in [157, 158] gezeigt, dass es für die stabile Modellierung des Einflusses von Versetzungen auf das Streubild im Rahmen von WPPM praktisch unumgänglich ist, eine physikalisch plausible und begründete Wahl für den Parameter R_e zu treffen. Daher muss die freie Variation dieses Parameter durch eine Regel ersetzt werden, mit der im Rahmen der Anpassung eine physikalisch sinnvolle Festlegung von R_e erfolgt.

Um sich einer solchen Regel anzunähern, wird hier auf das einfachste zur Verfügung stehende Modell zurückgegriffen, nämlich das Verzerrungsfeld von Stufen- und Schraubenversetzungen im isotropen Medium aus [70], wie es schon in Abschnitt 2.4.2 (S. 50) vorgestellt wurde. Die geraden, unendlich langen Versetzungen samt ihrer Verzerrungsfelder werden nun in einem Gedankenexperiment aus dem unendlichen Kristall in Form einer Kugel derart herausgeschnitten, dass sich die Versetzungslinie entlang eines Durchmessers der so entstandenen Kugel befindet. Dieses grundsätzliche Szenario ähnelt dem aus [157, 158], ist aber in seiner Ausführung im Vergleich dazu viel simpler. In diesem Gedankenexperiment werden die Oberflächen der Kugeln nicht als solche betrachtet; in der Realität wären es ohnehin Korngrenzen. Es findet also keinerlei Anpassung der Verzerrungsfelder oder Interaktion der Versetzungen mit der Oberfläche der Kugel statt. Gerade für kleinere Kugeln oder allgemein nahe der Grenzflächen ist hier eine deutliche Abweichung von den tatsächlichen Verhältnissen zu erwarten.

In dieser Kugel wird nun $\langle \varepsilon^2(L) \rangle$ für verschiedene Werte von L numerisch in den Richtungen ausgerechnet, in denen die Versetzung die maximale Dehnungen des Gitters erzeugt (vgl. Abschnitt 2.4.2, S. 50). Die Rechnung wird ausgeführt, indem die Kugel senkrecht zu den von Dehnungen maximal beeinflussten Ebenen in Scheiben von 0.5 nm Dicke unterteilt wird, in denen das Dehnungsfeld entlang der Scheibenachse als homogen betrachtet wird. Jede dieser Scheiben wird für die verschiedenen Werte von L in einem Raster mit Schrittweite 0.2 nm (in zwei Dimensionen) mit gleichgerichteten Säulen der Länge L bedeckt. Entlang dieser Säulen werden die projizierten Dehnungswerte des Dehnungsfeldes mit der Schrittweite multipliziert und dann aufsummiert, um so den Wert für ΔL für die jeweilige Säule zu erhalten, also

$$\Delta L(\vec{r}) = \sum_n \varepsilon_n(\vec{r})s, \quad (3.23)$$

wobei s die Schrittweite bezeichnet, \vec{r} den Ort der Säule und die Summe entlang der Säule mit $n = L/s$ läuft. Die Werte der lokalen Säulendehnung folgen dann einfach aus $\varepsilon_L(\vec{r}) = \Delta L/L$.

Der Mittelwert der Quadrate von $\varepsilon_L(\vec{r})$ über das gesamte Kugelvolumen liefert dann gerade $\langle \varepsilon^2(L) \rangle$, wofür die Krivoglaz-Wilkens-Theorie mit Gl. (2.177) (S. 98) einen theoretischen Ausdruck liefert. Dieses Vorgehen ist in Abb. 3.26 veranschaulicht.

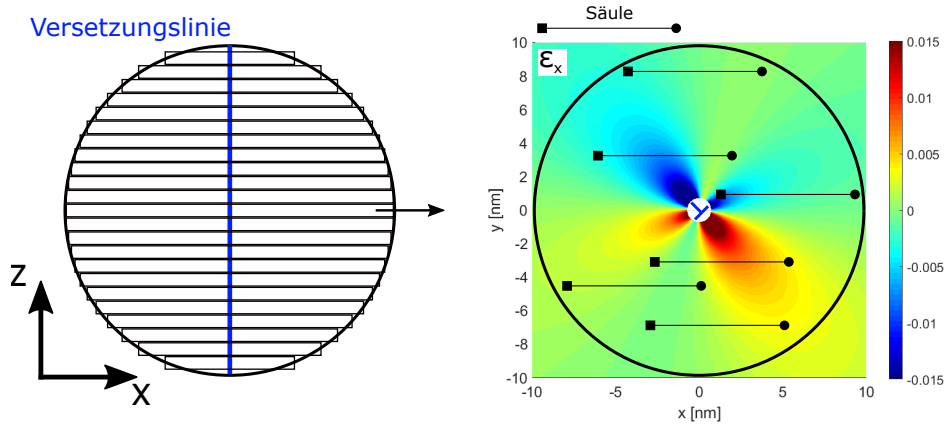


Abbildung 3.26: Schema zur Abschätzung der Mikroverzerrung durch die Versetzungen. Links ist die Unterteilung eines Korns in Scheiben dargestellt, rechts ist die Draufsicht auf eine solche Scheibe mit dem Verzerrungsfeld um die Versetzung gezeigt. Die Orientierung der Stufenversetzung ist durch das Symbol gekennzeichnet. Die Säulen sind in x-Richtung orientiert, weswegen nur die dafür relevante Dehnung in x-Richtung ε_x dargestellt ist.

Im Modell wird eine Mischung von Stufen- und Schraubenversetzungen mit gleichen Anteilen in der Probe angenommen, weswegen dieses Verhältnis auch in dieser Modellrechnung zur Anwendung kommt. Das heißt, der numerisch berechnete Wert $\langle \varepsilon^2(L) \rangle$ ist über Stufen- und Schraubenversetzungen gemittelt. Da die Schraubenversetzungen ein um die Versetzungslinie rotationssymmetrisches Dehnungsfeld erzeugen, genügt es hier nur einen Fall in einer Richtung maximaler Dehnung durchzurechnen. Bei Stufenversetzungen ist diese Symmetrie nicht mehr gegeben, sodass $\langle \varepsilon^2(L) \rangle$ über alle Richtungen in der x-y-Ebene gemittelt werden muss. Aufgrund der Periodizität des Dehnungsfeldes für Drehungen um die Versetzungslinie, liefert das aber gerade den gleichen Wert wie die Rechnung für Säulen, die einem Winkel von 45° mit dem Burgers-Vektor einschließen (siehe Abb. 3.26).

Dieses einfache Modell bietet außerdem die Möglichkeit, direkt aus der Konstruktion ein Maß für die Versetzungsdichte abzuleiten, womit nach elementaren Überlegungen für Kugeln mit Durchmesser D für die Versetzungsdichte ρ gilt:

$$\rho = \frac{6}{\pi D^2}. \quad (3.24)$$

Nimmt man zusätzlich einen mittleren Wert von 0.25 für den Versetzungskontrastfaktor in Gl. (2.177) (S. 98) an, so ist $\langle \varepsilon^2(L) \rangle$ aus der Krivoglaz-Wilkens-Theorie nur noch von R_e abhängig, dessen Wert durch Vergleich mit den berechneten Modellwerten bestimmt werden kann (siehe Abb. 3.27).

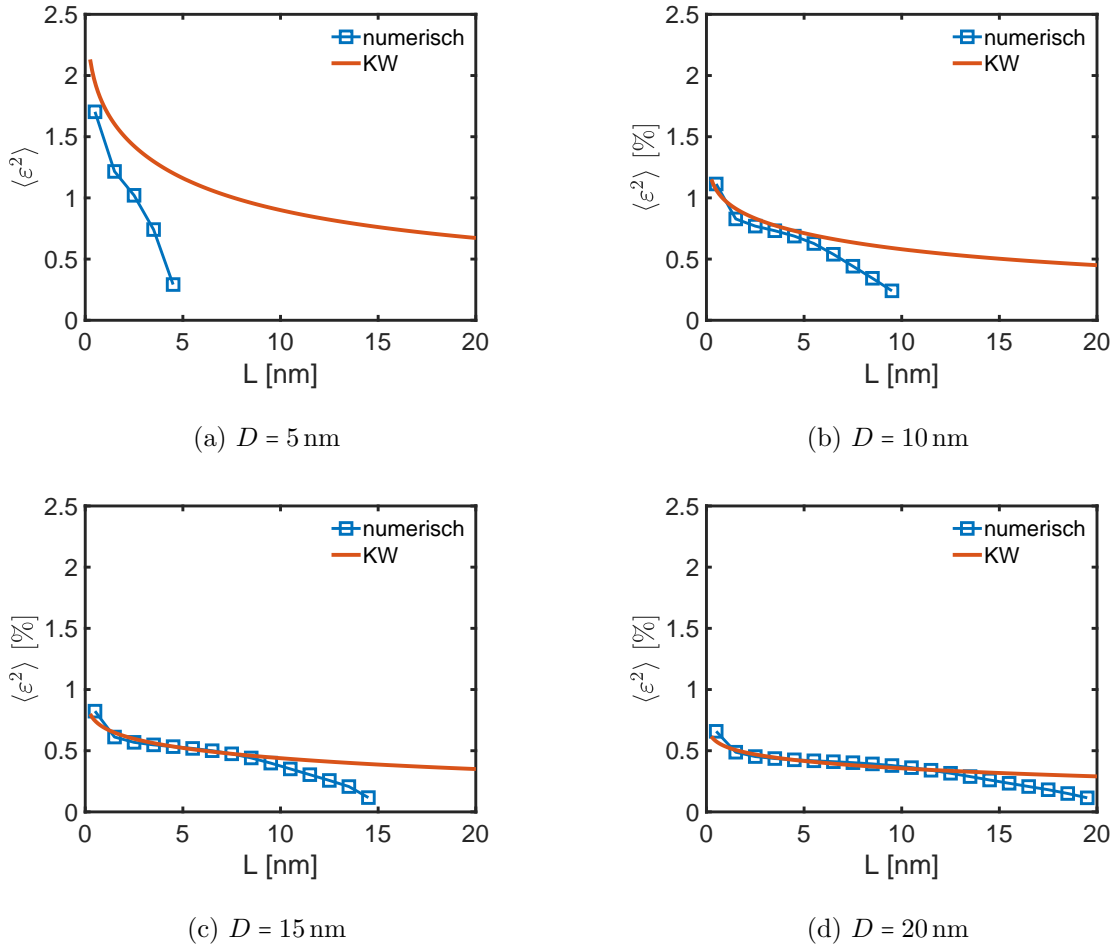


Abbildung 3.27: Vergleich zwischen der Mikroverzerrung durch Versetzungen durch eine einfache, numerische Abschätzung (siehe Text) und der Krivoglaz-Wilkens-Theorie für verschiedene Korndurchmesser D . Hier wurde immer $R_e = \langle D \rangle_{area}/2$ benutzt.

Es stellt sich heraus, dass vor allem für größere Körner eine Anpassung der numerischen Modellrechnung mit der Krivoglaz-Wilkens-Theorie für L Werte unterhalb des Kugelradius recht gut möglich ist, wenn man für R_e den Wert des mittleren Querschnittsflächenradius der Kugel ($\langle D \rangle_{area}/2$) verwendet. Für L jenseits des Kugelradius wird der Effekt der begrenzten Kugelgröße dominant und führt zu einem raschen Abfall von $\langle \varepsilon^2(L) \rangle$, was durch die von unendlich ausgedehnten Kristallen ausgehende Krivoglaz-Wilkens-Theorie erwartungsgemäß

schlecht abgebildet wird. Es sind aber gerade die großen Werte von L , die zwangsläufig immer den schlecht repräsentierten Randbereich der Körner beinhalten. Weiter unten werden weitere Indizien dafür geliefert, dass die Krivoglaz-Wilkens-Theorie vermutlich trotzdem eine bessere Beschreibung des Randbereiches darstellt, als man aufgrund dieser einfachen Betrachtung vermuten mag (siehe Abschnitt 3.8.6). Vor dem Hintergrund dieses Ergebnisses wird in dem hier verwendeten WPPM-Modell der Faktor R_e fest an den mittleren Flächenradius gekoppelt, also $R_e = 0.5\langle D \rangle_{area}$.

3.8.4 Stapelfehler und Zwillingsgrenzen

Die Fourier-Koeffizienten der Effekte der Stapelfehler und Zwillingsgrenzen werden so berechnet wie in Abschnitt 2.5.8 in Gl. 2.174a bis Gl. 2.174c (S. 94) dargestellt.

3.8.5 Fehlpassungsspannungen & -Dehnungen

Die während der IGC hergestellten Kristallite und Agglomeratpartikel, erzeugen in der Presshülse keine perfekte Raumfüllung, da ihre zufällige Anordnung in der Regel nicht formschlüssig ist. Infolge der Kompaktierung wird dann durch Relativverschiebung einzelner Partikel zueinander und plastischer Deformation ein ca. 91% dichter Festkörper erzeugt, der makroskopisch betrachtet spannungsfrei ist. Man muss aber davon ausgehen, dass bei diesem Prozess, nach der Kompaktierung, lokale Spannungen im Material zurückbleiben. Einerseits können das Zugspannungen sein, wenn sich benachbarte Kristallite so dehnen, sodass angrenzende, freie Oberflächen eine Korngrenze bilden und damit die Gesamtenergie des Systems abgesenkt wird. Andererseits können Kristallite nach der Kompaktierung in einem (teil)gequetschten Zustand verbleiben, sofern die dadurch erzeugte Spannung zu niedrig ist, um bei Raumtemperatur lokal plastische Prozesse bzw. Relaxation zu aktivieren.

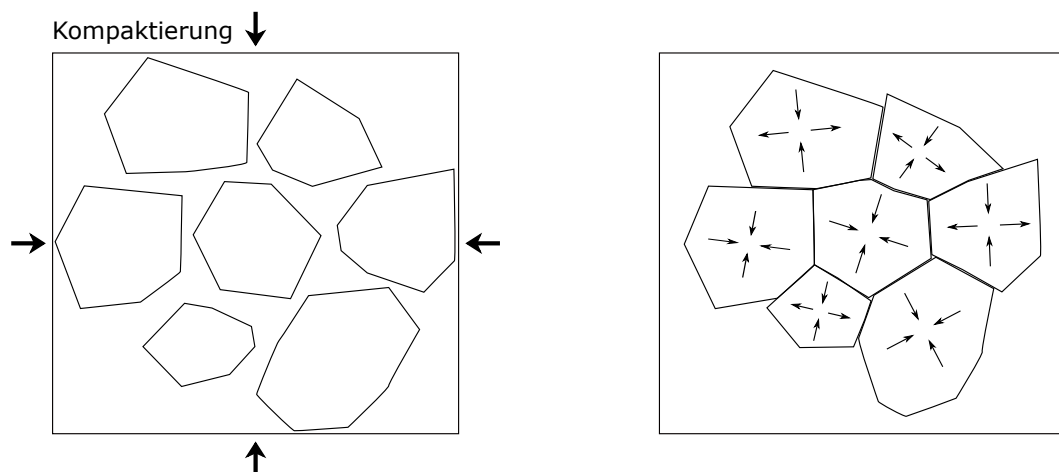


Abbildung 3.28: Schema zur Veranschaulichung der Ursache der lokalen Spannungen im Material durch die Kompaktierung. Dehnungen/Spannungen sind hier durch die Pfeile in den Körnern dargestellt.

Diese lokalen Spannungen, entlang der Berandung eines Korns, erzeugen einen näherungsweise homogenen Spannungs- und Dehnungszustand im Korn. Da die Spannungen aber über das Gesamtvolumen inhomogen sind, schwanken diese Spannungs- und Dehnungszustände zwischen verschiedenen Körnern, sodass sich insgesamt betrachtet eine inhomogene Spannungsverteilung mit entsprechender Auswirkung auf die Röntgenstreuung ergibt. Zusätzlich können unterschiedliche Konfigurationen/Zustände von Korngrenzen zu unterschiedlichen Grenzflächenspannungen führen, die ebenfalls zur Variation der Dehnungszustände beitragen können [124, 265, 266].

Das Problem hierbei ist, dass die lokale Fehlpassung und die lokalen Spannungen in der Probe unbekannt sind, weshalb zwangsweise Modellannahmen getroffen werden müssen, um eine plausible Verteilungsfunktion aufzustellen. Diese Verteilungsfunktion muss auf jeden Fall die Anforderung erfüllen, dass ihr Mittelwert null ist (makroskopisch spannungsfrei). Weiterhin gibt es keinen Grund anzunehmen, dass die Verteilung asymmetrisch ist, sodass hier aus Gründen der Einfachheit angenommen wird, dass die Spannungswerte in allen Raumrichtungen in Form einer Gauß-Verteilung um 0 GPa statistisch schwanken.

Der Fall ist dem eines elastisch isotropen [60] bzw. anisotropen [42, 58] Eshelby-Einschlusses in einem (statistisch) isotropen Medium nicht unähnlich. Daher erscheint es angemessen, die elastische Polarisation von Kristalliten in Folge der Einwirkung der Gaußverteilten Spannungen im Sinne des Kröner-Formalismus zu bestimmen. Dieses Vorgehen beschreibt aber die elastische Polarisation des Einschlusses in Folge einer homogenen Spannung über den Polykristall, während hier die Korngrenze zwischen Einschluss und restlichem Material die Spannung erzeugt. Darüber hinaus ist diese Spannung außerhalb des Einschlusses nicht homogen und die Grenze selbst ist Teil der Balance des mechanischen Gleichgewichts, wird aber nicht durch die elastischen Konstanten des Kristalls beschrieben. Der Kröner-Formalismus ist daher hier nicht anwendbar. Würde man ihn benutzen, so würde man rechnerisch eine zusätzliche Dehnung der Matrix fordern, die ihrer angenommen Ursache gerade zuwider läuft¹¹.

Tatsächlich gestaltet sich die Rechnung der Dehnung des Korns dadurch sogar viel einfacher, da sie lediglich der elastischen Dehnung infolge der anliegenden Spannung entspricht, also $\bar{\bar{\bar{\epsilon}}} = \bar{\bar{\bar{S}}} \bar{\bar{\bar{\sigma}}}$. Der Anteil dieser Dehnung, der eine elastische Anpassung des eingeschlossenen Korns an seine Umgebung erzeugt, lässt sich durch

$$\Delta \bar{\bar{\bar{\epsilon}}} = \left(\bar{\bar{\bar{S}}} - \bar{\bar{\bar{S}}}'_{iso} \right) \bar{\bar{\bar{\sigma}}} \quad (3.25)$$

abschätzen. Hier ist $\bar{\bar{\bar{S}}}'_{iso}$ die mittlere, elastische Nachgiebigkeit der umgebenden Matrix. Sie wird prinzipiell nach dem Formalismus für die mittleren elastischen Konstanten von Kröner wie in [58] berechnet, indem, ausgehend von den elastischen Konstanten des Einkristalls C_{11} ,

¹¹Hier soll natürlich nicht suggeriert werden, dass die Spannung nicht auf die Umgebung um den Einschluss wirkt.

C_{12} und C_{44} , die isotropen, elastischen Konstanten des Polykristalls in Form von E und G ausgerechnet werden. Um die signifikante Reduktion der elastischen Modulen von nanokristallinen Materialien aufgrund der Korngrenzen zu berücksichtigen (siehe Ultraschallmessungen Tabelle 4.1, S. 234 oder [6]), erfolgt vor der Ableitung von \bar{S}'_{iso} noch eine Reduktion der Modulen um 30%, was in etwa der mittleren Absenkung der Modulen entspricht.

Davon ausgehend muss nun die resultierende Verteilung der Dehnungen entlang der Streurichtungen $\langle 111 \rangle$, $\langle 200 \rangle$, $\langle 220 \rangle$ und $\langle 311 \rangle$ (jeweils unter Beachtung aller äquivalenter Richtungen) bestimmt werden, weshalb zunächst die entsprechenden Permutationen von $\bar{\sigma}$ erzeugt werden müssen. Dazu wird $\bar{\sigma}$ im Hauptspannungsraum aufgestellt, womit das Problem auf die drei Diagonalelemente σ_I , σ_{II} und σ_{III} reduziert wird. Alle σ -Komponenten folgen der identischen Gauß-Verteilung, sind aber voneinander unabhängig, weshalb alle Kombinationen von Spannungswerten der drei Komponenten existieren und unterscheidbar sind. Hier wurden Gaußverteilte Spannungswerte zwischen -2 GPa und 2 GPa in 61 diskreten Schritten zur Berechnung verwendet, womit sich $61^3 = 226981$ -Kombinationen ergeben. Eine dieser Kombinationen und ihre Wirkung auf ein kugelförmiges Korn ist in Abb. 3.29 dargestellt.

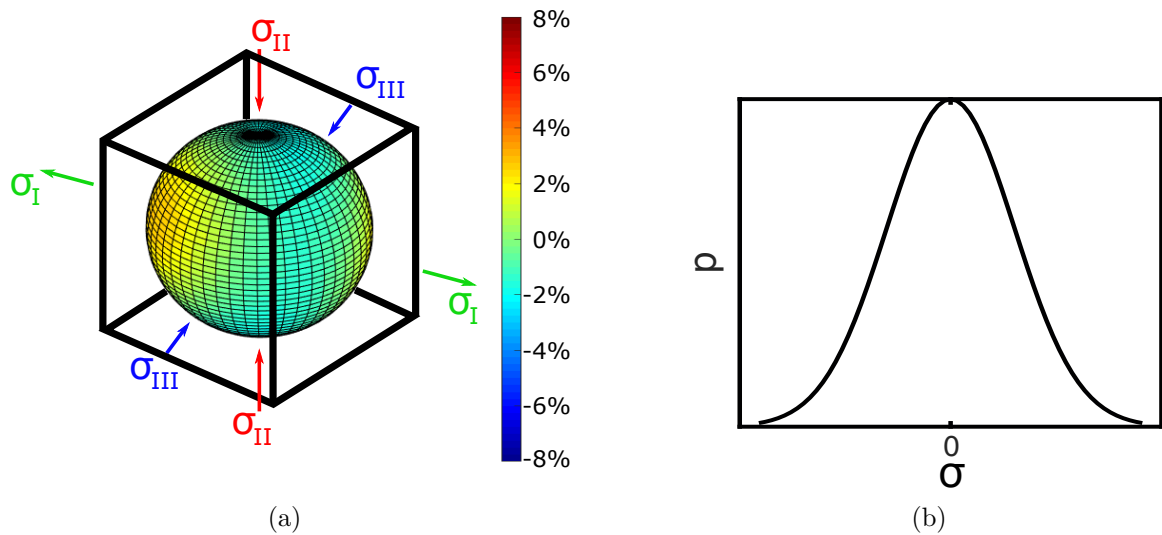


Abbildung 3.29: a) Dehnung eines kugelförmigen Kornes infolge eines von außen angelegten, dreidimensionalen Spannungszustandes. Der Spannungszustand ist hier durch die drei Hauptspannungsrichtungen dargestellt. Die Orientierung des Gitters wird hier durch die Orientierung der Einheitszelle (schwarzer Würfel) dargestellt. b) Gauß-Verteilung von Spannungen, die im Modell in jeder der Hauptspannungsrichtungen vorliegt.

Um der elastischen Anisotropie Rechnung zu tragen, muss der Hauptspannungsraum für alle Spannungskombinationen gegenüber dem Gitter so gedreht werden (d.h. hier relativ zu den Nachgiebigkeitstensoren), dass alle Orientierungen gleichmäßig abgedeckt werden (vgl. Richtungskosinus). Andernfalls würden die Spannungen nur entlang der $\langle 200 \rangle$ -Richtungen

wirken. Wählt man o.B.d.A. die σ_I -Achse als primäre Achse, so entspricht die gleichmäßige Abdeckung aller Orientierungen der σ_I -Achse einer gleichmäßigen Überdeckung einer Kugeloberfläche mit Punkten, die alle zueinander auf der Kugeloberfläche den gleichen Abstand haben. Die Realisierung dieser scheinbar einfachen Anforderung stellt sich bei genauerer Betrachtung als nicht trivial heraus. Hier wurde diese Anforderung in guter Näherung durch die Nutzung von Ikosaedern vom Typ 1, Klasse 2 mit einer Frequenz von 26 erfüllt, deren Punkte auf eine Kugeloberfläche projiziert wurden; damit ergibt sich ein nahezu ideales, sphärisches Punktraster mit 6762 Punkten. Um dieses Raster zu erstellen, wurde der Matlab-Code „Make Icosahedron“ von Edward Zechmann¹² [267] als Grundlage verwendet. Aus Symmetriegründen muss jedoch nur eine Halbkugelschale (3381 Punkte) betrachtet werden (siehe Abb. 3.30a).

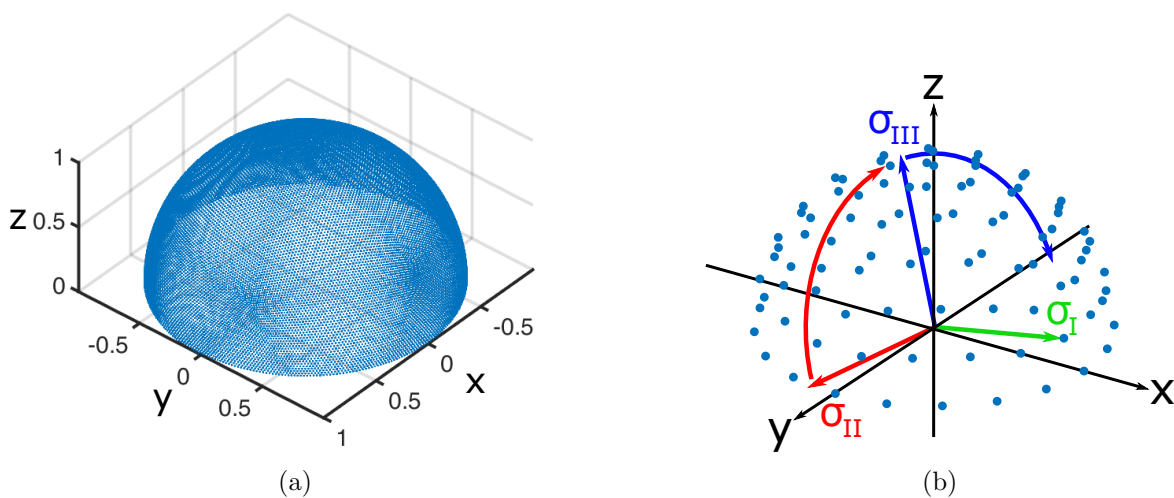


Abbildung 3.30: a) Überdeckung einer Halbkugel mit einem Punktraster um eine diskrete, gleichmäßige Variation von Orientierungen zu erzeugen. b) Veranschaulichung der notwendigen Drehung um die primäre σ_I -Achse, um alle möglichen Spannungszustände zu erzeugen. Details siehe Text.

Zusätzlich ist für die Abdeckung aller Orientierungen noch eine Drehung um die neue σ_I -Achse zu berücksichtigen, wodurch eine Umorientierung der σ_{II} und σ_{III} -Achse erreicht wird. Auch hier kann aus Symmetriegründen der Winkelbereich dieser Drehung auf 90° eingeschränkt werden. Dabei muss sichergestellt werden, dass die σ_{II} und σ_{III} -Achsen immer im gleichen Halbraum liegen, wie die σ_I -Achse; andernfalls wird keine gleichmäßige Verteilung der dreidimensionalen Orientierungen erreicht (siehe Abb. 3.30b). In der Modellrechnung wurden diese zusätzlichen Drehungen in 15° -Schritten durchgeführt. Das ist zwar einerseits relativ grob, andererseits ist der Verlauf der resultierenden Dehnungen stetig und in großen Bereichen näherungsweise linear (ähnlich zu \cos^2), sodass die grobe Rasterung hier zu nicht

¹²Heruntergeladen von MathWorks MatlabCentral File Exchange.

allzu großen Abweichungen der Statistik führt. Zusätzlich wird diese grobe Rasterung teilweise von der recht engen Rasterung der Primärachse kompensiert. Damit ergeben sich insgesamt $3381 \cdot 6 = 20286$ verschiedene Orientierungen des Hauptspannungsraumes, für die jeweils 226981 verschiedene Spannungskombinationen berechnet werden müssen, also grob $4.6 \cdot 10^9$ -Kombinationen insgesamt.

Bei diesem Modell erfolgt jedoch keine Rückkopplung der elastischen Anisotropie an die aufgebrachten Spannungen, was dazu führt, dass besonders nachgiebige Richtungen, wie die [200]-Richtungen, größere Anpassungsdehnungen zeigen als härtere Richtungen wie [111]. Zwar ist das grundsätzlich sicherlich auch in der Realität gelegentlich der Fall, es ist aber zu erwarten, dass für die so berechneten, großen Dehnungen in [200]-Richtung eigentlich gar kein Bedarf besteht. Anders ausgedrückt: Es gibt keinen Grund warum die initiale Fehlpassung in $\langle 200 \rangle$ -Richtung im Schnitt besonders groß sein sollte.

Daher wurde das Modell noch um einen Dämpfungsfaktor Df aus dem Intervall $[0,1]$ ergänzt, der die Spannungskomponenten σ_I , σ_{II} und σ_{III} proportional zur Projektion des Basisvektors der jeweiligen Achse auf eine $\langle 200 \rangle$ -Richtung verringert. Praktisch wurde das durch eine Modifikation der Richtungskosinus der Form

$$D_j = \max_i \left(|a_{ij}| - \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \cdot \frac{1}{1 - 1/\sqrt{3}} \quad (3.26a)$$

$$a'_{ij} = a_{ij} \sqrt{1 - Df \cdot D_j^3}. \quad (3.26b)$$

erreicht. Da a-priori unklar war, ob und wie stark dieser Effekt eine Rolle spielen würde, wurde eine Variation von Df zwischen 0 (keine Dämpfung) und 0.7 in 0.05 Schritten durchgeführt und anschließend stichprobenweise die Auswirkung auf die WPPM-Anpassung untersucht. Es stellte sich heraus, dass die besten Ergebnisse mit $Df = 0.05$ erzielt wurden, also mit einer sehr geringen Dämpfung, sodass diesem Aspekt keine allzu große Bedeutung beigemessen werden muss.

Für jeden berechneten Dehnungszustand müssen dann die Projektionen der Dehnung entlang aller kristallographisch äquivalenten Streurichtungen $\langle 111 \rangle$, $\langle 200 \rangle$, $\langle 220 \rangle$ und $\langle 311 \rangle$ berechnet werden. Zusätzlich wird der Anpassungsanteil der Dehnung $\Delta \bar{\epsilon}$ nach Gl. (3.25) (S. 180) berechnet. Die Rechnung dieser großen Anzahl an Werten ist dank moderner PC-Technik und Parallelisierung innerhalb relativ kurzer Zeit machbar (etwa 1 bis 8 Stunden, je nach Hardware), allerdings ist die dabei anfallende Datenmenge nicht mehr einfach handhabbar¹³. Deshalb wird direkt nach der Erzeugung neuer Daten ein Datenreduktionsschritt nachgeschaltet. In diesem werden die Dehnungswerte entlang der Streurichtungen für jede Streurichtung getrennt in je einem zweidimensionalen Histogramm erfasst. Die beiden Dimensionen der Histogramme sind die Dehnungswerte in Streurichtung (-7% bis 7% Dehnung in 0.02% Schritten) und die Größe der damit verbundenen Anpassungsdehnung (0% bis 10% in 0.05% Schritten).

¹³Geschätzt fallen mehrere Terabyte an Daten an, praktisch ist Matlab abgestürzt.

Das Maß für die Größe der Anpassungsdehnung ist hier die Frobeniusnorm von $\Delta\bar{\epsilon}$. Alle berechneten Daten, außer dem Histogramm, werden nach jeder Iteration verworfen, sodass die gesamte zu erhaltende Datenmenge vollkommen unproblematisch ist. Die Histogramme sind in Abb. 3.31 dargestellt.

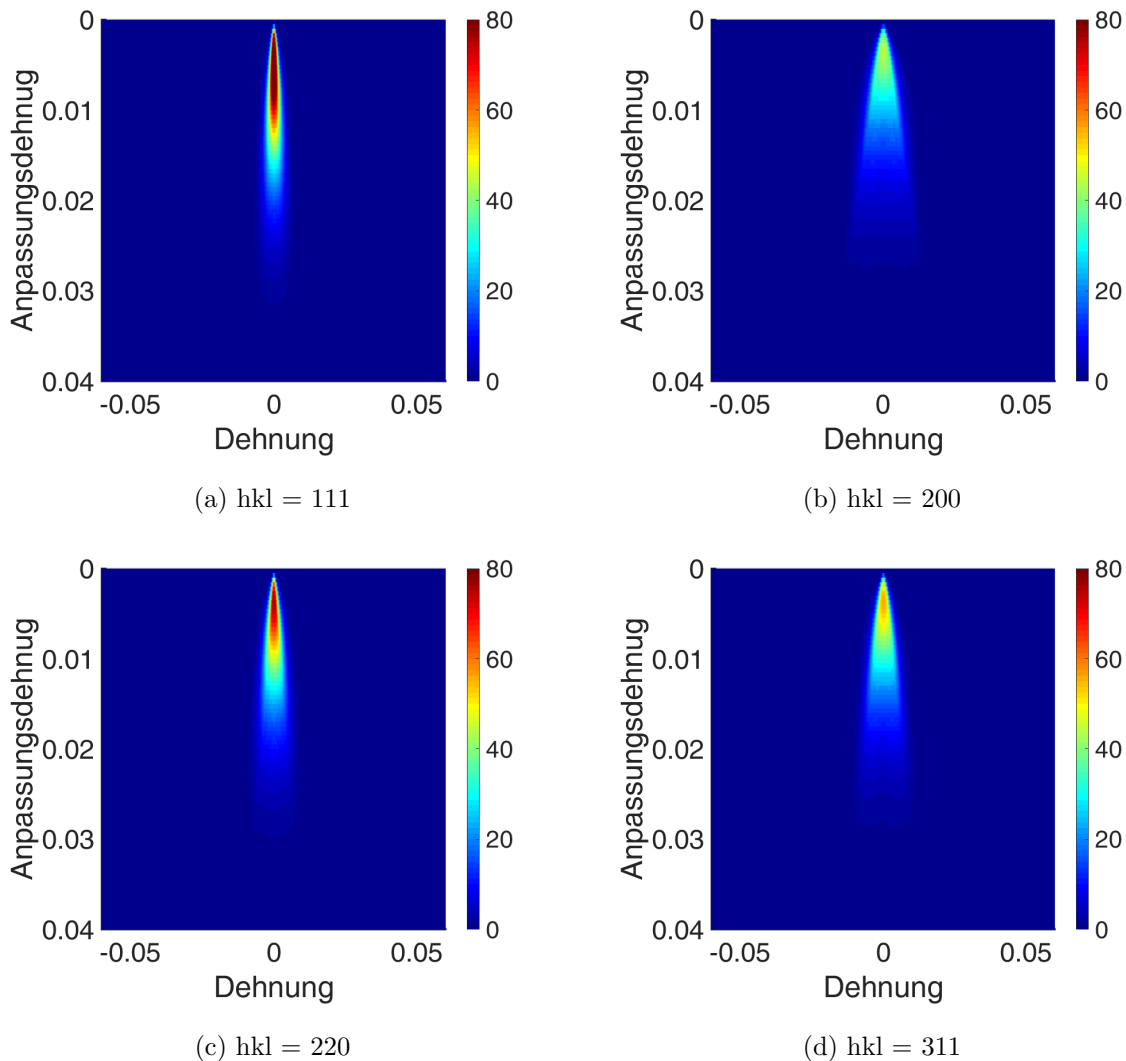


Abbildung 3.31: Histogramme der Verteilung der Anpassungsdehnungen in die vier Streurichtungen für $\langle D \rangle_{vol} = 18$ nm und $\sigma' = 1.6$. Details siehe Text.

Ursprünglich wurde die Größe der Anpassungsdehnung berechnet, um Dehnungswerte über einem gewissen Schwellwert der Anpassungsdehnung auszusortieren oder eine nachträgliche Gewichtung verschiedener Anteile des Histogramms durchzuführen. Es stellte sich aber in der Praxis heraus, dass dadurch keine signifikante und vor allem durchgängige Verbesserung der WPPM-Anpassung erreicht werden kann, sodass dieser Aspekt nicht weiter verfolgt wurde.

Reduziert man diese Histogramme also auf ein eindimensionales Histogramm, das nur noch die Dehnungswerte in Streurichtung berücksichtigt, erhält man die streurichtungsabhängige Verteilung der Dehnung aufgrund der Fehlpassungsspannungen, wie sie in Abb. 3.32 gezeigt sind.

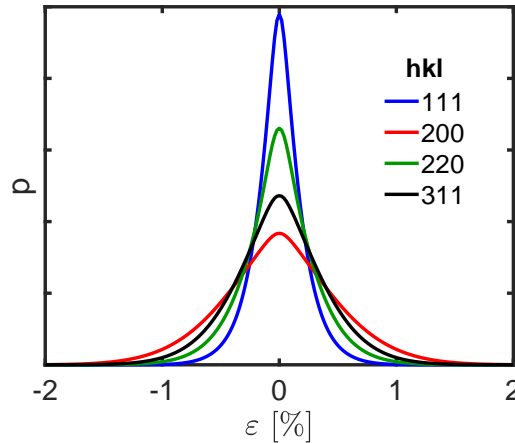


Abbildung 3.32: Verteilungen der Fehlpassungsdehnungen in die vier verschiedenen Streurichtungen.

Diese Verteilungen lassen sich durch eine Überlagerung von drei Gaußfunktionen, die alle symmetrisch um die null sind, anpassen. Die generelle Form dieser Verteilungen ist unabhängig von der Ausdehnung des Gaußverteilten Spannungsbereichs, aber ihre Breite skaliert damit linear. Als Maß für die Breite wird nun $\langle \varepsilon^2 \rangle_{hkl}$ genutzt und alle Verteilungsfunktionen relativ dazu ausgedrückt, womit man für jede hkl -Richtung eine charakteristische Verteilungsfunktion $p(\varepsilon, \langle \varepsilon^2 \rangle_{hkl})$ der Dehnungen in Abhängigkeit von $\langle \varepsilon^2 \rangle_{hkl}$ erhält:

$$p(\varepsilon, \langle \varepsilon^2 \rangle_{hkl}) = \sum_{n=1}^3 \frac{c_{n,1}}{\langle \varepsilon^2 \rangle_{hkl}} \exp\left(-\frac{\varepsilon^2}{2c_{n,2} \langle \varepsilon^2 \rangle_{hkl}^2}\right). \quad (3.27)$$

Hier sind $c_{n,1}$ und $c_{n,2}$ die Koeffizienten der vorangegangenen Fits an die berechneten Verteilungen; ihre Werte sind in Tabelle 3.1 angegeben. Da die $\langle \varepsilon^2 \rangle_{hkl}$ Werte über verschiedene hkl hinweg in einem festen Verhältnis zueinander stehen, reicht die Angabe eines einzigen Wertes aus; die restlichen können über die bekannten Verhältnisse berechnet werden, die in Tabelle 3.2 angegeben sind.

Tabelle 3.1: Parameter der Anpassung der Dehnungsverteilungen in die vier Streurichtungen.

hkl	$c_{1,1}$	$c_{2,1}$	$c_{3,1}$	$c_{1,2}$	$c_{2,2}$	$c_{3,2}$
111	$5.30 \cdot 10^{-5}$	$2.32 \cdot 10^{-5}$	$2.93 \cdot 10^{-5}$	0.6621	0.2811	1.2965
200	$0.99 \cdot 10^{-5}$	$5.42 \cdot 10^{-5}$	$2.85 \cdot 10^{-5}$	0.2345	1.1041	0.6193
220	$4.48 \cdot 10^{-5}$	$2.46 \cdot 10^{-5}$	$3.39 \cdot 10^{-5}$	0.6817	0.2884	1.2429
311	$3.70 \cdot 10^{-5}$	$1.16 \cdot 10^{-5}$	$4.48 \cdot 10^{-5}$	0.6788	0.2723	1.1489

Tabelle 3.2: Verhältnisse der Dehnungsvarianzen in verschiedene Richtungen zur Dehnungsvarianz in 111-Richtung.

$\frac{\langle \varepsilon^2 \rangle_{111}}{\langle \varepsilon^2 \rangle_{111}}$	$\frac{\langle \varepsilon^2 \rangle_{200}}{\langle \varepsilon^2 \rangle_{111}}$	$\frac{\langle \varepsilon^2 \rangle_{220}}{\langle \varepsilon^2 \rangle_{111}}$	$\frac{\langle \varepsilon^2 \rangle_{311}}{\langle \varepsilon^2 \rangle_{111}}$
1.0000	2.3374	1.4489	1.8331

Mit dem allgemeinen Ausdruck für die mittlere quadratische Dehnung in Abhängigkeit von der elastischen Anisotropie (siehe Gl. (2.179), S. 99 und [149]) in der Form

$$\langle \varepsilon^2 \rangle_{hkl} = \langle \varepsilon^2 \rangle_{200} (1 + q \cdot \Gamma) \quad (3.28)$$

lassen sich aus den Verhältnissen der $\langle \varepsilon^2 \rangle_{hkl}$ -Werte die Größe q über

$$\frac{\langle \varepsilon^2 \rangle_{hkl}}{\langle \varepsilon^2 \rangle_{200}} - 1 = q \cdot \Gamma \quad (3.29)$$

bestimmen. Der Wert von q ist für alle hkl gleich, falls der Dämpfungsfaktor null ist. Für zunehmende Dämpfungsfaktoren weichen die Werte von q aus verschiedenen hkl zunehmend voneinander ab, wie es zu erwarten ist¹⁴. Daraus wird auch deutlich, dass dieser Effekt grundsätzlich dem von Versetzungen ähnlich ist. Im Detail unterscheiden sich die Fourier-Koeffizienten aber voneinander, sodass keine vollständige Kompensation des einen Effektes durch den anderen möglich ist.

Aus der Angabe eines Wertes von $\langle \varepsilon^2 \rangle_{hkl}$ für eine einzige hkl -Kombination lassen sich mit den bekannten Verhältnissen der $\langle \varepsilon^2 \rangle_{hkl}$ und den Fitkoeffizienten c die Dehnungsverteilungen für alle Streurichtungen berechnen. Wie bereits oben erwähnt wurde, können Dehnungen in reziproke Längen überführt werden, aus denen wiederum Fourierlängen L mittels Fourier-Transformation gewonnen werden können. Die entsprechende Fourier-Transformation der Dehnungsverteilungen liefert damit direkt die Fourier-Koeffizienten $C(L) = FT(p(\varepsilon, \langle \varepsilon^2 \rangle_{hkl}))$ für diesen Effekt, die lediglich von einem Wert von $\langle \varepsilon^2 \rangle_{hkl}$ abhängen. Beispiele für die so erhaltenen Fourier-Koeffizienten sind in Abb. 3.33 gezeigt.

Die Anwendung dieses Modells im Rahmen der WPPM-Anpassung ist insofern unkritisch, da darin keine Korrelationen zu anderen Effekten enthalten sind. Tatsächlich sind diese aber

¹⁴Der Dämpfungsfaktor wirkt in dieser Betrachtung wie eine Modifikation der elastischen Anisotropie.

vorstellbar, wie z.B. Stabilisierung von Versetzungen oder anderen Gitterdefekten in Körnern durch die Fehlpassungsspannungen.

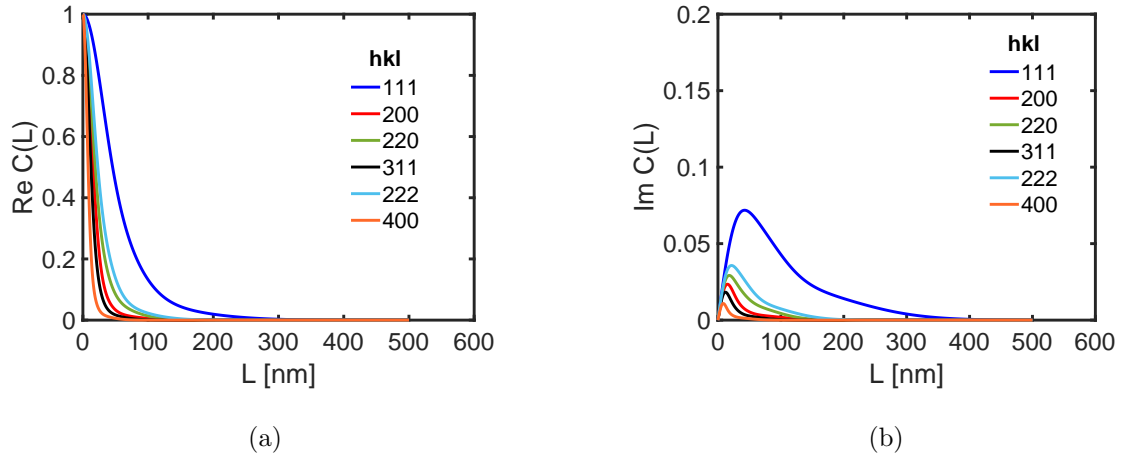


Abbildung 3.33: a) Beispiel für den Realteil der Fourier-Koeffizienten aus dem Fehlpassungsmodell. b) Beispiel für den Imaginärteil der Fourier-Koeffizienten aus dem Fehlpassungsmodell.

3.8.6 Korngrenzenverzerrung

Wie im Theorieteil bereits diskutiert wurde (S. 68), ist in nanokristallinen Metallen davon auszugehen, dass Korngrenzen zu einer Verzerrung des Gitters in ihrer Nähe führen, die zur Kornmitte hin abfällt. Dieser Effekt wurde in Simulationsarbeiten von Stukowski et al. [92], sowie in einer Reihe von Veröffentlichungen von Leonardi et al. [93, 94, 95, 96] anhand von Molecular Dynamics (MD) Simulationen gezeigt. Dabei wurden in allen Fällen die Simulationsvolumina mittels Voronoi-Tessellation mit Körnern gefüllt, die dann mit Atomen auf Kristallgitterplätzen aufgefüllt wurden. Das bedeutet, dass die in der Realität relevante Fehlpassung einzelner Kristallite hier per Design ausgeschlossen wurde. Der Verzerrungseffekt der Gitter durch die Korngrenze ist also fundamentalerer Natur.

In [92] wurde die Gitterverzerrung mit dem Maß $\delta = \sqrt{1/3 (\varepsilon_I^2 + \varepsilon_{II}^2 + \varepsilon_{III}^2)}$ für verschieden große Kristallite entlang eines Radius im Abstand x von der Korngrenze quantifiziert. Die Ergebnisse davon wurden zur weiteren Analyse aus [92] mit ImageJ¹⁵ ausgelesen und sind in Abb. 3.34b dargestellt. Für die Modellierung der Auswirkung dieses Effektes auf das Streubild ist es notwendig, für die *gesamte* Korngrößenverteilung die entsprechenden Werte von δ in den Körnern zu bestimmen, wofür eine Modellierung der Verzerrungen in Abhängigkeit von der Korngröße notwendig ist. Hier wurde dafür folgendes einfache, kontinuumsmechanische Modell entwickelt: Die Dichteschwankung der Korngrenze gegenüber dem Kristall wurde als

¹⁵<https://imagej.nih.gov/ij/>

Bedeckung der Korngrenze mit annähernd kugelförmigen Eshelby-Einschlüssen modelliert, die das Exzessvolumen enthalten. Diese Einschlüsse müssen so klein sein, dass sie innerhalb der Korngrenze Platz finden können, weshalb ihre Ausdehnung maximal 1 nm beträgt. Aus den Rechnungen zum Eshelby-Einschluss [42, 60] folgt als Ergebnis, dass das Verschiebungsfeld um den Einschluss mit dem inversen quadratischen Abstand abfällt. Daher fallen die Dehnung und δ mit dem inversen kubischen Abstand. Dieser Zusammenhang wird nun genutzt, um das Skalierungsverhalten der Verzerrungen im Abstand zur Korngrenze zu modellieren.

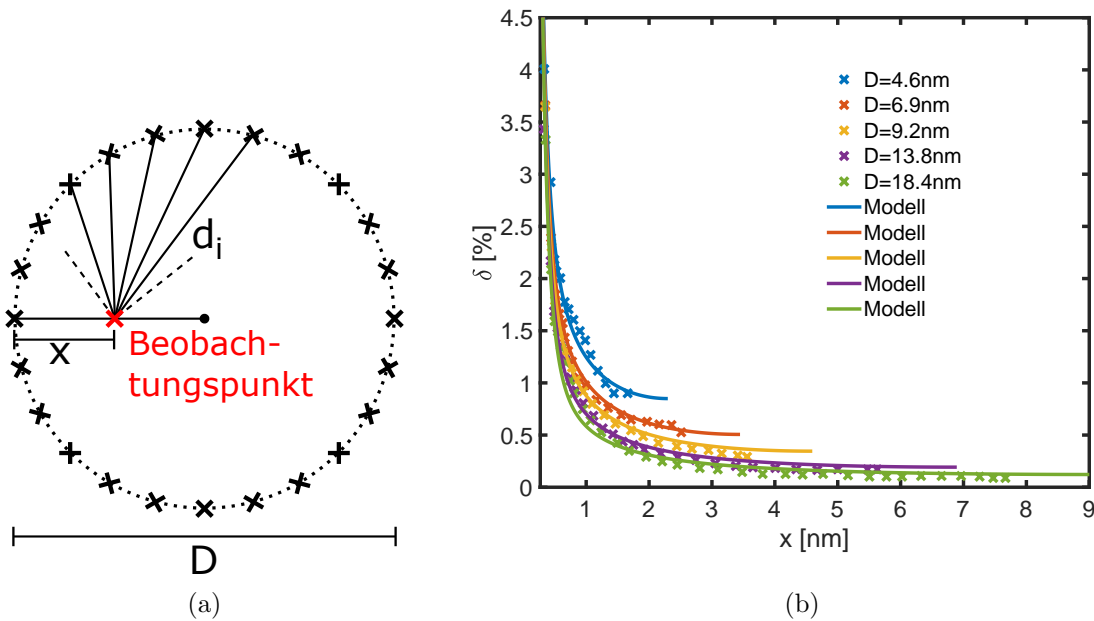


Abbildung 3.34: a) Zweidimensionale Darstellung des Schemas des oben im Text beschriebenen Modells. Die Eshelby-Einschlüsse in der Korngrenze sind durch schwarze Kreuze gekennzeichnet. b) Verzerrungen im Abstand von der Korngrenze in annähernd kugelförmigen Körnern mit verschiedenen Durchmessern D . Daten aus [92]. Zusätzlich sind die Ergebnisse des im Text beschriebenen Modells für die gleichen Korngrößen gezeigt.

Die Kristallite wurden als Kugeln modelliert, sodass die Korngrenze automatisch die Form einer Kugelschale annimmt. Zur Bestimmung der Verzerrung im Kristall werden die Verzerrungseinflüsse aller Eshelby-Einschlüsse der Korngrenze an jedem Punkt entlang eines Radius überlagert. Hier wird davon ausgegangen, dass jeder einzelne Beitrag zu δ positiv ist, also dass keine Kompensation der Verzerrung durch unterschiedliche Teile der Korngrenze erfolgt. Es gilt also mit der Verzerrung δ_0 direkt am Einschluss

$$\delta(x) = \frac{\delta_0}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{(d_i(x))^3}. \quad (3.30)$$

Die N gleichmäßig über die Korngrenze verteilte Eshelby-Einschlüsse werden durch den Index i unterschieden und ihre Abstände zum Beobachtungspunkt werden mit d_i bezeichnet. Der Beobachtungspunkt entlang eines Radius der Kugel hat den Abstand x zur Korngrenze.

Um die Koordinaten der Zentren der Eshelby-Einschlüsse zu modellieren, wird wieder der Matlab Code „Make Icosahedron“ von Edward Zechmann¹⁶ [267] verwendet um auf Kugeloberflächen projizierte Punkte von Ikosaedern vom Typ 1, Klasse 2 zu erzeugen. Jeder dieser Punkte hat in guter Näherung den gleichem Abstand zu seinen nächsten Nachbarn. Aus dem Vergleich des Volumens des kugelförmigen Kristalliten mit Durchmesser D und des Ikosaeders erhält man für die Kantenlänge a der gleichseitigen Dreiecke des Ikosaeders

$$a = \left(\frac{2\pi}{5(3 + \sqrt{5})} \right)^{1/3} D. \quad (3.31)$$

Für den mittleren Punkt-zu-Punkt Abstand¹⁷ a' benachbarter Punkte gilt näherungsweise $a' \approx a/f$, wobei f die Frequenz des Ikosaeders ist; ein wesentlich genaueres Ergebnis liefert aber der Ausdruck $a' = (D/f) \cdot 0.621443327458386$.

Die beste Übereinstimmung des Modells mit den Simulationsdaten aus [92] stellt sich mit einem mit D skalierenden Abstand a' der Form

$$a' = 0.02624 \cdot D + 0.7861 \text{ nm} \quad (3.32)$$

ein. Physikalisch bedeutet das, dass weniger gekrümmte Korngrenzen von größeren Körnern weniger dicht von Eshelby-Einschlüssen bedeckt sind, also weniger Dichtefluktuationen und/oder Exzessvolumen aufweisen.

Aus Gl. (3.32) und $a' = (D/f) \cdot 0.621443327458386$ kann somit die Ikosaeder-Frequenz f für die Modellierung der Verzerrung bei einer gegebenen Korngröße bestimmt werden. Allerdings kann die Anzahl und damit der Abstand der Punkte auf der Kugeloberfläche mit der Ikosaeder-Methode nicht frei variiert werden, da die Frequenz des Ikosaeders (f) auf gerade, ganze Zahlen beschränkt ist. Daher wird die berechnete Frequenz jeweils auf- und abgerundet und die Berechnung in Gl. (3.30) für Ikosaeder mit beiden Frequenzen durchgeführt. Das Endergebnis folgt dann aus der gewichteten Mittelung beider Teilergebnisse. Damit hängt das Modell für δ entlang des Radius eines kugelförmigen Kristalliten nur noch von dessen Durchmesser D , dem Abstand zur Korngrenze x und einer a-priori unbekanntem Konstante δ_0 ab. Letztere Konstante kann aus dem Vergleich des Modells mit den Daten zu allen Korngrößen aus [92] zu $\delta_0 = 6.5\%$ bestimmt werden, sodass in allen Fällen eine gute Übereinstimmung des Modells mit den Simulationsergebnissen erreicht wird (siehe Abb. 3.34b).

¹⁶Heruntergeladen von MathWorks MatlabCentral File Exchange, siehe Referenz [267].

¹⁷Mit dem Punkt-zu-Punkt Abstand skaliert offensichtlich auch die Anzahl der Punkte, also $N(f)$.

In [95] wurden von Leonardi et al. ähnliche Ergebnisse wie von Stukowski et al. [92] gefunden, allerdings wurden anstatt der Größe δ jeweils der mittlere Wert der isotropen Volumendehnung und einer Invarianten der deviatorischen Dehnung angegeben, deren Beiträge zur Gesamtdehnung etwa im Verhältnis 1:2 stehen.

Um die Auswirkung dieses Effektes auf das Streubild zu bestimmen, ist im Grunde das gleiche Vorgehen wie zuvor bei den Versetzungen notwendig: Das Kristallvolumen wird mit gleichgerichteten Säulen der Länge L ausgelegt und die Dehnung in Bezug auf die Endpunkte dieser Säulen bestimmt. Für den deviatorischen Teil der Dehnung ist dabei allerdings a-priori nicht klar, wie groß die Dehnungskomponente in Streurichtung ist. Daher wird hier ein statistischer Ansatz gewählt, der davon ausgeht, dass dieser deviatorische Teil von der Radiuskoordinate x genau wie δ abhängt und die Dehnung in Streurichtung an einem Punkt im Korn einer Gauß-Verteilung mit Varianz δ^2 folgt. Die Dehnung der Säule ist dann der Unterschied zwischen den Gauß-Verteilungen an den Enden der Säulen (siehe Abb. 3.35). Da aber ohne weitere Information alle Differenzen zwischen zwei Punkten der Gauß-Verteilungen gleich wahrscheinlich sind, entspricht diesem Unterschied die Faltung beider Gauß-Verteilungen miteinander, was wieder eine Gauß-Verteilung mit der Varianz $\delta^2 = \delta_A^2 + \delta_B^2$ ergibt, wobei δ_A^2 und δ_B^2 die Varianzen der beiden Gauß-Verteilungen an den Enden der Säule sind.

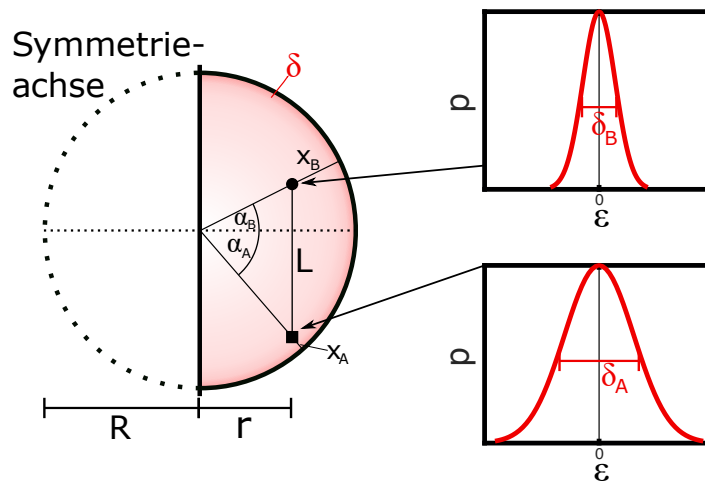


Abbildung 3.35: Schemazeichnung zur Berechnung der Dehnungen entlang von Säulen der Länge L zur Herleitung des Einflusses der Verzerrung in Korngrenznähe auf das Streubild. Details siehe Text.

Allerdings ist auch klar, dass die Dehnung lokal stetig sein muss und keine allzu drastischen Schwankungen über wenige Atome hinweg machen wird. Das bedeutet, dass für kurze

Säulen die Faltung beider Gauß-Verteilungen zu einer massiven Überschätzung der Dehnungen führen würde, weshalb eine Berücksichtigung der lokalen Korrelation der Dehnungen notwendig ist. Um das zu erreichen, wird für jede Säulenlänge L ein Korrelationsfaktor $kf \in [0,1]$ errechnet, der die Form

$$kf = -1 + \frac{L}{0.5 R} \quad (3.33)$$

hat. Hier ist R der Radius des Kristalliten. Werte von $kf > 1$ werden auf den Wert 1 gesetzt. Mit diesem Faktor wird nun die Berechnung der Varianz der Gauß-Verteilung der Dehnungsunterschiede zwischen den Enden der Säulen zu

$$\delta_L^2 = \delta_A^2 + \delta_B^2 \cdot kf(L). \quad (3.34)$$

Dadurch werden die Dehnungsunterschiede $\Delta\varepsilon$ zwischen direkt benachbarten Atomen klein, wohingegen die Verteilung zwischen weit entfernten Atomen maximal wird. Die Wirkung davon ist in Abb. 3.36 dargestellt.

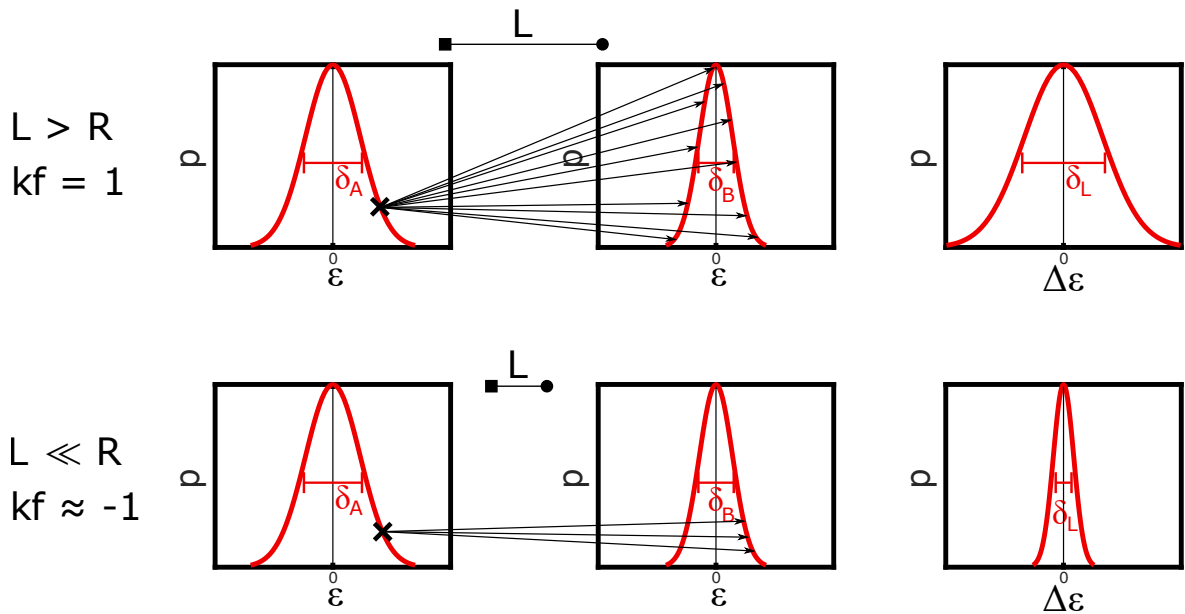


Abbildung 3.36: Illustration der Wirkung des Korrelationsfaktors kf auf die Faltung der Dehnungsverteilungen für lange Säulen (oben) und kurze Säulen (unten). Details siehe Text.

Aufgrund der intrinsischen Isotropie der Volumendehnungskomponente ε_v und dem Umstand, dass für die Volumendehnung ausschließlich positive Werte angenommen werden, gestaltet sich die Sache für ε_v einfacher:

$$\Delta\varepsilon_{vol,L} = \varepsilon_{v,A} + \varepsilon_{v,B} \cdot \cos(\alpha). \quad (3.35)$$

Der Winkel α wird hier relativ zum Durchmesser des Kreises gemessen, der senkrecht auf der Säule L steht. Dadurch wird die Umkehr des Vorzeichens der Verschiebungskomponente in Säulenrichtung beim Übergang von einer Hemisphäre in die andere bewerkstelligt (untere Kugelhälfte zu oberer Kugelhälfte in Abb. 3.35 (S. 190)).

Für beide Anteile, also deviatorische Dehnung und Volumendehnung, ergeben sich für eine Säulenlänge für verschiedene Säulenpositionen im Korn verschiedene Werte für δ_L^2 bzw. $\Delta\varepsilon_{vol,L}$, sodass man insgesamt für jede Säulenlänge L über das gesamte Korn je ein Histogramm für beide Größen erhält. Um ein realistisches Bild einer nanokristallinen Probe zu erzeugen, muss diese Rechnung auf alle Korngrößen einer logarithmischen Normalverteilung angewandt werden und die Ergebnisse müssen, entsprechend ihrer relativen Häufigkeit gewichtet, in ein kumuliertes Histogramm einfließen. Praktisch wurde das numerisch umgesetzt, indem diskrete Korngrößenverteilungen zwischen 2 nm und 70 nm mit einer Schrittweite von 0.2 nm berechnet wurden. Für jede Korngröße wurden Säulen der Länge L in einem 0.1 nm Raster in die Körner gelegt. Die Säulenlänge wurde zudem für jedes Korn zwischen 2 nm und 70 nm in 1024 Schritten variiert. Durch die Ausnutzung der Symmetrie der Kugel konnte die Rechenzeit massiv verkürzt werden, indem das Raster nur in einer Hälfte einer zweidimensionalen Kreisscheibe berechnet wurde. Die Charakteristik der Kugel wurde dadurch berücksichtigt, dass jede Säule mit $2\pi r$ (Kreisumfang) gewichtet wurde, wobei r der senkrechte Abstand der Säule zur Symmetrieachse ist.

Einen großen Anteil an der Rechenzeit hat hierbei die Summation über alle Punkte auf der Kugeloberfläche (siehe Gl. (3.30), S. 188). Daher lässt sich eine signifikante Optimierung der Rechnung erreichen, indem man sie an Einheitskugeln mit allen relevanten Frequenzen des Ikosaeders jeweils einmal für eine Einheitsverzerrung $\delta_0 = 1$ durchführt und die Ergebnisse speichert. Damit hat man bereits alle möglichen qualitativen Ergebnisse bestimmt¹⁸. Die konkreten Werte für eine bestimmte Korngröße und Verzerrung lassen sich dann einfach erzeugen, indem x und δ dieser Ergebnisse entsprechend skaliert werden und dann gemäß ihrer Ikosaederfrequenzen (D -abhängig) gemittelt werden (Details siehe S. 189 und auf Datenträger: `Ico_coords_concentrator.m`, `brute_force_sphere_precalc.m`, `Ico_precalc.mat`, `brute_force_sphere_quick.m`). Die daraus erhaltenen, normierten Histogramme für δ_L und $\Delta\varepsilon_{vol}$ sind in Abb. 3.37 gezeigt.

Um aus diesen Histogrammen die Fourier-Koeffizienten $C(L)$ zu bestimmen geht man wieder der Umweg über die Dehnungen. Dazu werden alle Gauß'schen Dehnungsverteilungen mit den Varianzen δ_L^2 erzeugt und mit den zuvor berechneten Wahrscheinlichkeiten $p_{dev}(\delta_L)$ gewichtet gemittelt (siehe Histogramm Abb. 3.37a).

$$p_{dev}(\Delta\varepsilon, L) = \sum_{\delta_L} \frac{p_{dev}(\delta_L)}{\sqrt{2\pi\delta_L}} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon^2}{2\delta_L^2}\right). \quad (3.36)$$

¹⁸Das Vorgehen ist genau wie bei einem Lookup-Table.

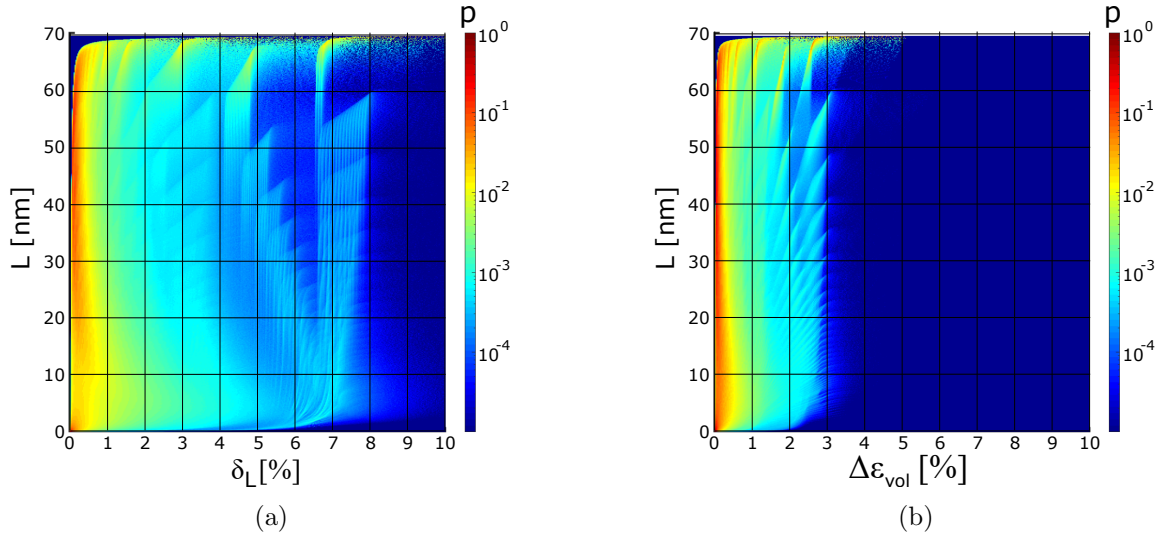


Abbildung 3.37: Normierte Histogramme von δ_L (a) und $\Delta\varepsilon_{vol}$ (b) für $\langle D \rangle_{vol} = 18$ nm und $\sigma' = 1.6$. Jede horizontale Linie in einem Histogramm entspricht einem normierten, eindimensionalen Histogramm für die jeweilige Säulenlänge.

Die daraus erhaltene Wahrscheinlichkeitsverteilung von Dehnungen in Säulenrichtung wird dann mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung aus den Volumendehnungen $p_{vol}(\varepsilon, L)$ gefaltet, um so die gesamte Wahrscheinlichkeitsverteilung der Dehnungen $p(\varepsilon, L)$ durch den Einfluss der Korngrenzen zu erhalten:

$$p(\Delta\varepsilon, L) = p_{dev}(\Delta\varepsilon, L) * p_{vol}(\Delta\varepsilon, L). \quad (3.37)$$

Allerdings ist bislang noch keine elastische Anisotropie des Gitters berücksichtigt worden; dieser Zusammenhang ist in den Simulationsarbeiten [92, 95] auch nicht explizit angegeben. Prinzipiell muss aber auch hier wieder ein Zusammenhang ähnlich wie in [149] gelten, also $\langle \varepsilon^2 \rangle = \langle \varepsilon^2 \rangle_{200} (1 + q\Gamma)$. Um den Effekt auf die Gitterdehnung ε abzuschätzen, wurden die Verhältnisse $\varepsilon_{hkl}/\varepsilon_{200}$ infolge einer uniaxialen Spannung σ entlang $[hkl]$ aus den elastischen Konstanten berechnet, was für $hkl = 111$ und $hkl = 220$ die folgende Form annimmt (σ kürzt sich aus den Gleichungen):

$$\frac{\varepsilon_{111}}{\varepsilon_{200}} = \frac{S_{11} + 2S_{12} + S_{44}}{3S_{11}} \quad (3.38a)$$

$$\frac{\varepsilon_{220}}{\varepsilon_{200}} = \frac{S_{11} + S_{12} + 0.5S_{44}}{2S_{11}}. \quad (3.38b)$$

Damit stellt sich heraus, dass $\Delta\varepsilon_{hkl}$ in diesem speziellen Fall für $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ in der Form

$$\Delta\varepsilon_{hkl} = \Delta\varepsilon_{200} (1 - 1.84 \cdot \Gamma) \quad (3.39)$$

dargestellt werden kann. Mit diesem Ausdruck können nun die Dehnungswerte $\Delta\varepsilon$ der Verteilungsfunktion $p(\Delta\varepsilon, L)$ skaliert werden¹⁹ um die Verteilung unter Berücksichtigung der elastischen Anisotropie zu erhalten. Diese Näherung ist zwar relativ grob, aber in diesem Fall ausreichend, wie sich im Folgenden gleich zeigen wird.

Mit den jetzt zur Verfügung stehenden Daten werden die $C(L)$ der Verzerrung durch die Korngrenze direkt aus Gl. (2.167) (S. 92) berechnet:

$$C_{hkl}(L) = \sum_{\varepsilon} p(\Delta\varepsilon, L) \cdot \exp(i2\pi \Delta\varepsilon_{hkl}). \quad (3.40)$$

Hierin ist enthalten, dass $\varepsilon_L = \Delta L/L \approx (\Delta\varepsilon_{hkl}d_{hkl})/L$ ist, sowie $d_{hkl} \approx d_S(2\theta)$.

Obwohl die Rechnung für eine typische Korngrößenverteilung durch oben erwähnte Optimierungen nur noch im Bereich weniger Sekunden liegt, ist dieses Vorgehen im Rahmen der automatisierten WPPM-Anpassung um mindestens eine Größenordnung zu langsam und kann daher in dieser Form nicht angewandt werden.

Stattdessen wird im Vorhinein eine vierdimensionale Lookup-Tabelle (Dimensionen: $\langle D \rangle_{vol}$, σ' , hkl , L) der $C(L)$ für verschiedene Korngrößenverteilungen berechnet. Dazu wurde $\langle D \rangle_{vol}$ zwischen 10 nm und 30 nm in 1 nm Schritten und σ' zwischen 1.35 und 2.00 in 0.025 Schritten variiert. Für all diese Korngrößenverteilungen wurde $C(L)$ für alle relevanten hkl -Kombinationen berechnet und in der Lookup-Tabelle gespeichert. Als maximale deviatorische Verzerrung an der Korngrenze wurde 6.5%, und für die maximale Volumenverzerrung ein Wert von 2.5% angenommen. Beides sind Werte am oberen Ende des plausiblen Bereiches, sodass hier eine Abschätzung der Effektstärke nach oben erfolgt. In der WPPM-Anpassung wird $C(L)$ auf Grundlage von $\langle D \rangle_{vol}$ und σ' aus der Lookup-Tabelle durch Interpolation bestimmt. Als einziger Fitparameter dient dann ein Stärkefaktor zwischen 0 und 1, der die Größe des Effektes in der WPPM anpassen kann. Beispiele für die so erhaltenen Fourier-Koeffizienten sind in Abb. 3.38 gezeigt.

Es stellt sich heraus, dass die Realteile der $C(L)$ immer nahe 1 sind und damit nur einen sehr geringen Einfluss auf das modellierte Diffraktogramm haben. Für sich genommen handelt es sich somit um eine eher unwichtige Detailverbesserung.

Allerdings gibt es einen weiteren, wichtigeren Aspekt, denn streng genommen ist der hier betrachtete Effekt in seiner Auswirkung auf die Streuung nicht unabhängig von dem der Versetzungen. Stattdessen führt er zu einer systematischen Anhebung von $\langle \varepsilon^2 \rangle$ im Randbereich des Kornes; genau der Bereich, der in der numerischen Modellrechnung eine Abweichung nach unten von der Vorhersage der Krivoglaz-Wilkens-Theorie aufweist (vgl. Abb. 3.27, S. 178).

Für ein Korn mit Durchmesser 10 nm wurde auf Grundlage des oben vorgestellten Modells $\langle \varepsilon^2 \rangle(L)$ aus den Histogrammen abgeleitet und zu den Werten aus der Modellrechnung für die Versetzung addiert; das Ergebnis ist in Abb. 3.39 dargestellt. Die Gitterverzerrung wird durch die Korngrenze so beeinflusst, dass die Übereinstimmung mit der Vorhersage aus der Krivoglaz-Wilkens-Theorie fast über den gesamten Korndurchmesser signifikant verbessert

¹⁹Die Dehnungswerte $\Delta\varepsilon$ bilden bei einer graphischen Darstellung der Verteilungsfunktion die x-Achse.

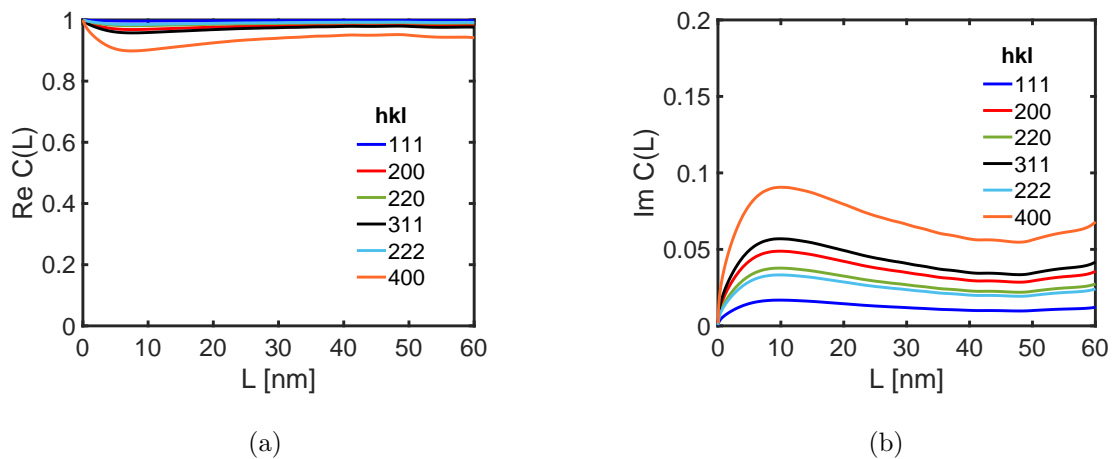


Abbildung 3.38: Realteil (a) und Imaginärteil (b) der Fourierparameter für $\langle D \rangle_{vol} = 18 \text{ nm}$ und $\sigma' = 1.6$.

wird. Dieser Aspekt ist im Zusammenhang mit der WPPM-Anpassung von großer Bedeutung, liefert er doch eine mögliche Erklärung, wieso das Versetzungsmodell ohne Modifikation in der Lage ist die Verzerrungen in den Körnern zu beschreiben. Gleichzeitig wird klar, dass die Bestimmung verschiedener Beiträge mittels WPPM trotz guter Anpassung nicht unkritisch hingenommen werden darf. Die bestimmte Versetzungsdichte enthält hier z.B. immer auch die Verzerrung durch die Korngrenze.

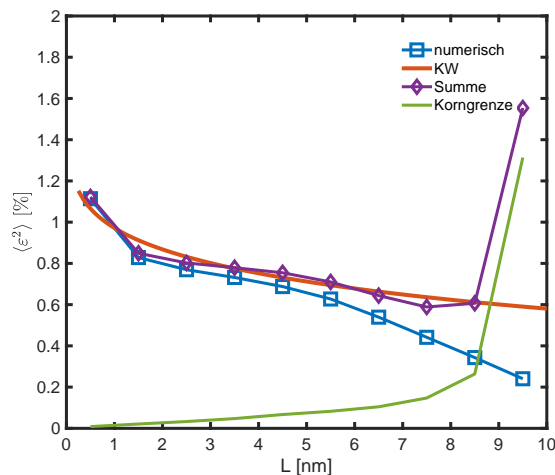


Abbildung 3.39: Erweiterung der Darstellung der Mikroverzerrung durch Versetzungen aus Abb. 3.27b um den hier modellierten Effekt der Korngrenze. Der verbleibende Verzerrungseffekt der Korngrenze ist hier auf einen sehr kleinen Bereich eingeschränkt und beeinflusst das Diffraktogramm nur noch minimal. KW steht hier für die Vorhersage der Krivoglaz-Wilkens-Theorie.

3.8.7 Heterogene Verzerrung unter Last

Während der Verformung zeigen die Diffraktogramme mit Streuvektoren in Belastungsrichtung eine deutliche Verschiebung der Peakpositionen aufgrund der elastischen Gitterdehnung, die nach Entlastung weitestgehend wieder verschwindet. Gleichzeitig zu diesem erwartbaren Phänomen, bilden die Peaks unter Last eine (hkl -abhängige) starke Asymmetrie aus, die sich gemeinsam mit der Verschiebung durch die elastische Gitterdehnung entwickelt und die gleiche Reversibilität aufweist (siehe Abb. 3.40).

Eine Anpassung dieser Diffraktogramme während der Belastung ist mit den bisherigen Modellbestandteilen allein nicht möglich, sodass ein zusätzlicher Aspekt ergänzt werden muss, der speziell die elastische Reaktion der Gitter auf die von außen angelegte Last berücksichtigt. Das heißt es muss ein Modell für eine asymmetrische Verteilung von Gitterdehnungen unter Berücksichtigung der elastischen Anisotropie gefunden werden.

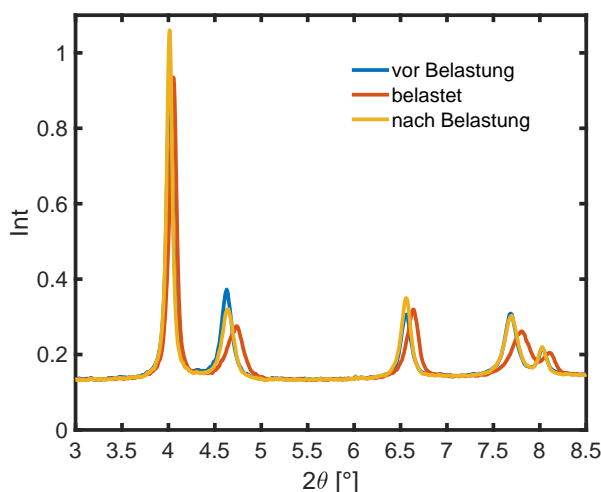


Abbildung 3.40: Diffraktogramme während verschiedener Belastungszustände. Der Streuvektor zeigt immer in Druckrichtung.

In [268] wurde gezeigt, dass die Spannung, die auf einen einzelnen Kristallit in einem von außen belasteten Polykristall wirkt, stark von der lokalen Einbettung des Kristalliten abhängt (siehe Abb. 3.41). Dazu wurden zwei anschauliche Grenzfälle beschrieben. Wenn ein Korn in der Ebene senkrecht zur angelegten Belastung von in Lastrichtung harten Kristalliten umgeben ist (z.B. $\langle 111 \rangle$ in Lastrichtung, siehe Abb. 2.8, S. 35), so kommt es zu einer Abschattung der Last auf das Zentralkorn. Das Gegenteil ist der Fall bei weichen Nachbarkörnern (z.B. $\langle 200 \rangle$ in Lastrichtung). Zusätzlich wurde der Fall von harten und weichen Körnern in Serie mit dem Zentralkorn diskutiert, wobei die besagten Körner in Lastrichtung an das Zentralkorn angrenzen. Hier wirken harte Körner als Stempel, die dem Zentralkorn eine größere Dehnung aufzwingen; bei weichen Körnern ist es genau umgekehrt.

Jede Orientierung der Zentralkörner weicht in ihren elastischen Eigenschaften in Belastungsrichtung relativ zu allen Kombinationen von Nachbarkörnern in charakteristischer Weise ab. Zentralkörner mit $\langle 111 \rangle$ in Lastrichtung stellen beispielsweise global die härtesten dar, solche mit $\langle 200 \rangle$ in Lastrichtung die weichsten. Daher bleibt hier netto ein systematischer Effekt in Bezug auf die Dehnung des Zentralkorns in Abhängigkeit von den Gitterorientierungen erhalten. In nanokristallinen Materialien sollte dieser Effekt besonders ausgeprägt sein, da die parallelen Nachbarkörner durch den großen Anteil an vergleichsweise weichen Nichtgleichgewichtskorngrenzen stärker als gewöhnlich voneinander entkoppelt werden. Im konventionellen Polykristall, in dem die Korngrenzen im Zusammenhang mit dem elastischen Verhalten in der Regel vernachlässigt werden, führt nämlich gerade die Querdehnung der Kristallite und ihre Wechselwirkung mit den Nachbarn zu einer Angleichung der effektiven elastischen Eigenschaften verschieden orientierter Kristallite.

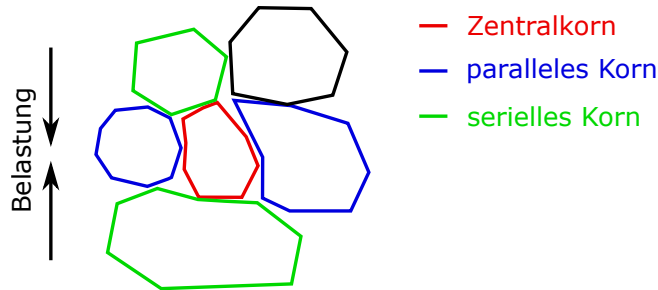


Abbildung 3.41: Skizze zur Veranschaulichung der Lage umgebender Körner relativ zu einem Zentralkorn und der Belastungsrichtung.

Das Verhalten eines nanokristallinen Drahtes unter Zug wurde mit MD²⁰-Simulationen in [202] untersucht. Hierbei stellte sich heraus, dass die atomare Dehnung der Gitteratome unter Last eine starke Asymmetrie in Richtung positiver Dehnungen ausbilden, wobei die Verteilung einen flachen, aber weitreichenden Ausläufer zu sehr hohen positiven Dehnungswerten aufwies. Eine Unterscheidung des Effektes in Abhängigkeit der Gitterorientierungen einzelner Körner wurde in der Arbeit leider nicht durchgeführt, sodass die darin enthaltenen Ergebnisse eine Überlagerung aller Körner, und damit aller Orientierungen, darstellen. Trotzdem dient die prinzipielle Form dieser Dehnungsverteilung als Inspiration für die nachfolgende Modellierung.

Die Dehnungsverteilung wird mit einer asymmetrischen Variante der Pseudo-Voigt-Funktion erzeugt, die folgende Form hat

$$p(\varepsilon) = Lo \frac{\langle \varepsilon \rangle as sc}{\langle \varepsilon \rangle as sc + \left(\frac{\varepsilon}{\langle \varepsilon \rangle as sc} \right)^2} + G \exp \left(- \left(\frac{\varepsilon}{2/3 \langle \varepsilon \rangle as sc} \right)^2 \right). \quad (3.41)$$

²⁰Molecular Dynamic

Tabelle 3.3: Lorentzanteile Lo für verschiedene hkl -Reflexe für die Modellierung der Spannungs-/Dehnungsverteilung durch Abschattungseffekte benachbarter Körner.

hkl	111	200	220	311
Lo	0.96	0.72	0.96	0.816

Hier sind G und Lo die Anteile von Gauß- und Lorentz-förmigem Peak mit $G = 1 - Lo$ und sc ist ein Skalierungsfaktor, der die Breite beider Anteile gleichermaßen variiert. Die Gesamtbreite der Verteilung wird somit proportional zur mittleren Gitterdehnung $\langle \varepsilon \rangle$. Der Parameter as ist ein Asymmetriefaktor, der die Form

$$as(\langle \varepsilon \rangle, \varepsilon) = \begin{cases} 1, & \text{wenn } \langle \varepsilon \rangle \text{ und } \varepsilon \text{ gleiches Vorzeichen haben} \\ 0.2, & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.42a)$$

$$(3.42b)$$

hat und unterschiedliche Breiten auf der linken und rechten Seite der Verteilung erzeugt. Die Breiten auf beiden Seiten stehen im Verhältnis 1 zu 0.2, wobei die breitere Seite immer entgegen der Richtung liegt, in der die mittlere Dehnung $\langle \varepsilon \rangle$ relativ zur null liegt, um die Abschattung von Spannung/Dehnung zu berücksichtigen. Das Verhältnis 1 zu 0.2 wurde auf einen konstanten, empirischen Wert festgelegt, um die Zahl der Parameter in der WPPM-Anpassung nicht ausufern zu lassen. Das gewählte Verhältnis hat sich im Rahmen dieser Arbeit insofern bewährt, dass es in den meisten Stichproben das kleinste Residuum in der Anpassung erzeugte. Später werden die Ergebnisse zeigen, dass dadurch vor allem eine gute Beschreibung unter hoher Belastung erreicht wird. Die Ursache dafür ist, dass dieser Zustand über den längsten Zeitraum während der Verformung vorliegt und dadurch die Optimierung der konstanten Werte dominiert hat.

Durch die Proportionalität von der Breite der Verteilung und von $\langle \varepsilon \rangle$ ist hier implizit die elastische Anisotropie berücksichtigt und muss nicht mehr explizit in dem Modell ergänzt werden. Die resultierenden Verteilungen sind qualitativ ähnlich zu denen aus [202] und für den Druckfall exemplarisch in Abb. 3.42 gezeigt.

Voruntersuchungen, in denen in der WPPM-Anpassung der Lorentzanteil Lo als freier Fitparameter enthalten war, haben gezeigt, dass eine systematische Abhängigkeit zwischen Lo und hkl existiert, die nur in geringem Maße zwischen verschiedenen Proben und verschiedenen Dehnungszuständen variiert. Um auch hier wieder relativ unwichtige Parameter zu eliminieren, wird daher auch Lo für alle Anpassungen auf konstante Werte festgelegt, die in Tabelle 3.3 gelistet sind. Die geringeren Werte von Lo bei 200 und 311, also den weicheren Richtungen, führen zu einer runderen, breiteren Verteilung um das Maximum verglichen mit den härteren Richtungen.

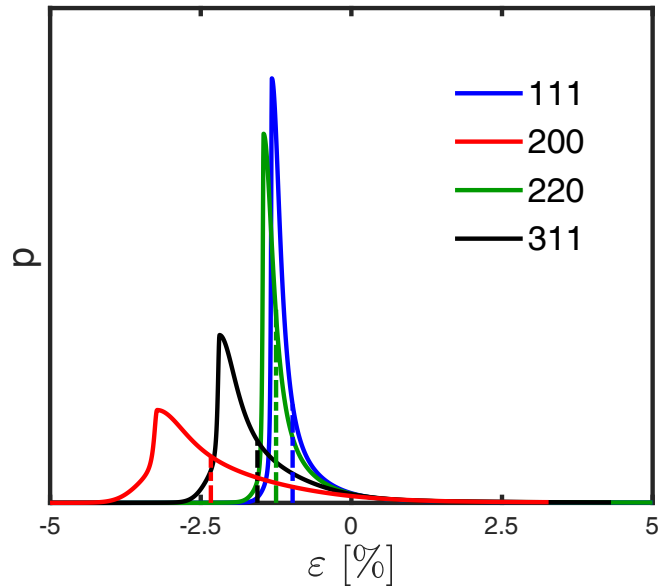


Abbildung 3.42: Dehnungsverteilung von Gitterdehnungen in Druckrichtung für verschieden orientierte Körner unter Berücksichtigung des Abschattungseffektes. Die mittleren Dehnungen sind durch gestrichelte Linien markiert.

3.8.8 Thermodiffuse Streuung

Die thermodiffuse Streuung (TDS) verursacht einen kleinen, aber ungleichmäßigen und winkelabhängigen Beitrag zum Diffraktogramm und kann daher für eine quantitative Analyse nicht vernachlässigt werden. Am deutlichsten ist dies im Bereich zwischen den Peaks: Vernachlässigt man hier den Beitrag der TDS, ist eine Anpassung dieses Bereiches nur schlecht möglich. Die Versuche des Optimierungsalgorithmus, das Modell ohne TDS-Beitrag an die Daten anzunähern, führt zu ungenaueren Ergebnissen für die Fitparameter. Diese minimieren zwar das Residuum, liefern aber eine im Detail falsche Beschreibung (vgl. Abb. 3.43).

Der theoretische Hintergrund zur TDS wurde bereits beschrieben (siehe S. 105), weshalb hier nur noch auf die praktische Umsetzung eingegangen wird. Im Grunde muss man den TDS-Beitrag genau wie in der Theorie ausrechnen, allerdings für alle möglichen Streuvektoren in den 1. Brillouin-Zonen (1. BZ) (TDS 1. Ordnung), bzw. auch im umliegenden Gebiet (TDS 2. Ordnung).

Da es sich bei dem Material um einen Polykristall handelt, liegen die möglichen Streuvektoren auf Kugelschalen, deren Radius der Länge des Streuvektors entspricht. Im Unterschied zu den zuvor besprochenen hkl -Kugelschalen, sind hier aber auch alle Schalen dazwischen relevant. Das Vorgehen ist also für die TDS 1. Ordnung wie folgt: Es wird pro hkl -Kombination immer nur eine 1. BZ betrachtet, die N Phononenvektorendpunkte enthält. Die Zahl N entspricht der Anzahl von Atomen im Korn und ist damit abhängig von der Korngröße. Im Modell werden wieder kugelförmige Körner genutzt, deren Atomzahl über das Kugelvolumen im Vergleich zum Einheitszellenvolumen bestimmt wird. Um den Ursprung des reziproken

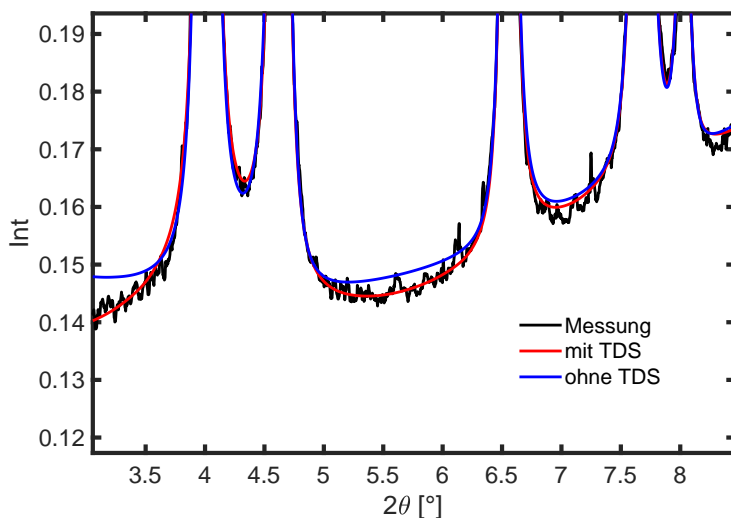


Abbildung 3.43: WPPM-Anpassungen von Messdaten mit und ohne TDS-Modell. Hier ist vor allem der Bereich der Peakfüße dargestellt.

Raumes werden nun konzentrische Kugelschalen mit zunehmendem Radius erzeugt, wobei das Radiusinkrement in 2θ -Koordinaten einer Schrittweite von 0.0038° entspricht. Diese Kugelschalen werden zur numerischen Rechnung wieder durch ein gleichmäßiges Punktraster diskretisiert, wozu erneut der Matlab-Code „Make Icosahedron“ von Edward Zechmann²¹ [267] benutzt wird, um von Ikosaedern vom Typ 1, Klasse 2, Punktprojektionen auf der Kugeloberfläche zu erzeugen. Als Frequenz für das Sampling wurde 120 verwendet, was eine Rasterung mit 72301 Punkten erzeugt. Jeder dieser Punkte entspricht einem möglichen Endpunkt eines Streuvektors, der dann zur TDS-Beiträgt, wenn er auf einem Phononenvektorendpunkt in der 1. BZ endet. Auf diese Weise werden einige dieser Punkte zufällig getroffen, allerdings wird die Statistik deutlich besser, wenn man die Streuvektorendpunkte anteilig auf die nächstgelegenen Phononenvektorendpunkte aufteilt; in der Modellrechnung wurde dieser Ansatz verfolgt. Die maximale Abweichung senkrecht zur Kugeloberfläche ist dabei auf $0.0038^\circ/2$ (in 2θ -Koordinaten) beschränkt um Doppelzählung auf verschiedenen Kugelschalen zu vermeiden.

Physikalisch lässt sich diese Modifikation rechtfertigen, wenn man bedenkt, dass der Rest des Modells in Bezug auf die Maxima eigentlich nichts anderes bewirkt, als eine Verschmierung der scharfen hkl -Punkte im reziproken Raum, sodass auch Streuvektoren in deren Nähe relevante Beiträge zur Peakintensität leisten. Die Orte der Phononenvektorendpunkte liegen in Relation zu diesen scharfen hkl -Punkten und müssen daher zwangsweise auch die gleiche Verschmierung aufweisen wie das Brillouin-Zonenzentrum. Die maximale Abweichung

²¹Heruntergeladen von MathWorks MatlabCentral File Exchange, siehe [267].

senkrecht zur Kugelschale von $0.0038^\circ/2$ ist in diesem Zusammenhang praktisch unerheblich. Abweichungen auf der Kugelschale sind darüber hinaus in jedem Fall unkritisch, da alle möglichen Punkte auf der Kugelschale gültige Streuvektoren repräsentieren. Das Vorgehen ist schematisch in Abb. 3.44 dargestellt.

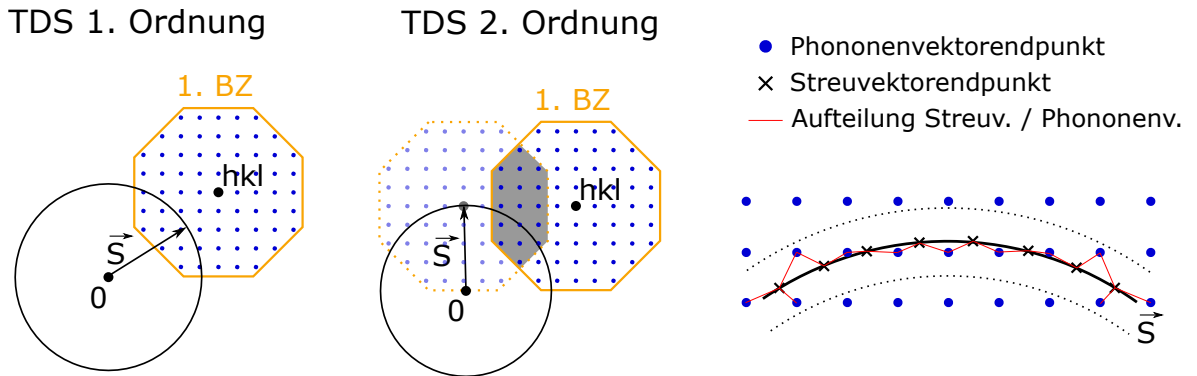


Abbildung 3.44: Prinzip der Berechnung der TDS mit der Streuvektorkugel, die durch die hkl -spezifische 1. Brillouin-Zone geschoben wird. Die Zuordnung von Phononenvektorendpunkten zu Streuvektorkugelschalen innerhalb von 0.0038° ist rechts anhand eines Ausschnitts der Kugelschale dargestellt, wobei der 0.0038° Bereich durch gestrichelte Linien markiert ist.

Für jeden der so getroffenen Phononenvektorendpunkte muss dann aus den atomaren Kraftkonstanten (siehe Gl. (2.100), S. 48) die dynamische Matrix aufgestellt werden, aus der wiederum die Orientierung der drei Phononenvektoren, sowie die Phononenfrequenzen und Amplituden berechnet werden. Mit diesen Informationen wird dann, wie in Gl. (2.190) (S. 106) beschrieben, der Beitrag dieses Phonons zur TDS bestimmt. Der Gesamtbeitrag ergibt sich aus einer Mittelung der Intensitäten über die gesamte Kugelschale, die dann anschließend mit dem Flächenanteil der Kugelschale in der 1. BZ $A_{BZ}(|\vec{S}|)/A$ und der Flächenmultiplizität des hkl Gitterpunktes gewichtet werden muss (siehe Abb. 3.45). Das ist notwendig, um den Effekt der variierenden Punktdichte bei verschiedenen Radien der Streuvektorkugeln zu eliminieren und das Vorhandensein mehrerer 1. BZ zum gleichen Reflex im reziproken Raum zu berücksichtigen. Formal ist die Rechnung damit durch

$$E_D = \Delta t M K' \eta_{hkl} \frac{A_{BZ}(|\vec{S}|)}{A(|\vec{S}|)} \frac{1}{n_{ku.}} \sum_{n_{ku.}} I_1(\vec{S}), \quad (3.43)$$

beschrieben, wobei $n_{ku.}$ die Anzahl der Phononenvektorendpunkte in der BZ (fast) auf der Kugelschale ist. Da sich die Rechnung nur auf die Kristallgitter im Material bezieht, wird in der Rechnung als Debye-Temperatur ein Wert von 275 K benutzt, was dem Wert in einem konventionellen Kristall dieser chemischen Zusammensetzung entspricht [46]. Außerdem muss hier auch der Beitrag des 400 Peaks berücksichtigt werden. Dieser befindet sich als Peak eigentlich nicht mehr im Messbereich des Detektors, aber die Ausläufer seines TDS-Beitrags reichen trotzdem bis in den modellierten Bereich hinein.

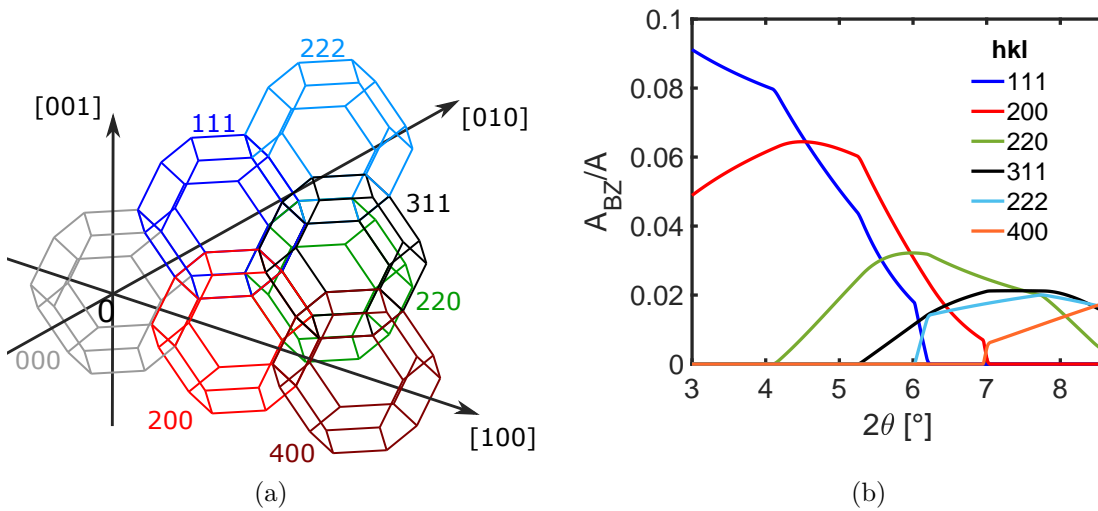


Abbildung 3.45: a) Lage der 1. Brillouin-Zonen aller relevanten hkl Gitterpunkte im reziproken Raum. Zur Berechnung der TDS wird eine Streuvektorkugel um den Ursprung aufgeblasen, und die beschriebene Rechnung durchgeführt. Der Radius der Kugel ist ein Maß für den Streuwinkel. b) Flächenanteil der Streuvektorkugel innerhalb der 1. BZ für verschiedene Gitterpunkte.

Wie bei allen Korngrößenabhängigen Modellrechnungen, muss auch hier die gesamte Rechnung für jede Korngröße wiederholt werden, um so der Korngrößenverteilung des Materials gerecht zu werden. Der Unterschied in der TDS für verschiedene Korngrößen ist an zwei Beispielen in Abb. 3.46 gezeigt.

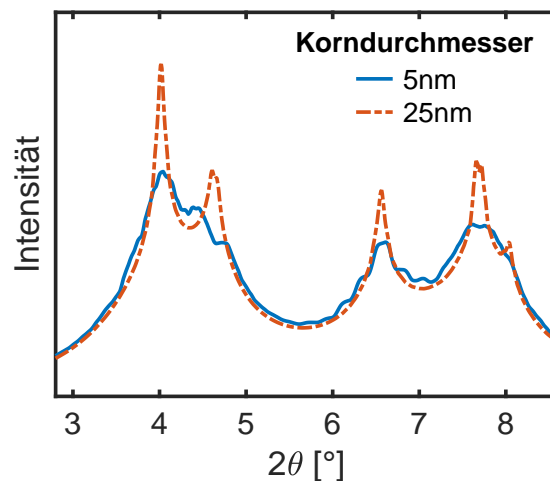


Abbildung 3.46: TDS-Intensität für kugelförmige Körner mit 5 nm und 25 nm Durchmesser.

Das Vorgehen für die TDS 2. Ordnung ist im Prinzip genauso wie bei der TDS 1. Ordnung, allerdings muss hier anstatt einer einzelnen Rechnung pro Punkt im reziproken Raum auf der Kugeloberfläche über alle möglichen Kombinationen von zwei Phononenvektoren, die von diesem Punkt zum Brillouin-Zonenmittelpunkt reichen, iteriert werden. Die korrespondierenden Zwischenpunkte (dort, wo sich die beiden Phononenvektoren treffen), liegen in dem gemeinsamen Volumen der 1. BZ und einer virtuellen 1. BZ um den Endpunkt des Streuvektors. Der Rechenaufwand ist dadurch um ein Vielfaches größer, weshalb sowohl die Anzahl der berechneten Radien der Streuvektorkugel als auch die Frequenz der Rasterung halbiert wurden.

Die physikalisch relevanten Aspekte des Vorgehens sind damit beschrieben. Für detailliertere Informationen zur technischen Umsetzung sei hier auf einen Blick in den Programmcode verwiesen (siehe Tabelle A.17, S. 399).

Wie schon bei den Korngrenzenverzerrungen, ist die erneute Durchführung dieser Rechnungen in jedem Anpassungsschritt viel zu zeitaufwendig, weshalb alle Rechnungen dazu für verschiedene Korngrößen im Voraus durchgeführt wurden (5 nm bis 40 nm in 2.5 nm Schritten). Die Fourier-Koeffizienten wurden daraus durch Fourier-Transformation bestimmt und für die spätere Verwendung gespeichert. Ein Abrastern verschiedener kompletter Verteilungsfunktionen wäre rechnerisch bereits so aufwendig gewesen, dass es die zur Verfügung stehenden Kapazitäten überschritten hätte. Allerdings ist die Entwicklung der Fourier-Koeffizienten mit der Korngröße eine stetige Funktion, sodass in der WPPM-Anpassung aus der bekannten Korngrößenverteilung die passenden Fourier-Koeffizienten aus den vorberechneten Werten zu einzelnen Korndurchmessern interpoliert und gemittelt werden können. Die relativen Intensitäten der verschiedenen Peaks werden zusätzlich in Form eines Vektors abgespeichert (TDS_rel_scaler) und in der WPPM-Anpassung mit den entsprechenden Beiträgen multipliziert (Details siehe Datenträger: build_TDS_model und WholePattern_fft_allin).

Diese Fourier-Koeffizienten gehen nicht in die Berechnung der Peaks ein, sondern bilden eine zweite, parallele Berechnung für die TDS, in der die TDS Fourier-Koeffizienten mit allen zuvor berechneten Koeffizienten multipliziert und dann rücktransformiert werden, um so den TDS-Anteil am Detektorsignal zu berechnen. Als einziger zusätzlicher Parameter fließt hier noch ein Skalierungsparameter ein, der die relative Intensität des TDS-Beitrags zur Gesamtintensität bestimmt.

Es sei hier noch einmal darauf hingewiesen, dass in der TDS alle Effekte, die die Peaks beeinflussen, ebenfalls enthalten sind; der Grund dafür wurde bereits oben geliefert, da die Verschmierung der reziproken hkl -Punkte die TDS in gleicher Weise prägt wie die Intensitätsmaxima.

In [159] wurde für nanokristalline Pulver eine analytische Näherung der TDS abgeleitet, die außerdem die unterschiedlichen Schwingungsmoden von Oberflächen und Kanten berücksichtigt. Allerdings wurden darin die 1. BZ als Kugeln genähert und eine homogene, lückenlose Besetzung der 1. BZ mit Phononenvektoren angenommen. Der Effekt der kleinen Kristallitgröße

wurde dadurch berücksichtigt, dass Phononenvektoren in einer Kugel um das Zentrum der 1. BZ ausgespart wurden, deren Durchmesser identisch zum Korngrößenabhängigen Punktabstand in der 1. BZ ist. Eine Abschätzung der Auswirkung dieser Vereinfachungen auf das Endergebnis gestaltet sich schwierig, sodass in dieser Arbeit der konservativere Ansatz der numerischen Berechnung gewählt wurde.

3.8.9 Überblick WPPM-Parameter

Bevor hier ein Überblick über alle Parameter der WPPM-Anpassung gegeben wird, müssen zunächst noch die zwei letzten Beiträge im Untergrund erwähnt werden.

Die Compton-Streuung wird, wie auf S. 105 und in [133] beschrieben, modelliert. Ihre Intensität wird in einem festen Verhältnis zur TDS berechnet und skaliert daher genau wie diese. Gleiches gilt für den Beitrag der monotonen Laue-Streuung²², der gemäß Gl. (2.192) (S. 107) berechnet wird.

Damit sind alle in der WPPM-Anpassung vorkommenden Beiträge vorgestellt und es können abschließend alle relevanten Parameter in Tabelle 3.4 und Tabelle 3.5 (S. 206f) zusammengefasst werden. In Tabelle 3.4 sind die Größen enthalten, die statisch in die Modellierung eingehen und in Tabelle 3.5 sind die Parameter aufgelistet, die Gegenstand der Optimierung sind. Die bisher noch unerwähnten Parameter i_{200} , i_{220} und i_{311} modifizieren die Intensitäten der 200-, 220- und 311-Peaks gegenüber der Intensität der 111 Peaks ($I'_{hkl} = I_{hkl} \cdot i_{hkl}$) um Textureffekte berücksichtigen zu können. Um dadurch nicht ungewollt die Funktion des Debye-Temperaturfaktors zu ersetzen, wird das Residuum um einen Wert erhöht, der proportional zur Ähnlichkeit der Intensitätsanpassung durch i_{hkl} zur Intensitätsanpassung aufgrund des Debye-Temperaturfaktors ist.

Der Ansatz ist wie folgt: Wenn die Vorfaktoren den Debye-Faktor ersetzen, müssen sie den gleichen Verlauf wie dieser in 2θ beschreiben, also $i_{hkl} = e^{-2M} = \exp\left(-16\pi^2 \left(u_S^2\right) \frac{\sin^2(\theta)}{\lambda^2}\right)$ (vgl. Gl. (2.138), S. 79). Wenn das der Fall ist, ist $-\log(i_{hkl}) / -2M = 1$. Die a-priori unbekannte, mittlere quadratische Verschiebung kürzt sich hier heraus. Die Differenz zwischen Paaren von $-\log(i_{hkl}) / -2M$ sollte dann für verschiedene hkl -Kombinationen null sein, sofern der Verlauf des Debye-Temperaturfaktors nicht mit dem der i_{hkl} übereinstimmt. Ansonsten liefert die Summe der Beträge der Differenzen über alle $-\log(i_{hkl}) / -2M$ einen Teil des gesuchten Maßes für die Ähnlichkeit der Wirkung von Debye-Temperaturfaktor und i_{hkl} :

$$A = \sum_{hkl} \left| \frac{\log(i_{hkl})}{2M} \right|. \quad (3.44)$$

²²Der Beitrag der monotonen Laue-Streuung ist so gering, dass er eigentlich keine Rolle spielt. Der Rechenaufwand ist aber so gering, dass man ihn problemlos trotzdem mitberücksichtigen kann.

Zusätzlich ist bekannt, dass e^{-2M} immer streng monoton fallend ist. Das heißt, dass unterschiedliche Vorzeichen der i_{hkl} zumindest für eine der drei Intensitätsmodifikationen ausschließt, dass sie dem Verlauf des Debye-Faktors folgt. Ein Maß dafür ist $B = \left| \sum_{hkl} i_{hkl} \right|$. Kombiniert man beide Bestandteile und skaliert sie passend zu den üblichen Residuen, so erhält man

$$P_I = 100 \frac{B}{A}. \quad (3.45)$$

Dieses P_I entspricht dem zusätzliche Summanden P_I aus Gl. (3.20) (S. 171).

Die Debye-Temperatur, die im Rahmen der WPPM-Anpassung variiert wird, hat nur Auswirkungen auf den Debye-Temperaturfaktor im Vorfaktor der Berechnung der Intensität. In der Berechnung oder dem Modell für die thermodiffuse Streuung ist diese Variation nicht enthalten. Das hat den Grund, dass im Debye-Temperaturfaktor neben den dynamischen Schwankungen der Atompositionen $\bar{u}_{dyn.}$ auch die statischen $\bar{u}_{stat.}$, z.B. in/an den Korngrenzen, enthalten sind. Eine Trennung dieser beiden Beiträge ist auf Grundlage der vorliegenden Messungen nicht möglich. Dazu wären zusätzliche Messungen bei verschiedenen Temperaturen notwendig gewesen, um den konstanten, statischen Anteil der Positionsschwankungen von dem temperaturabhängigen dynamischen Anteil zu trennen. Allerdings tritt bei erhöhten Temperaturen zusätzlich der Effekt der Relaxation auf, was eine Änderung der Struktur der Korngrenzen bewirkt und damit, voraussichtlich, wieder eine Überlagerung von statischen und dynamischen Effekten hervorrufen würde [32]. Darüber hinaus ist eine Relaxation in Folge einer von außen angelegten mechanischen Spannung auch bei niedrigen Temperaturen denkbar, sodass ohne Temperaturänderung eine Änderung der statischen Positionsschwankungen der Atome stattfinden kann. Die Debye-Temperatur aus der Anpassung repräsentiert also immer eine Kombination von statischen und dynamischen Verschiebungsbeiträgen und muss entsprechend interpretiert werden.

Prinzipiell haben der Debye-Temperaturfaktor und die TDS die selbe Ursache, weshalb auch die TDS durch statische Schwankungen der Atompositionen $\bar{u}_{stat.}$ beeinflusst werden müsste. Beim Kristall ist es anschaulich so, dass die Intensität durch den Debye-Temperaturfaktor von den Peaks in den Untergrund umverteilt wird. Dementsprechend müsste der Anteil der TDS an der Intensität ansteigen, was im Modell nur durch eine Zunahme des TDS-Intensitätsparameters geschehen kann. Entsprechende Beobachtungen werden im Ergebnisteil diskutiert (siehe S. 269ff).

Tabelle 3.4: Parameter der WPPM-Anpassung, die in der Anpassung *nicht* variiert werden – statische Parameter.

Größe	Bezeichner	Wert	Beschreibung
Wellenlänge	λ	15.814 pm	Wellenlänge der Röntgenstrahlung
theoretische Gitterkonstante	a	≈ 391 pm	theoretisch berechnete Gitterkonstante gemäß Goldgehalt
Absorptionskoeffizient	$\mu \cdot \rho_m$	30.2682 cm^{-1}	mittlerer Absorptionskoeffizient bei 12.2 g/cm^3 Massendichte
Stegdicke	t	$130 \mu\text{m}$	mittlere Stegdicke für Absorption
Streuwinkel	2θ	$\approx 3^\circ$ bis 9°	Streuwinkel aus Messung
Miller'sche Indizes	hkl	111 bis 400	Miller'sche Indizes der Braggpeaks
Parameter Fehlpassungsmodell	-	-	siehe S. 179
Parameter heterogene elastische Verzerrung	-	-	siehe S. 196
Fourier-Koeffizienten Korngrenzenverzerrung	C(L)	-	siehe S. 187
Fourier-Koeffizienten TDS	C(L)	-	siehe S. 199

Tabelle 3.5: Parameter der WPPM-Anpassung, die in der Anpassung variiert werden.

Größe	Bezeichner	Wertebereich	Modell
Korngröße	$\langle D \rangle_{vol}$	10 nm, 35 nm	D , Vers., KG, TDS
Verteilungsbreite	σ'	1.4, 2.0	D , Vers., KG, TDS
Gitterdehnung 111/222	ε_{111}	-4 %, 4 %	Dehnung, het. Verz.
Gitterdehnung 200/400	ε_{200}	-4 %, 4 %	Dehnung, het. Verz.
Gitterdehnung 220	ε_{220}	-4 %, 4 %	Dehnung, het. Verz.
Gitterdehnung 311	ε_{311}	-4 %, 4 %	Dehnung, het. Verz.
Versetzungsdichte	ρ	$10^{10} \text{ m}^{-1}, 10^{17} \text{ m}^{-1}$	Versetzungen
Stapelfehlerwahr.	α	0 %, 8 %	Stapelfehler
Zwillingswahr.	β	0 %, 8 %	Zwillinge
Mirkoverz. Fehlpass. (MS)	$\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle_{111}}$	0 %, 0.2 %	Fehlpassung
Skalierungsfakt. ε_{111}	e_{111}	0, 1.1	Last
Skalierungsfakt. ε_{200}	e_{200}	0, 1.1	Last
Skalierungsfakt. ε_{220}	e_{220}	0, 1.25	Last
Skalierungsfakt. ε_{311}	e_{311}	0, 1.1	Last
Skalierungsfakt. KG-Dehn.	e_{KG}	0, 1	Korngrenzdehnung
Debye Temp.	T_D	175 K, 300 K	Vorfaktor
Intensität 111	I_{111}	0, 2	Vorfaktor
rel. Int. 200	i_{200}	0.55, 1.45	Vorfaktor
rel. Int. 220	i_{220}	0.55, 1.45	Vorfaktor
rel. Int. 311	i_{311}	0.55, 1.45	Vorfaktor
TDS Int.	I_{TDS}	0.001, 0.15	TDS, Untergrund
Untergrund Polyn.	p_1	0, 0.0025	Untergrund
Untergrund Polyn.	p_2	0, 0.25	Untergrund
Untergrund Versch.	$\Delta 2\theta$	3.05 °, 5 °	Untergrund

3.9 Automatisierung der WPPM

Im Verlauf eines Verformungsexperimentes wurden zwischen 20 (bei Dehnraten $\approx 10^{-1} \text{ s}^{-1}$) bis über 1000 (bei Dehnraten $< 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) Detektorbilder aufgenommen, aus denen jeweils 180 Diffraktogramme extrahiert werden. Im Schnitt ist also für ein einziges Verformungsexperiment die Anpassung von etwa 60000 Diffraktogrammen notwendig. Die Zeit, die für die Durchführung einer Anpassung benötigt wird, hängt stark von der Wahl der Startparameter ab; je näher diese an den Endwerten der Anpassung liegen, desto kürzer dauert die Anpassung. Mit den verwendeten Computern liegt diese Zeit zwischen 0.8 s und 10 s, wobei letztere Dauer nur in seltenen, besonders ungünstigen Fällen auftritt.

Eine manuelle Durchführung dieser Anpassungen ist damit vollkommen unmöglich und eine Automatisierung dringend geboten. Um die auch dann noch sehr lange Ausführungszeit zu reduzieren, werden in einem ersten Schritt immer zwei benachbarte 2° Winkelsegmente zu einem 4° Segment durch Mittelwertbildung zusammengefasst, um so den Rechenaufwand zu halbieren. Die Winkelauflösung halbiert sich damit natürlich auch, dafür wird das Rauschen in den Daten etwas geringer.

In einem zweiten Schritt wurden bei langsameren Dehnraten (Dehnraten $< 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) mehrere Diffraktogramme der selben Winkelsegmente zeitlich gemittelt, sodass diese Zeitinkremente von 4.4 s statt 1.1 s (bei Dehnraten $\approx 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), 16.5 s statt 1.1 s (bei Dehnraten $\approx 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) und 600 s statt 5 s (bei Dehnraten $\approx 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) abbilden. Auch hier tauscht man zeitliche Auflösung gegen einen Zugewinn an Ausführungsgeschwindigkeit bei vermindertem Rauschen ein.

Die Rohdaten und die zu deren Anpassung benötigten Daten (z.B. Modellparameter, Goldkonzentration, etc.) wurden zusammen als Attribute in einer Instanz eines WPPM_Manager-Objekts²³ gebündelt. Die Methoden dieses Objektes realisieren dann Aufgaben wie die Durchführung einer einzelnen WPPM-Anpassung anhand von gegebenen Startwerten, das Speichern der Ergebnisse, das Verwalten von Startwerten oder die Beschränkung der Variation von Parametern in der Anpassung. Abschließend wird die üblicherweise genutzte Abfolge dieser Arbeitsschritte in der „fire_and_forget“ Methode gebündelt, sodass diese die automatische Anpassung eines gesamten Datensatzes zu einem Verformungsexperiment durchführt.

Das Vorgehen ist wie folgt: Zunächst werden mit einem bewährten Satz von allgemeinen Anfangswerten die Diffraktogramme des ersten und des letzten Detektorbildes angepasst. Beim ersten Detektorbild sind dabei die Anpassungen der relativen Intensitäten ausgeschaltet ($i_{hkl} = 0$), da die Anfangskonfiguration texturfrei sein sollte. Der unnötige Freiheitsgrad würde die Anpassung nur ungenauer machen. Danach werden nacheinander die Diffraktogramme zu jedem Winkelsegment über alle Zeitschritte von Anfang bis zum Ende angepasst, wobei als Startwerte immer die Ergebnisse aus dem vorherigen Schritt verwendet werden. Da un stetige Änderungen der Parameter nicht zu erwarten sind, sollten dadurch kontinuierlich

²³Der Begriff Objekt ist hier im Sinne der objektorientierten Programmierung zu verstehen.

gute Startwerte vorhanden sein, wodurch die Ausführungszeit im Schnitt verkürzt wird und durchgängig eine gute Minimierung der Residuen erreichbar sein sollte. In seltenen Fällen kann es aber dazu kommen, dass die Parameter einer ungünstigen Anpassung über einige Zeitschritte als schlechter Startwert nachgeschleppt werden. Falls das Residuum nach einem Anpassungsschritt über einem Schwellenwert (hier 150) liegt oder ungewöhnlich stark zunimmt (Δ Residuum > 30 in aufeinander folgenden Zeitschritten), wird dieser Schritt mit einer größeren Anzahl von Iterationen wiederholt.

Theoretisch wäre eine wiederholte Anpassung aller Diffraktogramme mit zufällig variierten Startwerten und abschließender Auswahl der besten Anpassung ein besseres Vorgehen (Monte-Carlo-Ansatz). Jedoch sind durch die große Anzahl an Parametern auch eine große Anzahl an Startparametervariationen notwendig, wodurch die Ausführungszeit um mehrere Größenordnungen zunimmt. Daher eignet sich dieses Verfahren allenfalls für Einzelfälle, oder stichprobenhafte Überprüfungen der Ergebnisse.

In Abb. 3.47a ist beispielhaft ein Vergleich beider Ansätze in Form eines Histogramms der Summe der quadratischen Abweichungen $\sum(\Delta E'_D)^2$ (Residuum) gezeigt²⁴, die aus einer Monte-Carlo-Variation der Startwerte mit 12000 verschiedenen Variationen erzeugt wurde. Zusätzlich ist $\sum(\Delta E'_D)^2$ für den gleichen Datensatz aus der automatisierten Anpassung als rote Linie eingezeichnet. Es zeigt sich, dass in den allermeisten Fällen der Monte-Carlo-Variation nahezu der gleiche, minimale Wert für das Residuum erreicht wird (y-Achse ist logarithmisch!) und daneben nur ein weiterer Häufungspunkt bei 140 existiert. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um zwei lokale Minima, die der Optimierungsalgorithmus findet, wobei das Minimum bei 90 vermutlich das globale Minimum darstellt. Der in dieser Arbeit verwendete Automatisierungsansatz liefert in diesem Fall eine nahezu ideale Lösung. Damit ist wenigstens anekdotisch gezeigt, dass der Automatisierungsansatz Startwerte liefern kann, die zu optimalen Lösungen führen.

Eine rigorose Untersuchung zu diesem Thema konnte aus Zeitgründen nicht durchgeführt werden, denn der Unterschied in der Rechenzeit ist aus zwei Gründen dramatisch: Beim Automatisierungsansatz sind die Startwerte schon relativ nahe an den optimierten Endwerten, sodass der Optimierungsalgorithmus nach wenigen Iterationen endet. Die benötigte Rechenzeit ist dann besonders kurz und liegt in der Regel unter 1 s. Bei den zufälligen Startwerten des Monte-Carlo-Ansatzes ist das naturgemäß nicht der Fall, sodass die mittlere Rechenzeit für eine einzelne Anpassung länger ist, als in der automatisierten Variante. Der weitaus größere Effekt ist aber, dass die Monte-Carlo-Variation viel mehr, schlussendlich verworfene, Anpassungen durchführen muss. In diesem Fall werden 11999 Durchgänge berechnet und verworfen, wodurch die Rechenzeit um eben diesen Faktor über der automatisierten Variante liegt ($> 11999 \text{ s} \approx 3.3 \text{ h}$).

²⁴Also der Größe, die vom Optimierungsalgorithmus minimiert wird um die optimale Übereinstimmung von Modell und Messung zu erzeugen.

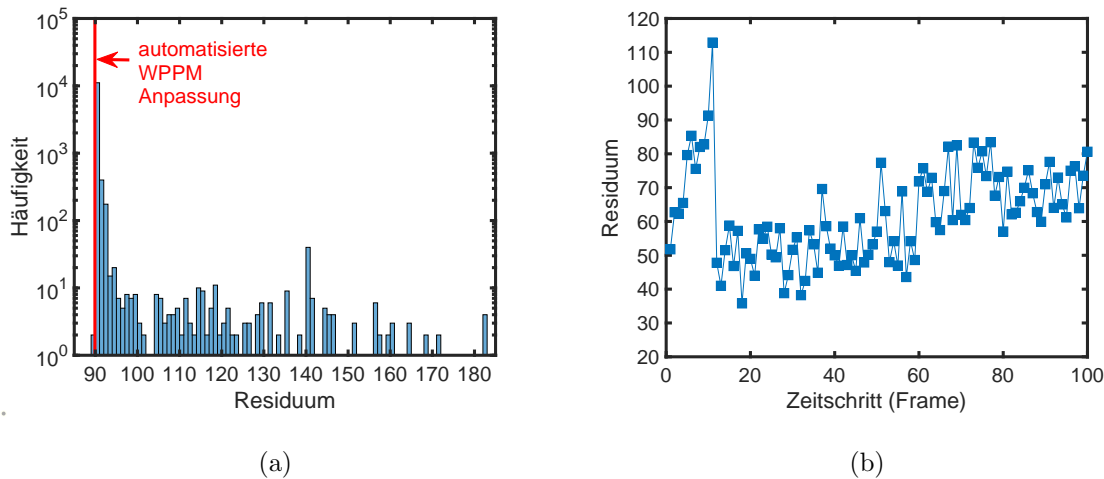


Abbildung 3.47: a) Vergleich der Verteilung der Residuen aus der Anpassung mit einem Monte-Carlo-Ansatz (Histogrammbalken) mit dem Residuum aus der automatisierten Anpassung. b) Residuum der Anpassung des selben Winkelsegmentes aus der automatisierten Anpassung über alle Zeitschritte.

Ein Nachteil der automatisierten Variante ist, dass sich eine schlechte Optimierung aus dem vorherigen Schritt fortpflanzen kann. Die Tatsache, dass die Optimierung bei den meisten Variationen der Startparameter im Monte-Carlo Ansatz das selbe Residuum erreicht, ist aber ein Indiz dafür, dass die Optimierung an sich robust genug ist, um ungünstige Startparameter auszugleichen. Ein Beispiel für einen ungünstigen Fall ist in Abb. 3.47b gezeigt, in der die Residuen der Anpassungen des gleichen Winkelsegmentes in verschiedenen Zeitschritten (Frames) dargestellt sind. Die angepassten Parameter führen in den ersten 11 Zeitschritten zunehmend zu größeren Residuen. Der Algorithmus fängt diesen Trend aber ab dem 12. Zeitschritt wieder ein und bleibt dann stabil bei niedrigen Residuen. Der leichte Anstieg der Residuen mit fortschreitender Zeit ist ein genereller Trend, der daher rührt, dass mit zunehmender Belastung die Anpassung schwieriger und damit die Bestimmung der Parameter unsicherer wird (mehr dazu im nächsten Abschnitt).

Maße und Unsicherheit der WPPM-Anpassung

Im Rahmen der WPPM-Anpassungen sind verschiedene Maße zur Qualität der Anpassung und zur Unsicherheit in der Bestimmung der Parameter von Interesse. Zunächst sind das natürlich die zwei grundlegenden Maße der Anpassung: Die gewichtete und erweiterte Abweichung $\Delta E'_D$ und die daraus errechnete Summe der Quadrate $\sum(\Delta E'_D)^2$. Letztere bildet die zu minimierende, positive, skalare Größe und damit das grundlegende Maß für die Qualität der Anpassung; je kleiner $\sum(\Delta E'_D)^2$ ist, desto besser. Darüber hinausgehend liefert

$\Delta E'_D$ Informationen über die Richtung und das lokale Ausmaß (in 2θ) der Abweichung (siehe Abb. 3.48).

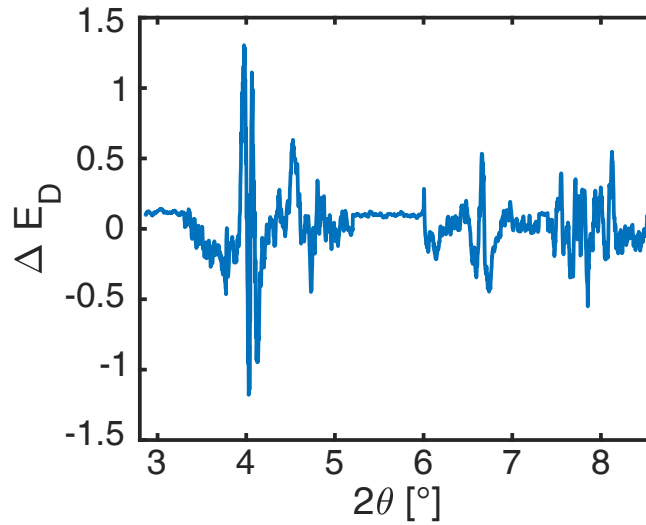


Abbildung 3.48: Typische Abweichung $\Delta E'_D$ zwischen Anpassung und Rohdaten.

Im Rahmen der Optimierung wird auf der Grundlage dieser Information die Jacobi-Matrix $J_{\Delta E'_D}$ bestimmt, in der die partiellen Ableitungen jedes Datenpunktes an den Stellen $2\theta_i$ nach jedem Modellparameter enthalten sind

$$J_{\Delta E'_D} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \Delta E'_D(2\theta_1)}{\partial \langle D \rangle_{vol}} & \frac{\partial \Delta E'_D(2\theta_1)}{\partial \sigma'} & \dots \\ \frac{\partial \Delta E'_D(2\theta_2)}{\partial \langle D \rangle_{vol}} & \frac{\partial \Delta E'_D(2\theta_2)}{\partial \sigma'} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (3.46)$$

Die Jacobi-Matrix ist damit eine $n \times 24$ Matrix, wobei n die Anzahl der Messpunkte im Diffraktogramm ist und 24 die Anzahl der Modellparameter. Jede Spalte von $J_{\Delta E'_D}$ enthält die Information über die Abhängigkeit von $\Delta E'_D$ von dem entsprechenden Modellparameter. Trägt man diese Spalteninformation gegen 2θ auf, erhält man eine anschauliche Darstellung des Einflusses eines Parameters auf das modellierte Diffraktogramm und die dadurch hervorgerufene Änderung der Abweichung zwischen Rechnung und Messung. Das soll im Folgenden anhand einiger Beispiele diskutiert werden, um die Wirkung einzelner Modellparameter auf die Anpassung zu veranschaulichen.

Einen auf den ersten Blick einfachen Fall stellen die Gitterdehnungen dar (Abb. 3.49). Erhöht man den Wert der Gitterdehnung, verschiebt sich der zugehörige Peak nach links, verringert man ihn, so verschiebt er sich nach rechts. Entsprechend sieht man an den Orten der Peakmaxima einen Vorzeichenwechsel der Ableitung, denn durch eine Verschiebung des Modellpeaks relativ zum gemessenen Peak entsteht auf einer Seite eine Abweichung nach unten und auf der anderen Seite nach oben. Allerdings sieht man in dem Beispiel auch, dass der Gitterdehnungsparameter des 111-Peaks zusätzlich alle anderen Peaks in einer anderen Weise

beeinflusst. Die Ursache dafür liegt darin, dass in der Modellierung die Intensität so normiert wird, dass das Maximum des 111-Peaks bei 1 liegt, und dann anschließend, global mit dem Intensitätsparameter I_{111} skaliert wird. Der Vorfaktor, der die relativen Intensitäten in Abhängigkeit von 2θ berücksichtigt, wurde aber schon zuvor multipliziert. Eine Verschiebung des 111-Peaks in 2θ führt deshalb zu einer globalen Anhebung oder Absenkung der Peakintensität. Diese kann zwar leicht über den Parameter I_{111} kompensiert werden, zeigt aber auf, wie durch die Komplexität des Modells in manchen Fällen unerwartete Abhängigkeiten zwischen Parametern erzeugt werden können.

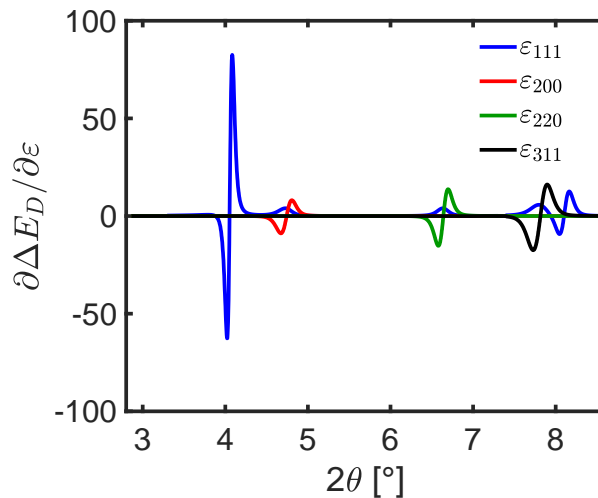


Abbildung 3.49: Beispiel für die Jacobi-Matrix-Einträge zu den Gitterdehnungen aus der Anpassung.

Das nächste Beispiel (Abb. 3.50) umfasst die im Modell berücksichtigten Gitterfehler: Versetzungen (ρ), Stapelfehlerdichte (α), Zwillingdichte (β) und Mikroverzerrung durch die Varianz homogener Dehnungen auf Einzelkornebene ($\langle \epsilon^2 \rangle_{111}$). Allen Defekten ist gemein, dass sie bei Zunahme zu einer Verbreiterung der Peaks führen, wodurch das Modell die Messung in den Flanken übertrifft und dafür am Maximum unterschätzt. Die Empfindlichkeit ist für die verschiedenen Effekte aber sehr unterschiedlich, was wesentlich von unterschiedlichen Variationsbereichen verursacht wird. Es ist außerdem zu erkennen, dass sowohl Stapelfehler als auch Zwillinge einen asymmetrischen Effekt Verursachen, wohingegen Versetzungen und Mikroverzerrung weitestgehend symmetrisch zum Maximum wirken.

In einem letzten Beispiel soll nun der Effekt der Korngrößenverteilung betrachtet werden (Abb. 3.51). Eine Zunahme der Korngröße $\langle D \rangle_{vol}$ führt zu einer Zunahme der Intensität und zusätzlich zu schmälere Peaks. Im Fall des 111-Peaks wird der Effekt der Zunahme der Maximalintensität aber durch die oben beschriebene Skalierung mit I_{111} unterbunden. Der verbleibende Effekt entspricht im Prinzip einer Umkehrung dessen, was bei den Gitterfehlern zu beobachten war. Die restlichen Peaks werden durch die relative Skalierung zu 111 in der

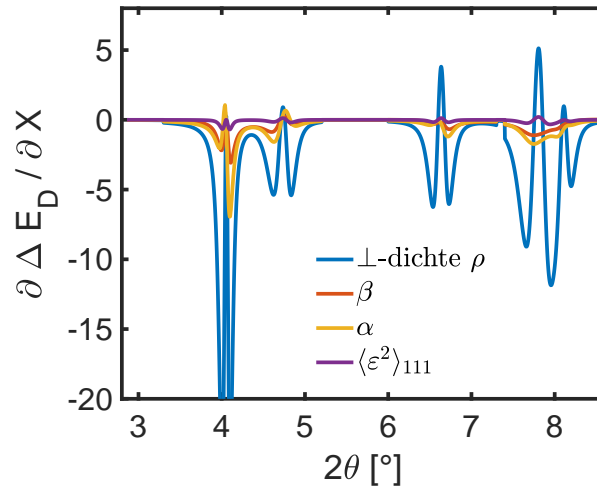


Abbildung 3.50: Beispiel für die Jacobi-Matrix-Einträge zur Versetzungsdichte, Stapelfehlern und Fehlpassung.

Art beeinflusst, dass Sie zwar schmaler werden, aber ihr Maximum deutlich unterhalb des gemessenen Peaks gesenkt wird. Eine Zunahme der Verteilungsbreite bei konstanter Korngröße hat in etwa den gegenteiligen Effekt.

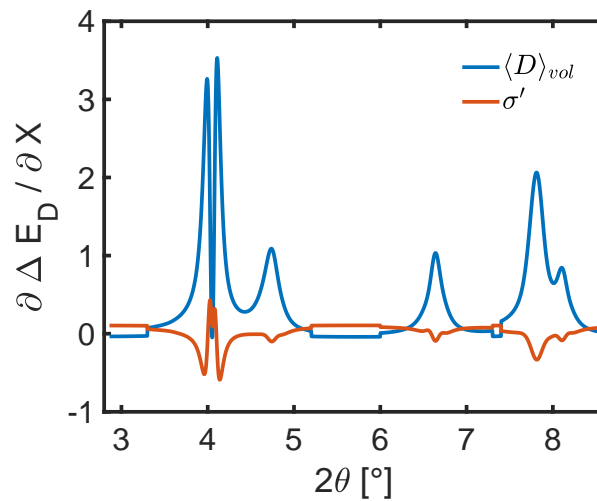


Abbildung 3.51: Beispiel für die Jacobi-Matrix-Einträge zur volumengewichteten Korngröße und Korngrößenverteilungsbreite. Die Kanten werden durch die Gewichtung von ΔE_D um die Peaks verursacht.

Die Gesamtempfindlichkeit der Anpassung auf verschiedene Parameter, also in Bezug auf auf $\sum(\Delta E'_D)^2$, sowie die Ähnlichkeiten von Effekten verschiedener Parameter, können über die Varianz-Kovarianz-Matrix

$$\Sigma = J_{\Delta E'_D}^T \cdot J_{\Delta E'_D} \quad (3.47)$$

dargestellt werden, wobei der Exponent T hier die transponierte Matrix bezeichnet. Auf der Diagonalen von Σ stehen dann Maße für die Empfindlichkeit von $\sum(\Delta E'_D)^2$ auf diesen Parameter und auf den Nebendiagonalen stehen Maße für die Ähnlichkeit der Effekte zweier Parameter (Zeile und Spalte entspricht jeweils einem Parameter). Formal handelt es sich bei den Diagonalelementen um die Varianz $\sum(\partial(\Delta E'_D)/\partial X)^2$, wobei X hier für einen Modellparameter steht, und bei den Nebendiagonalelementen um die Kovarianz $\sum(\partial(\Delta E'_D)/\partial X_i)(\partial(\Delta E'_D)/\partial X_j)$.

Wie bereits erwähnt, sind die absoluten Empfindlichkeiten aber weniger von Interesse, da sie größtenteils die Wahl des Variationsbereiches widerspiegeln²⁵. Daher kann ohne großen Informationsverlust stattdessen die Korrelationsmatrix R betrachtet werden, die sich aus Σ mit

$$R = \text{diag}(\Sigma)^{-1/2} \Sigma \text{diag}(\Sigma)^{-1/2} \quad (3.48)$$

ergibt. Hier beschreibt $\text{diag}()$ die Matrix, die nur die Diagonalelemente enthält und in der alle Nebendiagonalelemente 0 sind. Die Einträge von R sind aus dem Intervall $[-1, 1]$ und alle Diagonalelemente sind 1. Wenn ein Nebendiagonalelement den Wert 1 hat bedeutet das, dass durch Änderung der beiden zugehörigen Parameter die gleiche Wirkung in $\sum(\Delta E'_D)^2$ erreicht werden kann. Ist der Wert -1 , gilt die Aussage ebenfalls, nur müssen beide Parameter entgegengesetzt variiert werden. Alle Werte dazwischen geben schwächere Korrelationen an, wobei hier Korrelation in etwa gleichbedeutend mit Austauschbarkeit oder Uneindeutigkeit ist. Der Wert 0 beschreibt dann vollkommene Unabhängigkeit der Parameter voneinander.

Theoretisch ist es für ein Optimierungsproblem ideal, wenn alle Nebendiagonalelemente der Korrelationsmatrix 0 oder betragsmäßig möglichst klein sind. Umgekehrt ist es prinzipiell unmöglich, eine eindeutige Anpassung von Parametern durchzuführen, deren Korrelation -1 oder 1 ist; jede Änderung des einen Parameters kann durch eine entsprechende des anderen kompensiert werden, sodass bei gleichem $\sum(\Delta E'_D)^2$ -Wert unendlich viele Parameterkombinationen existieren.

Im Fall der WPPM-Anpassung lässt es sich aber aus physikalischen Gründen nicht vermeiden, dass einige Parameter relativ stark korreliert sind (Korrelationskoeffizient > 0.75). Gitterfehler führen hier immer zu Verbreiterungen des Peaks, ebenso die Reduktion der Korngröße.

²⁵Die Diagonalelemente sind hier also nicht aussagekräftig, da ihr Wert durch eine Änderung des Variationsbereiches der Parameter verändert werden kann.

Genauso kann eine Absenkung des polynomiellen Untergrundes durch eine Absenkung der Intensität der thermodiffusen Streuung (teilweise) nachgeahmt werden. Dennoch ist die Anpassung solange möglich, wie die Nebendiagonalelemente von 1 oder -1 verschieden sind. Allerdings haben betragsmäßig große Korrelationswerte hier offensichtlich eine negative Auswirkung auf die Genauigkeit, mit der man die Werte der Parameter bestimmen kann. In Tabelle 3.7 (S. 218) ist beispielhaft eine Korrelationsmatrix einer 45° SCS unter Last für die Anpassung eines Winkelsegmentes nahe der Hauptdruckrichtung ($\varphi = 94^\circ$) dargestellt. Dieser Fall ist repräsentativ für eine anspruchsvollere WPPM-Anpassung, da hier durch die hohen Dehnungswerte/Belastung alle Effekte gleichzeitig relevante Beiträge liefern.

Die stärksten Korrelationen in der Korrelationsmatrix (Tabelle 3.7) sind rot hinterlegt und entsprechen in Teilen dem, was bereits anhand der Jacobi-Matrix ersichtlich war. Zum einen sind die Gitterdefekte ρ , α und β recht stark miteinander korreliert, was zu erwarten war, da sie ähnliche Ursachen haben und sich ähnlich auf das Diffraktogramm auswirken. Zudem sind sie stark negativ mit der Korngröße korreliert, die ebenfalls eine Verbreiterung der Peaks verursacht, allerdings bei abnehmender Korngröße. Bemerkenswert ist hier, dass der Mikroverzerrungsbeitrag durch die Variation homogener Verzerrungen über verschiedene Körner hinweg relativ schwach mit dem übrigen Parametern korreliert. Zwar ist der Beitrag dieses Parameters zum Modell insgesamt betrachtet relativ gering, aber gleichzeitig schwach korreliert und damit einzigartig. Weiterhin sind die Gitterdehnungen ε_{hkl} und die Skalierungsfaktoren ϵ_{hkl} alle relativ stark korreliert. Das ist wenig verwunderlich, da in das Modell zur Dehnungsverteilung durch Spannungsabschirmung das Produkt aus beiden Werten eingeht. Sie sind also innerhalb dieses Beitrags direkt korreliert. Die Unterscheidung ist lediglich durch die Auswirkung auf die Peakposition von ε_{hkl} möglich, auf die ϵ_{hkl} keinen Einfluss hat. Außerdem gibt es eine starke Korrelation zwischen I_{TDS} und den Gitterfehlerbeiträgen β (α , ρ), was seine Ursache darin hat, dass eine Anhebung des Beitrags der thermodiffusen Streuung immer auch eine leichte Verbreiterung der Peaks verursacht (siehe Abb. 3.46, S. 202). Eine weitere, auffällige Korrelation besteht zwischen der Debye-Temperatur T_D und der relativen Intensitäts-Skalierung i_{311} , die darauf beruht, dass durch T_D der Abfall der Intensität über 2θ mitbestimmt wird. Dieser Abfall hängt offensichtlich mit allen i_{hkl} zusammen, ist aber für i_{311} am stärksten ausgeprägt, da dieser Peak am weitesten rechts von 111 liegt und somit den größten „Hebel“ besitzt. Schlussendlich gibt es starke Korrelationen, global gesehen sogar die stärksten, zwischen den Parametern des Untergrundes p_1 , p_2 und $\Delta 2\theta$. Diese starke Korrelation ist Ausdruck davon, dass der Untergrundbeitrag im Wesentlichen eine nahezu horizontale Linie ohne nennenswerte Krümmung ist. Das an sich ist nicht problematisch, da dieser Beitrag als einziger keine direkte physikalische Relevanz hat. Allerdings führen die Korrelationen dieser drei Parameter mit den übrigen Parametern dazu, dass deren Bestimmung formal mit einer höheren Unsicherheit erfolgt.

In der Vielzahl der Korrelationen zwischen den Parametern liegt aber auch ein Vorteil, den man erkennt, wenn man sich nicht ausschließlich auf starke paarweise Korrelationen konzentriert. Zwar finden sich diverse Parameterpaare, die sich gegenseitig beinahe kompensieren können, allerdings haben diese Parameter in keinem Fall die gleichen Abhängigkeiten zu allen anderen Parametern; diese sind in der Anpassung aber alle gleichzeitig relevant. Eine scheinbar mögliche Kompensation zwischen zwei Parametern ist daher, bei umfassenderer Betrachtung, wegen der unterschiedlichen restlichen Abhängigkeiten unmöglich. Zum Beispiel ist die Korrelation zwischen $\langle D \rangle_{vol}$ und β mit -0.90 sehr hoch. Für $\langle D \rangle_{vol}$ besteht aber nahezu keine Korrelation zu σ' (-0.03), während für β eine Korrelation besteht (-0.18). Umgekehrtes gilt für die Korrelationen zu MS (Mikroverzerrung durch Fehlpassung). Das heißt, die starke Austauschbarkeit und damit Unbestimmbarkeit zwischen $\langle D \rangle_{vol}$ und β besteht nur, solange man alle anderen Parameter außer Acht lässt.

In diesem Zusammenhang muss allerdings angemerkt werden, dass auch mit dieser Ergänzung die Trennschärfe zwischen α und β schlecht ist. Berücksichtigt man die Ähnlichkeit der zugrundeliegenden Effekte und das gleichrangige Auftauchen beider Parameter in Gl. (2.174a) bis Gl. (2.174c) (S. 94) ist das aber zu erwarten. Eine umfassende Aussage über die Bestimmbarkeit der Parameter in der Anpassung ist offensichtlich eine sehr komplexe Fragestellung und kann hier nicht erschöpfend behandelt werden. Einfache Regeln werden dem Sachverhalt aber mit Sicherheit nicht gerecht.

Aus $\Delta E'_D$ und $J_{\Delta E'_D}$ kann für jeden Modellparameter das 95 %-Konfidenzintervall abgeleitet werden; in Matlab wird dafür in der automatisierten WPPM-Anpassung die Funktion `nlparci` verwendet. Allerdings handelt es sich dabei um ein rein systematisch aus dem Optimierungsalgorithmus folgendes Unsicherheitsmaß, in dem nur die lokale (numerische) Ableitung der Residuen am Minimum enthalten ist. Das kann dazu führen, dass in manchen Fällen unphysikalische Werte innerhalb des Konfidenzintervalls liegen, wie z.B. negative Stapelfehlerwahrscheinlichkeiten. Außerdem spiegeln diese Unsicherheiten die gesamte Unsicherheit aller korrelierter Parameter zusammen wieder, und nicht, wie man gewöhnlich annimmt, die Unsicherheit eines einzelnen Parameters. Das wäre nur dann der Fall, wenn alle Nebendiagonalelemente in der Korrelationsmatrix 0 wären. In Tabelle 3.6 sind die Parameter und die Konfidenzintervalle für den selben Fall, wie bei der Korrelationsmatrix aus Tabelle 3.7 angegeben. Die darin angegebenen Unsicherheiten entsprechen den typisch zu erwartenden Werten im Rahmen der WPPM-Anpassung im belasteten Zustand.

Tabelle 3.6: Beispiel für die Unsicherheiten der Parameter zur Anpassung der Probe Y4-2 im Winkelsegment 98° bei 535 s (Bild 120).

Größe	Bezeichner	Wert	Unsicherheit
Korngröße	$\langle D \rangle_{vol}$	19.4 nm	± 1.8 nm
Verteilungsbreite	σ'	1.70	± 0.06
Gitterdehnung 111/222	ε_{111}	-1.18 %	± 0.02 %
Gitterdehnung 200/400	ε_{200}	-2.79 %	± 0.05 %
Gitterdehnung 220	ε_{220}	-1.40 %	± 0.04 %
Gitterdehnung 311	ε_{311}	-1.93 %	± 0.01 %
Versetzungsdichte	ρ	$2.74 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-1}$	$\pm 4 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-1}$
Stapelfehlerwahr.	α	1.5 %	± 0.4 %
Zwillingswahr.	β	0.9 %	± 0.8 %
Mikroverz. Fehlpass.	$\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}_{111,fp}$ (MS)	0.16 %	± 0.12 %
Skalierungsfakt. ε_{111}	e_{111}	1	± 0.2
Skalierungsfakt. ε_{200}	e_{200}	1	± 0.1
Skalierungsfakt. ε_{220}	e_{220}	0.7	± 0.2
Skalierungsfakt. ε_{311}	e_{311}	1	± 0.2
Skalierungsfakt. KG-Dehn.	e_{KG}	1	± 2
Debye-Temp.	T_D	280 K	± 24 K
Intensität 111	I_{111}	0.731	± 0.003
rel. Intensität 200	i_{200}	-0.2	± 0.01
rel. Intensität 220	i_{220}	0.009	± 0.01
rel. Intensität 311	i_{311}	-0.121	± 0.02
TDS-Intensität	I_{TDS}	0.016	± 0.004
Untergrund Polynom	p_1	0.006	± 0.001
Untergrund Polynom	p_2	0.123	± 0.003
Untergrund Verschiebung	$\Delta 2\theta$	3.2°	$\pm 0.6^\circ$

Tabelle 3.7: Korrelationsmatrix zur Anpassung der Probe Y4-2 im Winkelsegment 98 ° bei 535 s (Bild 120).

$(D)_v$	1.00	σ'	ϵ_{111}	ϵ_{200}	ϵ_{220}	ϵ_{311}	ρ	α	β	MS	ϵ_{111}	ϵ_{200}	ϵ_{220}	ϵ_{311}	ϵ_{KG}	T_D	I_{111}	i_{200}	i_{220}	i_{311}	I_{TDS}	p_1	p_2	$\Delta 2\theta$
σ'	-0.03	1.00	0.22	-0.04	0.00	-0.03	-0.73	-0.82	-0.90	0.27	-0.59	0.07	0.08	0.25	-0.38	-0.69	-0.25	-0.23	-0.52	-0.69	-0.37	0.42	-0.55	
ϵ_{111}	-0.03	1.00	0.01	-0.01	-0.03	-0.02	-0.27	-0.16	-0.18	-0.22	-0.10	-0.02	-0.06	-0.16	-0.13	-0.28	-0.13	-0.19	-0.01	-0.52	-0.41	0.47	-0.58	
ϵ_{200}	-0.04	0.01	1.00	-0.01	-0.01	-0.05	-0.12	-0.58	-0.26	0.13	0.59	0.01	0.02	0.52	-0.13	-0.15	-0.07	-0.07	-0.10	-0.16	-0.10	0.11	-0.14	
ϵ_{220}	0.00	-0.01	0.00	1.00	0.00	0.00	0.01	0.14	0.08	-0.13	0.04	0.49	0.00	0.24	0.01	0.06	0.25	0.00	0.00	0.00	0.04	-0.00	0.02	
ϵ_{311}	-0.03	-0.02	-0.03	0.00	1.00	0.00	-0.05	-0.09	-0.06	-0.03	0.01	-0.00	0.88	-0.00	0.01	0.02	-0.00	0.08	0.08	-0.00	-0.00	-0.00	0.01	
ρ	-0.73	-0.27	-0.12	0.01	-0.05	0.01	1.00	0.77	0.77	0.20	0.52	0.05	0.09	0.15	0.28	0.63	0.14	0.10	0.10	0.20	0.36	-0.41	0.52	
α	-0.82	-0.16	-0.58	0.08	-0.09	0.06	0.77	1.00	0.92	0.02	0.19	0.19	-0.08	-0.14	0.45	0.60	0.12	0.14	0.14	0.40	0.69	0.39	-0.44	
β	-0.90	-0.18	-0.26	0.08	-0.06	0.08	0.86	0.92	1.00	0.05	0.48	0.18	0.06	-0.05	0.49	0.66	0.12	0.15	0.15	0.46	0.76	0.41	0.62	
MS	0.27	-0.22	0.13	-0.13	-0.03	-0.20	0.40	0.02	0.05	1.00	-0.08	0.23	0.14	0.39	-0.34	-0.18	-0.19	-0.17	-0.20	-0.37	0.02	0.02	-0.28	0.03
ϵ_{111}	-0.59	-0.10	0.59	0.04	0.01	0.00	0.52	0.19	0.48	1.00	-0.07	-0.07	-0.04	-0.15	0.38	0.48	0.17	0.18	0.36	0.46	0.25	-0.25	0.38	
ϵ_{200}	0.07	-0.02	0.01	0.49	-0.00	-0.00	0.05	0.19	0.18	-0.07	1.00	0.00	0.00	0.34	-0.05	-0.08	-0.39	-0.01	-0.01	0.02	-0.02	0.02	-0.01	
ϵ_{220}	0.08	-0.06	0.02	0.00	0.88	-0.00	-0.08	-0.06	-0.06	0.14	0.00	1.00	0.00	0.28	-0.08	-0.06	0.00	-0.25	-0.00	-0.00	-0.00	-0.01	0.01	
ϵ_{311}	0.25	-0.16	0.02	-0.00	-0.00	0.64	0.09	-0.07	-0.05	0.39	-0.15	0.00	1.00	0.63	-0.33	-0.15	0.00	0.01	0.01	-0.34	-0.02	0.03	-0.01	
ϵ_{KG}	0.11	-0.16	0.52	0.24	0.25	0.45	0.15	-0.14	0.04	0.31	0.40	0.34	1.00	-0.24	0.48	0.48	0.06	-0.11	-0.03	0.02	0.23	0.16	0.05	
T_D	-0.58	-0.13	-0.13	0.01	0.01	0.07	0.28	0.45	0.49	-0.34	0.38	-0.05	-0.08	-0.17	1.00	0.48	0.48	0.05	0.32	0.57	0.72	0.33	0.64	
I_{111}	-0.69	-0.28	-0.15	0.06	0.02	0.05	0.63	0.60	0.66	-0.34	0.48	-0.08	-0.15	-0.06	0.48	1.00	0.48	0.22	0.24	0.40	0.60	0.33	0.47	
i_{200}	-0.25	-0.13	-0.07	0.25	0.00	-0.00	0.14	0.12	0.12	-0.19	0.17	-0.39	0.00	-0.11	0.05	0.22	1.00	0.00	0.00	0.28	0.02	0.16	0.21	
i_{220}	-0.23	-0.19	-0.07	0.00	0.08	0.00	0.10	0.14	0.15	-0.20	-0.01	-0.25	0.00	-0.03	0.32	0.24	1.00	0.00	0.00	0.23	0.16	-0.21	0.24	
i_{311}	-0.52	-0.01	-0.10	0.00	-0.00	0.20	0.20	0.40	0.46	-0.37	0.36	-0.02	-0.00	-0.17	0.88	0.40	0.40	-0.01	0.02	1.00	0.44	0.55	0.48	
I_{TDS}	-0.69	-0.41	-0.10	0.04	0.01	0.03	0.36	0.39	0.41	0.02	0.46	0.02	-0.01	0.08	0.57	0.60	0.28	0.23	0.23	0.44	1.00	0.71	0.95	
p_1	-0.37	-0.41	-0.10	-0.00	-0.00	0.01	0.36	0.39	0.41	0.02	0.25	-0.02	-0.01	-0.05	0.72	0.33	0.33	0.16	0.16	0.44	1.00	-0.79	0.86	
p_2	-0.42	0.47	0.11	-0.00	-0.00	-0.02	-0.41	-0.44	-0.48	-0.02	-0.28	0.02	0.00	0.03	-0.72	-0.37	-0.07	-0.21	-0.21	-0.55	-0.79	-0.99	1.00	
$\Delta 2\theta$	-0.55	-0.58	-0.14	0.02	0.01	0.03	0.52	0.57	0.62	0.03	0.38	-0.01	0.01	-0.01	0.64	0.47	0.21	0.24	0.24	0.48	0.95	0.86	-0.92	1.00

3.10 Ableitung von Spannungs- und Dehnungstensor

In diesem Abschnitt soll dargelegt werden, wie aus den Gitterdehnungen die Spannungs- und Dehnungstensoren abgeleitet werden können. Zunächst sei hier aber daran erinnert, dass die Gitterdehnungsparameter $\varepsilon_{hkl,WPPM}$ aus der WPPM-Anpassung noch nicht den Beitrag der asymmetrischen Dehnungsverteilung infolge der Belastung beinhalten. Daher muss zunächst die mittlere Dehnung $\langle\varepsilon_{load}\rangle$ durch diesen Effekt aus dem Modell bestimmt und zu den Gitterdehnungen aus der Anpassung addiert werden $\varepsilon_{hkl} = \varepsilon_{hkl,WPPM} + \langle\varepsilon_{load}\rangle$ (siehe Datenträger: extract2meanstrain.m). Alle anderen Effekte in der WPPM-Anpassung erzeugen keinen Beitrag zur mittleren Dehnung und müssen hier nicht mehr betrachtet werden. Die so korrigierten Werte entsprechen den tatsächlichen mittleren Gitterdehnungen, wie sie in Abb. 3.52 gezeigt sind, und dienen als Grundlage für die weitere Analyse.

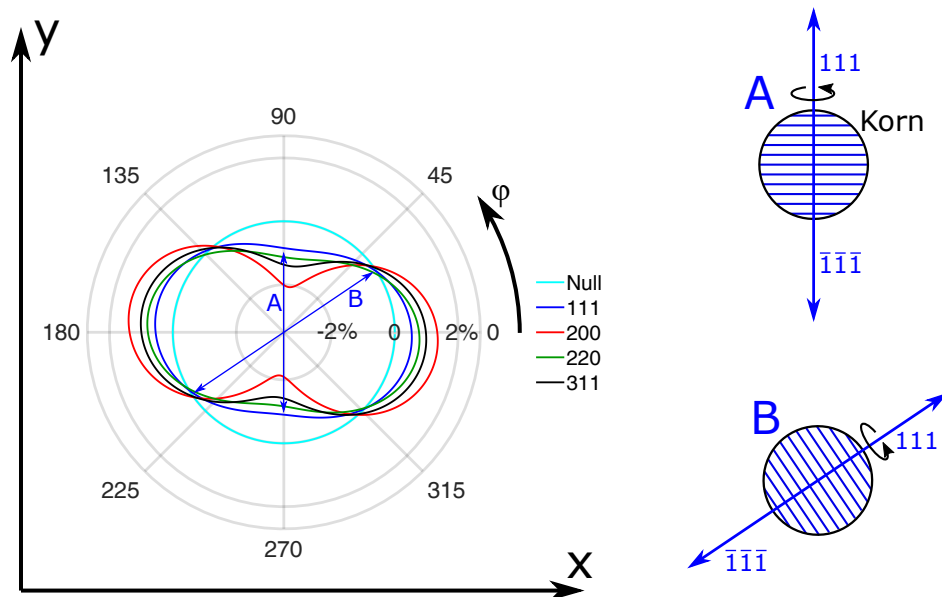


Abbildung 3.52: Polardarstellung der Gitterdehnungen zu verschiedenen hkl -Peaks. Die Lage der streuenden Ebenen in verschiedenen Orientierungen ist rechts dargestellt, wobei die Rotationsinvarianz um die Streurichtung dieser Körner durch den schwarzen Pfeil gekennzeichnet ist.

Die Gitterdehnungen ε_{hkl} in einem Polarwinkelsegment in der x-y-Ebene aus der Röntgenbeugung sind keine einfach zu interpretierenden Größen. Es handelt sich dabei um die mittlere Dehnung aller Kristallite im Polykristall in hkl -Richtung, bei denen die hkl -Richtung gerade parallel zum Streuvektor liegt. Das entspricht der mittleren 1d Projektion der Dehnungstensoren dieser Untergruppe von Körnern (siehe Kapitel 2.2, S. 32). Eine Untergruppe wird dadurch definiert, dass alle Körner darin eine hkl -Richtung gemeinsam haben, die räumlich gleich orientiert ist und einen Reflex auf dem Detektor erzeugt. Das bedeutet aber auch,

dass die Dehnungsinformationen zum gleichen hkl -Reflex in einem anderen Polarwinkelsegment von einer anderen Untergruppe von Körnern stammt²⁶. Die durchgezogenen Linien in Abb. 3.52 dürfen also keineswegs als kontinuierliche Dehnungsinformation der selben Menge von Körnern aufgefasst werden; sie repräsentieren keine Tensoren/Dehnungen im Sinne der Projektion aus Abschnitt 2.2. Um die tatsächlichen mittleren Dehnungen zu erhalten, wird im Folgenden aus dieser fragmentierten Dehnungsinformation eine Rekonstruktion dreidimensionaler Dehnungsinformationen vorgenommen.

Dazu kann man sich der Zusammenhänge der Dehnungsinformationen über alle hkl -Reflexe und Polarwinkel φ hinweg bedienen. Denn aufgrund der kristallinen Struktur der Körner gibt es nur bestimmte zulässige Polarwinkel, in denen korrelierte Bragg-Reflexe – und damit Dehnungswerte – der selben Untergruppe von Körnern existieren können. Da die Streuvektoren aber alle fast in der x-y-Ebene liegen (Abweichung $< 4^\circ$), ist diese Information auf zwei Dimensionen beschränkt. Daher muss zusätzliches Wissen über die Probengeometrie in die Analyse einfließen.

Die aus der Probengeometrie abgeleitete Annahme ist die, dass zwei Richtungen des Hauptdehnungsraumes in der beobachtbaren x-y-Ebene liegen. Die SCS-Geometrie ist symmetrisch zur x-y-Ebene durch die Mitte der Probe, sowie symmetrisch zur z-Achse durch den Stegmittelpunkt²⁷. In Anlehnung an das Neumann'sche Prinzip [2] ist es daher naheliegend, dass die Hauptdehnungs- und Spannungsräume entsprechend in der x-y-Ebene und in z-Richtung orientiert sind. Außerdem kann man mechanisch argumentieren, dass die z-Richtung nicht von außen mit Spannung beaufschlagt werden kann. Übrig bleibt damit nur der Einspannungseffekt des Steges von den Probenteilen unter- und oberhalb davon; allerdings ist auch dieser Effekte in der z-Richtung am geringsten. Es ist also davon auszugehen, dass die Geometrie der Probe im Spannungs- und Dehnungstensor widergespiegelt wird.

Daraus ergibt sich, dass der Verlauf der eindimensionalen Projektionen von Dehnungstensoren in dieser Ebene mit dem Polarwinkel φ einen Verlauf der Form

$$\varepsilon(\varphi) = \varepsilon_I \cos^2(\varphi) + \varepsilon_{II} \sin^2(\varphi) + (\varepsilon_I - \varepsilon_{II}) \cos(\varphi) \sin(\varphi) \quad (3.49)$$

haben müssen, wobei hier ε_I und ε_{II} die Hauptdehnungen in der x-y-Ebene sind²⁸.

Die Beschreibung in Gl. (3.49) misst den Polarwinkel allerdings im Hauptdehnungsraum, der beliebig zum Laborkoordinatensystem um die z-Achse²⁹ gedreht sein kann. Diese Drehung des Hauptdehnungsraums gegenüber dem Laborsystem wird durch den Winkel ϕ abgebildet, sodass in Gl. (3.49) aus Sicht des Laborsystems φ durch $\varphi + \phi$ ersetzt werden muss.

²⁶Die Untergruppen sind verschieden, aber nicht notwendigerweise disjunkt.

²⁷Die Symmetrie zur z-Achse folgt aus der fundamentalen Punktsymmetrie zum Mittelpunkt des Steges und der Ebenensymmetrie zur x-y-Ebene.

²⁸Der Zusammenhang folgt direkt aus Gl. (2.57) (S. 32) mit $\alpha = \beta = 0$ und $\varphi = \gamma$. Die Hauptdehnungen ε_I und ε_{II} liegen dann in der x_2 - und x_3 -Richtung.

²⁹Die z-Achse ist in beiden Koordinatensystemen identisch.

Alle Körner der selben Gruppe haben den Freiheitsgrad einer Rotation des Gitters um die gemeinsame (primäre) hkl -Achse. Da die Orientierungen der Körner gleichverteilt sind, kann man sich im Gedankenexperiment in Bezug auf die Streuung vorstellen, dass jede Untergruppe von Körnern mit gemeinsamer hkl -Achse durch ein einzelnes Korn repräsentiert wird, das um die hkl -Achse rotiert. Dadurch werden alle weiteren $h'k'l'$ -Richtungen, die prinzipiell die Streubedingung erfüllen können, bei passender Drehung auch gemeinsam mit hkl in Streubedingung sein, also gleichzeitig einen $\approx 90^\circ$ Winkel zum Strahl einschließen. Die Drehachse wird dabei automatisch zur Symmetrieachse, welche die grundsätzlich vorhandene Punktsymmetrie (Vorzeichenwechsel bei $h'k'l'$) ergänzt. Jeder korrelierte $h'k'l'$ -Reflex ist dadurch immer an vier verschiedenen Positionen im Detektorbild enthalten. Der eingeschlossene Winkel zwischen hkl und $h'k'l'$ gibt die Lage dieser korrelierten Reflexe als Polarwinkeldifferenz ($\pm\Delta\varphi$) relativ zu $\pm hkl$ an. In Tabelle 3.8 sind alle Winkelbeziehungen für verschiedene hkl und $h'k'l'$ -Kombinationen gelistet, inklusive ihrer Häufigkeit, also der Anzahl der Erzeugung eines korrelierten $h'k'l'$ Reflexes durch Drehung um die primäre hkl -Achse. Die Beziehungen sind außerdem in Abb. 3.53 graphisch dargestellt.

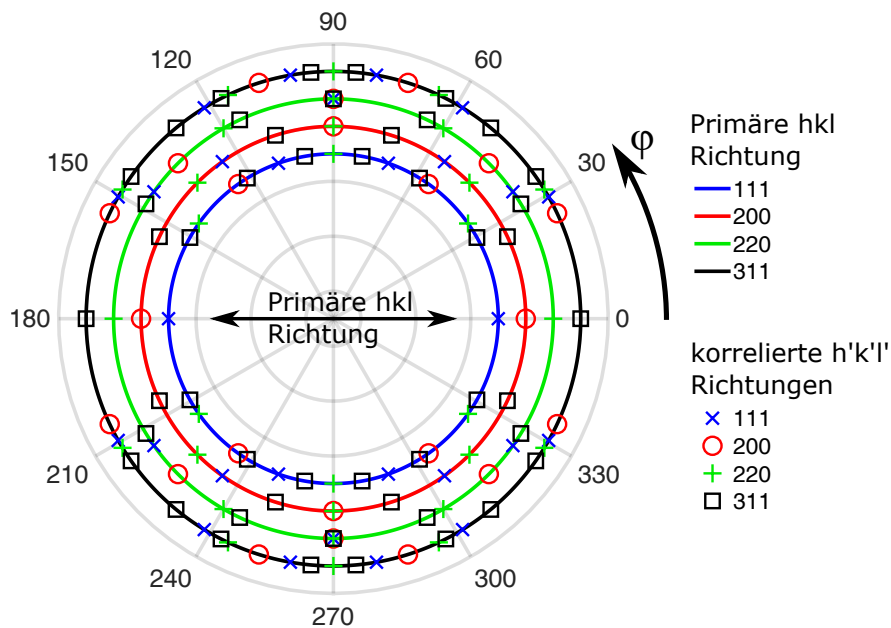


Abbildung 3.53: Richtungsbeziehungen zwischen primären hkl -Richtungen und gleichzeitig streuenden, sekundären $h'k'l'$ -Richtungen. Auf dem blauen Kreis sind z.B. alle Orientierungen markiert, in denen für die Körner Röntgenreflexe auftauchen können, deren 111-Richtung entlang der primären Richtung liegen. Die Ebenen, die diese sekundären Reflexe erzeugen, werden hier als korrelierte $h'k'l'$ bezeichnet. Details siehe Text oder Tabelle 3.8.

Tabelle 3.8: Winkel zwischen primären hkl -Richtungen und gleichzeitig streuenden, sekundären $h'k'l'$ -Richtungen. Die $h'k'l'$ umfassen alle Permutationen inklusive Vorzeichenwechsel.

primäre Richtung hkl	sekundäre Richtung $h'k'l'$	Winkel $\sphericalangle(hkl, h'k'l')$	Häufigkeit	
111	111	70.529°	3	
		109.471°	3	
	200	54.736°	3	
		125.264°	2	
		220	35.264°	3
	311	311	90.000°	6
			144.736°	3
			29.496°	3
		311	58.518°	6
			79.975°	3
			100.025°	3
	200	200	121.482°	6
			150.504°	3
			200	90.000°
220		109.471°	3	
		45.000°	4	
		90.000°	4	
311		311	135.000°	4
			25.239°	4
		311	72.452°	8
			107.548°	8
220	220	154.761°	4	
		60.000°	4	
		90.000°	2	
	311	311	120.000°	4
			31.482°	4
		311	64.761°	6
			90.000°	4
	311	311	115.239°	6
			148.518°	4
		311	311	35.097°
50.479°				3
62.964°	2			
84.784°	4			
95.216°	4			
117.036°	2			
129.521°	3			
144.903°	2			

Um den mittleren, ebenen Dehnungszustand einer Untergruppe von Körnern in der x-y-Ebene zu rekonstruieren, nutzt man nun diese Korrelation von Reflexen in verschiedenen Richtungen von Körnern derselben Untergruppe aus. Zunächst interpoliert man die Dehnungswerte $\varepsilon(\varphi)_{hkl}$ in φ -Richtung mit einer Fourier-Reihe bis zum vierten Glied:

$$\varepsilon(\varphi) = c_0 + \sum_{i=1}^4 c_{i,1} \cos(i \varphi c_1) + c_{i,2} \sin(i \varphi c_1) \quad (3.50)$$

Die mit c bezeichneten Größen sind die Fitparameter der Fourier-Reihe. Dadurch hat man zu jedem Winkel φ einen Wert für die Dehnung. Da $\varepsilon(\varphi)_{hkl}$ stetig ist und die Stützstellen der Interpolation nur jeweils 4° auseinander liegen, sollte dieser Schritt das Ergebnis im weiteren Verlauf nicht signifikant beeinflussen.

Diese Interpolation erlaubt es nun, für eine Untergruppe von Körnern mit beliebiger Orientierung in φ einen Fit gemäß Gl. (3.49) (S. 220) durch die korrelierten Gitterdehnungswerte durchzuführen, was in Form der Parameter ε_I , ε_{II} und ϕ die Einträge des Dehnungstensors dieser Körner in der x-y-Ebene liefert (siehe Abb. 3.54). Dabei muss im Fit die relative Gewichtung verschiedener Beiträge berücksichtigt werden, die der relativen Häufigkeit der einzelnen Winkelbeziehungen (d.h. Stützstellen des Fits) entspricht. Die Tensorkomponenten im Laborkoordinatensystem erhält man, indem man den Tensor im Hauptdehnungsraum um den Winkel $-\phi$ um die z-Achse zurückdreht. In z-Richtung liegen aus der Röntgenmessung keine Informationen vor und eine direkte Abschätzung der Dehnungskomponenten ist nicht möglich.

Man kann allerdings eine gute Abschätzung für die Spannungskomponente in z-Richtung machen, denn von außen wird in dieser Richtung keine Kraft ausgeübt. Der freien Querdehnung wirkt nur die Einspannung des Steges durch das umgebende Material entgegen. Die dadurch erzeugten Druck- oder Rutschkegel in dieser Richtung bilden dann einen Bereich, in dem die Querdehnung stark eingeschränkt ist [269], wohingegen sich das Material außerhalb des Rutschkegels quasi spannungsfrei in die z-Richtung dehnen kann. Nimmt man einen 45° -Winkel für den Rutschkegel an, dann liegen vom durchstrahlten Volumen $\approx 5\%$ im Rutschkegel³⁰. Für die Abschätzung wird nun angenommen, dass dieser Teil des Volumens gar keine Querdehnung erfährt, während der Teil außerhalb des Rutschkegels in der z-Richtung frei querdehnen kann.

³⁰Das Volumen im Rutschkegel variiert mit den Abmessungen des Steges, dem Stegwinkel und der exakten Position des Röntgenstrahls. Die Anteile liegen aber größtenteils im Bereich 0% – 5%, bei den 0° -Proben auch geringfügig darüber, und können im Rahmen dieser Abschätzung ignoriert werden.

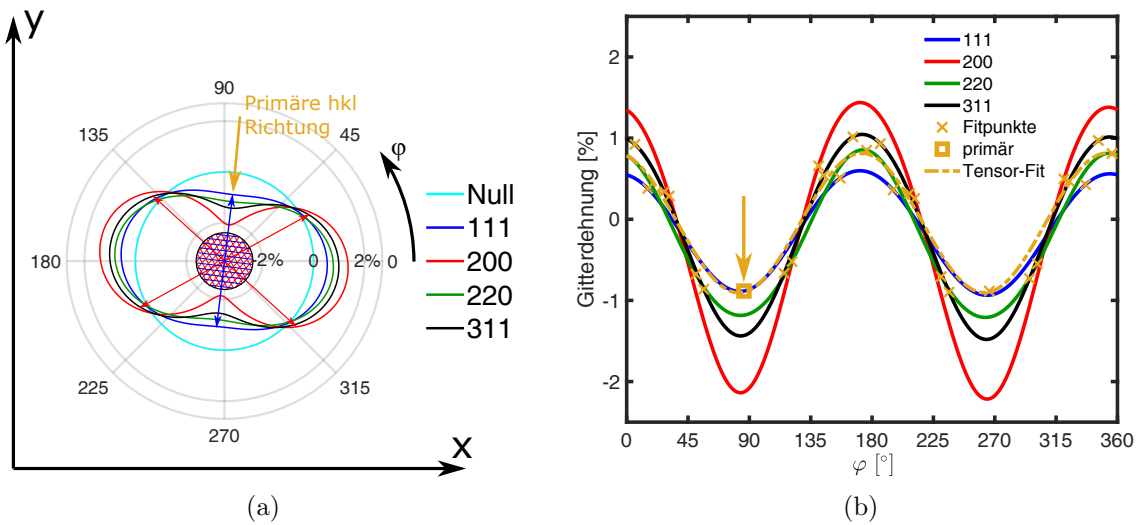


Abbildung 3.54: a) Polardarstellung der Gitterdehnungen und Markierung der primären hkl -Richtung. Zusätzlich ist hier, als Beispiel für die Beziehung zwischen gleichzeitig streuenden Ebenen, ein Korn in der Mitte eingezeichnet, dessen 111-Richtung in der primären Richtung liegt. Die gleichzeitig die Streubedingung erfüllenden 200-Ebenen sind ebenfalls dargestellt. Die farbigen Pfeile weisen auf die zugehörigen Dehnungsinformationen in der Polardarstellung. b) Darstellung der Gitterdehnungen der primären 111-Richtung und den sich daraus ergebenden Stützstellen für die Anpassung zur Bestimmung des ebenen Dehnungstensors.

Auf dieser Grundlage berechnet man für das frei querdehnende kristalline Volumen den ebenen Spannungstensor aus dem Dehnungstensor; die Spannung in z -Richtung ist hier null. Da die z -Richtung außerdem eine Hauptspannungsrichtung ist, verschwinden auch die Scherkomponenten in diese Richtung. Zur Berechnung nutzt man den mittleren Elastizitätstensor $\overset{\equiv}{\bar{C}}_{hkl} = \langle \overset{\equiv}{C}(\chi_{hkl}) \rangle_{\chi_{hkl}}$, der über alle Rotationen $\chi \in [0^\circ, 360^\circ)$ um die hkl -Achse gemittelt wird (siehe Abb 3.55). Durch die Mittelung des Elastizitätstensors über diese Drehungen ist der resultierende Tensor in allen Belangen rotationssymmetrisch um die hkl -Richtung. Die Einträge der gemittelten Tensoren sind für Palladium in Anhang A.2 (S. 393) angegeben.

Den vollständigen Spannungstensor des frei querdehnenden kristallinen Volumens nutzt man dann, um mit einem analog bestimmten, mittleren Nachgiebigkeitstensor $\overset{\equiv}{\bar{S}}_{hkl} = \langle \overset{\equiv}{S}(\chi_{hkl}) \rangle_{\chi_{hkl}}$ aus dem Spannungstensor den dreidimensionalen Dehnungstensor der Körner zu berechnen. Abschließend muss dessen Dehnungskomponente in z -Richtung mit dem Faktor $(1 - 0.05) = 0.95$ multipliziert werden, um den Einfluss des nicht querdehnenden Volumens zu berücksichtigen und so den Dehnungstensor des gesamten durchstrahlten Volumens zu erhalten. Den Spannungstensor des gesamten Volumens erhält man aus diesem Dehnungstensor wieder mit $\overset{\equiv}{\bar{C}}_{hkl}$. Damit hat man für die Untergruppe mit gemeinsamer hkl -Achse eine gute Abschätzung für den vollständigen Spannungs- und Dehnungszustand der kristallinen Phase im Material.

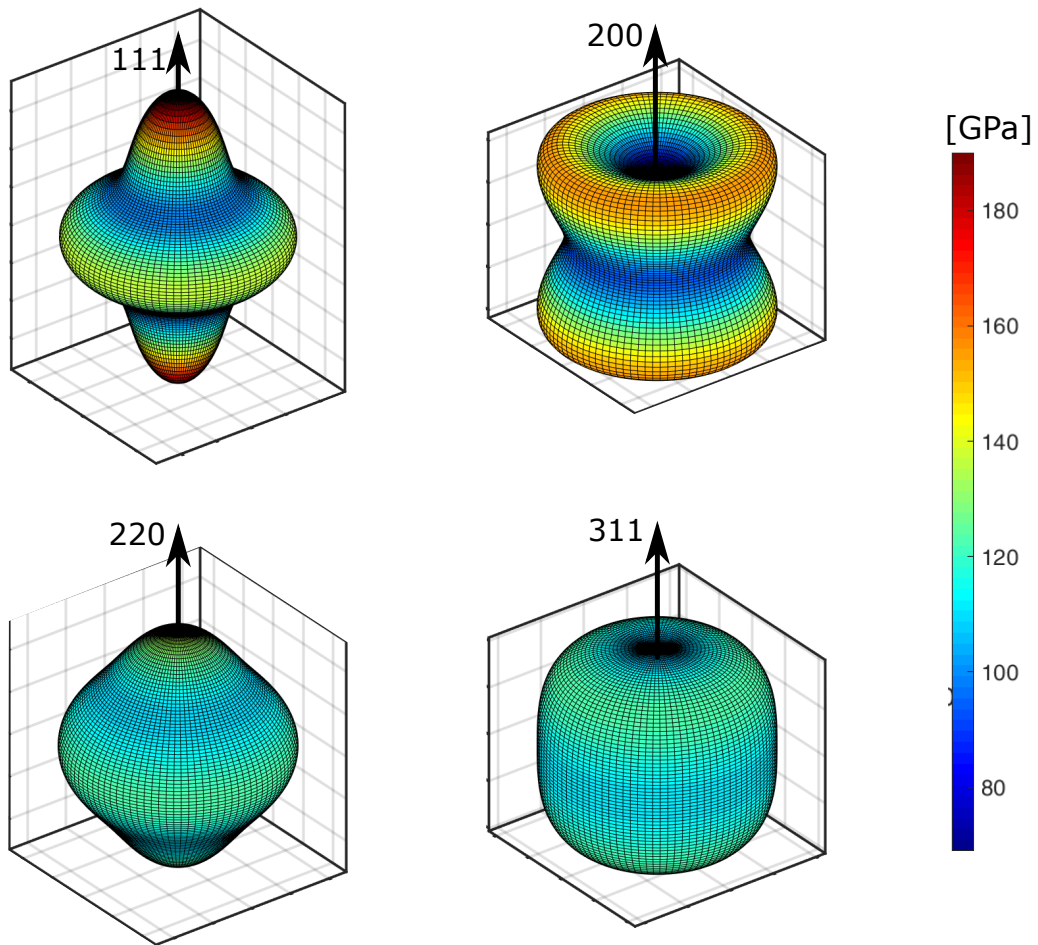


Abbildung 3.55: Darstellung des richtungsabhängigen E-Moduls der um hkl gemittelten Elastizitätstensoren.

Die so erzeugten Spannungs- und Dehnungstensoren haben durch diese Konstruktion immer eine Hauptspannungs-/Hauptdehnungs-Richtung in z -Richtung, sodass es für die vollständige Beschreibung der Tensoren ausreicht, wenn man den ebenen Spannungs- oder Dehnungszustand in der x - y -Ebene, sowie die einzelne Spannungs- oder Dehnungskomponente in z -Richtung angibt. Die graphische Darstellung beschränkt sich daher im Folgenden auf den übersichtlicheren, zweidimensionalen ebenen Zustand in der x - y -Ebene (Beispiel siehe Abb. 3.56).

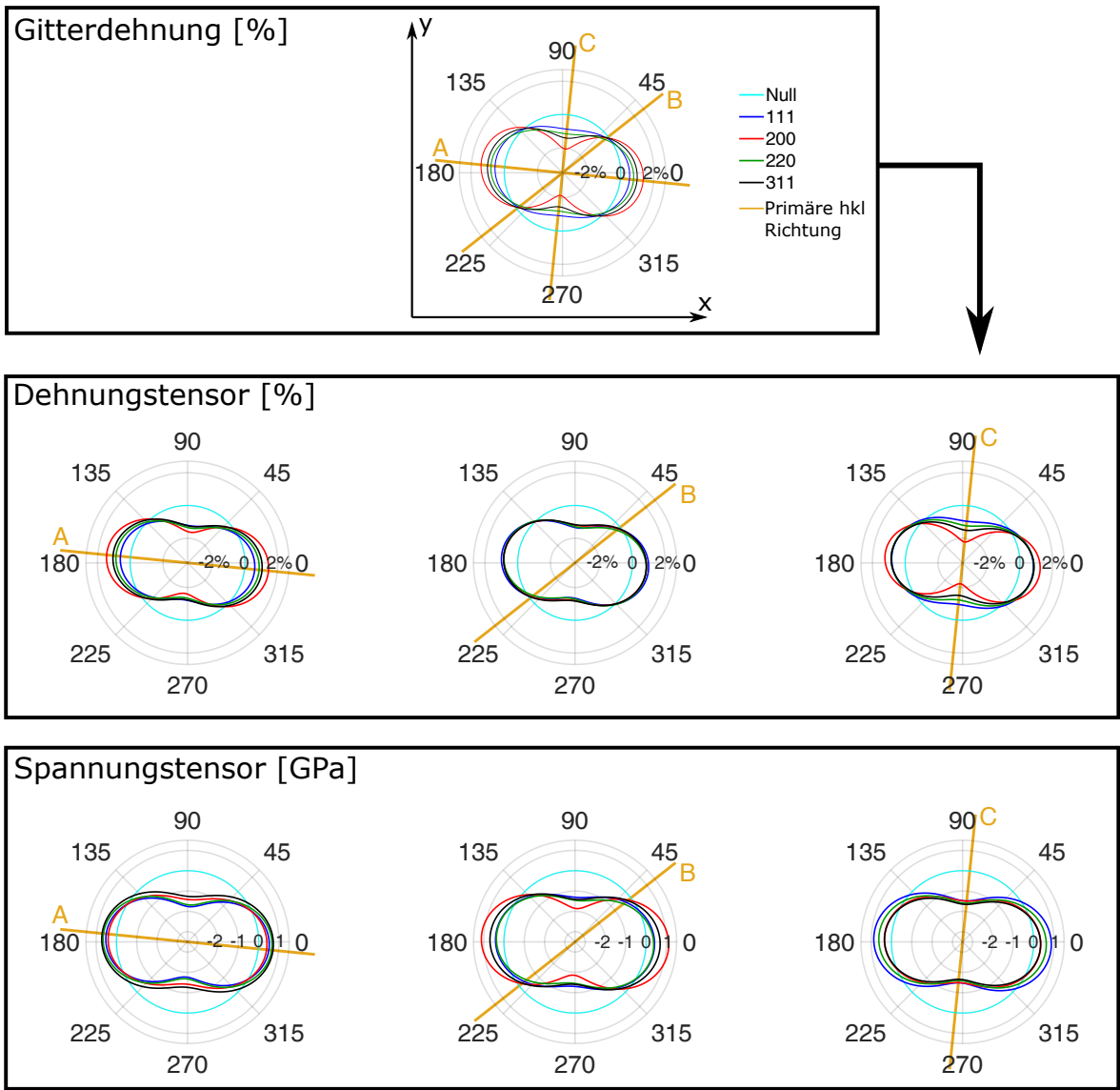


Abbildung 3.56: Darstellung der eindimensionalen Gitterdehnung (Rohdaten) und einiger daraus abgeleitete Dehnungs- und Spannungstensoren für verschiedene Orientierungen der primären *hkl*-Richtungen.

3.11 Analyse komplexer Größen

Die in der WPPM-Anpassung bestimmten Parameter geben alle Auskunft über physikalische Eigenschaften, die entlang des Streuvektors zu messbaren Beeinflussungen des Streubildes führen. In einigen Fällen ist die Richtung des Streuvektors identisch zur relevanten Richtung in Bezug auf die gemessene Größe, wie etwa der Korngröße (bzw. die Korngrößenverteilung), denn die Korngröße bezieht sich streng genommen nur auf die Ausdehnung der Körner in Richtung des Streuvektors. Gleiches gilt für Gitterdehnungen, die Skalierungsfaktoren ϵ_{hkl} , relative Intensitätsänderungen i_{hkl} , Gesamtintensität, Debye-Temperatur oder den Anteil der Mikroverzerrung durch Schwankungen homogener Dehnungen zwischen verschiedenen Körnern (MS). Die Interpretation dieser Größen in Bezug auf ihre Richtung/räumliche Orientierung ist also insofern einfach, dass sie immer entlang der Streuvektorrichtung erfolgt. Trägt man die Parameter aus der Anpassung in Polardarstellung auf, wie z.B. bereits für die Gitterdehnungen geschehen (siehe Abb. 3.52, S. 219), erhält man direkt eine anschauliche Darstellung in der die Effektstärke und Effektrichtung einfach ablesbar sind.

Für Stapelfehler, Zwillingsgrenzen und Versetzungen gestaltet sich die Interpretation schwieriger, da hier die Wirkung auf das Streubild und die Lage bzw. charakteristische Richtungen der Gitterdefekte nicht oder nicht ausschließlich in Richtung des Streuvektors liegen. Zunächst wird hier die Interpretation der Versetzungsdichte ρ behandelt.

3.11.1 Analyse der Versetzungsdichten

Für die Interpretation der Versetzungsdichte, insbesondere in Bezug auf ihre Rolle als Plastizitätsmechanismus, ist die Information von Interesse, wie sich die Versetzungsdichte auf Gleitebenen und Gleitrichtungen (d.h. Burgers-Vektorrichtungen) verteilt. Die Stärke der Auswirkung einer Versetzung eines bestimmten Gleitsystems auf das Streubild wird durch den Versetzungskontrastfaktor beschrieben (siehe Tabelle 2.5, S. 103) und zeigt, dass fast jedes Gleitsystem unterschiedliche Einflüsse auf die Streuung in verschiedene Richtungen hat. Die grundlegende Annahme für die Modellierung ist, dass alle Gleitsysteme gleichmäßig mit Versetzungen beider Typen (Stufe und Schraube) belegt sind. Tatsächlich liefert die WPPM-Anpassung, insbesondere unter hoher Belastung, deutlich anisotrope Werte für ρ , was immer dann im Widerspruch zur Annahme steht, wenn in verschiedenen Richtungen unterschiedliche Werte für ρ bestimmt werden, die gemeinsame Beiträge von identischen Gleitsystemen besitzen. Die Besetzung der verschiedenen Gleitsysteme mit Versetzungen kann in diesen Fällen also eigentlich nicht gleich sein. Allerdings ist es möglich, die wahrscheinlichste Verteilung der Versetzungen zu rekonstruieren, die im Einklang mit den extrahierten Versetzungsdichten unter der Modellannahme ist. Dafür müssen die Versetzungsdichten in allen beobachtbaren Richtungen (also in allen Winkelsegmenten φ) gleichzeitig betrachtet werden.

Die Aussage eines einzelnen Wertes für die Versetzungsdichte in einem Winkelsegment im Modell wird zunächst wieder dekonstruiert. Gemäß Modell ist die Versetzungsdichte in allen

12 Gleitsystemen identisch zu ρ für alle beobachteten hkl Reflexe, also 111, 200, 220 und 311. Die möglichen Winkel, welche die Burgers-Vektoren der Versetzungen in den Gleitsystemen mit dem Streuvektor einschließen können, sind in Tabelle 2.6 (S. 104) gelistet; aufgrund der Symmetrie sind nur wenige Winkel möglich. Allerdings kann die Orientierung der Burgers-Vektoren nicht weiter eingeschränkt werden, weshalb eine Drehung um den Streuvektor als Freiheitsgrad unbestimmt bleibt. Die Richtung des Burgers-Vektor liegt also auf einem Kegel mit dem Winkel zwischen Streuvektor und Burgers-Vektor als halbem Öffnungswinkel (siehe Abb. 3.57). Die Besetzungsdichte dieser Kegel mit Versetzungen wird in der Auswertung entlang des Streuvektors zu ρ bestimmt, wobei das Gewicht der Beiträge einzelner Kegel den entsprechenden mittleren Versetzungskontrastfaktoren $\langle C \rangle$ aus Tabelle 2.6 entspricht.

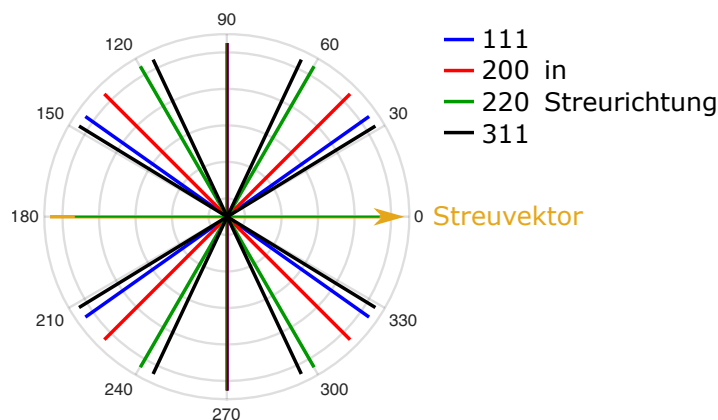


Abbildung 3.57: Illustration der Kegel, auf denen sich der Burgers-Vektor befinden kann, wenn die hkl -Richtung in Richtung des Streuvektors liegt. Hier sind nur Schnitte der Kegel in einer Ebene dargestellt.

Für die Analyse wird dieses Schema umgedreht. Die gesuchte, wahrscheinlichste Verteilung der Versetzungen ergibt sich nun aus der Mittelung aller Versetzungsdichten in Richtung der Kegel, wobei die Versetzungskontrastfaktoren der entsprechenden Kegel wieder als Gewichtung verwendet werden. Mehrfach vorhandene Winkel bilden den gleichen Kegel, sodass ihre Gewichte summiert werden. Dabei muss beachtet werden, dass nicht jeder Punkt (bzw. jede Orientierung) von allen Kegeln erreicht wird, sodass die Gewichtungsfaktoren entsprechend für jeden Punkt angepasst werden müssen. Für Punkte, die mit der x-y-Ebene einen Winkel $> 65^\circ$ einschließen, sind z.B. nur noch die 90° Beiträge relevant. Die Winkel und Gewichtungen sind in Tabelle 3.9 zusammengefasst, wobei dort die Gewichte für den Fall gerechnet sind, dass alle Kegel beitragen; das ist für alle Punkte erfüllt, die mit der x-y-Ebene einen Winkel kleiner als 31.4822° einschließen. Für alle anderen Punkte lassen sich die Gewichtungen aus diesen Angaben ableiten.

Durch dieses Vorgehen werden entlang aller möglichen Orientierungen im Raum Versetzungsdichten bestimmt, deren Orientierung der Orientierung der Burgers-Vektoren und damit der Verschiebungsrichtung entspricht. Das Ergebnis dieser Rechnung kann als Farbkodierung auf einer Kugeloberfläche oder, übersichtlicher, in einer stereographischen Projektion dargestellt

Tabelle 3.9: Winkel zwischen Burgers-Vektor \vec{b} und Streurichtung hkl , sowie deren Gewichtung in der Berechnung zur Versetzungsdichte von Versetzungen mit bestimmten Burgers-Vektororientierungen.

Streuvektor in hkl	$\angle(\vec{b}, hkl)$	Gewichtung
111	35.2644°	0.1214
	90.0000°	0.0449
200	45.0000°	0.3708
	90.0000°	0.0449
220	0.0000°	0.0473
	60.0000°	0.1533
	90.0000°	0.0449
311	31.4822°	0.1472
	64.7606°	0.1150
	90.0000°	0.0449

werden (siehe Abb. 3.58). Durch die Art der Rechnung sind die Versetzungsdichten zur x-y-Ebene spiegelsymmetrisch, sodass die Darstellung eines Halbraumes/Halbkugel ausreichend ist. Da die Probe die gleiche Symmetrie aufweist, sollte das mit der Realität übereinstimmen. Die so erhaltenen Versetzungsdichten haben den Charakter einer Wahrscheinlichkeitsverteilung, indem sie lediglich das mögliche Vorhandensein von Versetzungen beschreiben. Für eine eindeutige Bestimmung, ob tatsächlich Versetzungen in einem bestimmten Gleitsystem vorhanden sind, reicht die zugrundeliegende, zweidimensionale Information nicht aus. Außerdem sind in den stereographischen Darstellungen ringförmige Sprünge in der Farbdarstellung bei bestimmten Winkeln relativ zur x-y-Ebene zu erkennen. Diese Ringe entstehen immer an den halben Öffnungswinkeln der Kegel. Unterhalb dieser Winkel tragen die Kegel zu den Mittelwerten der Punkte bei, oberhalb nicht mehr. Die Mittelwerte beruhen also auf einer zur Mitte hin abnehmenden Anzahl an Einzelwerten und werden somit zunehmend schlechter/ungenauer.

Technisch wird die Rechnung etwas anders umgesetzt. Eine Einheitskugelschale im Halbraum über der x-y-Ebene wird, wie üblich, mithilfe von [267] in gleichmäßig verteilte Punkte unterteilt. Für jeden dieser Punkte wird der Winkel, den sie mit allen Streuvektoren (Winkelsegmenten in φ) einschließen, berechnet. Wenn dieser Winkel gleich oder fast gleich ($\pm 2^\circ$) mit einem Winkel aus Tabelle 3.9 ist, wird der zu diesem Winkelsegment gehörende Wert von ρ mit dem Gewicht multipliziert und zur Versetzungsdichte zu diesem Punkt³¹ addiert.

³¹d.h. Versetzungsdichte von Versetzungen, deren Burgers-Vektor in Richtung dieses Punktes orientiert sind.

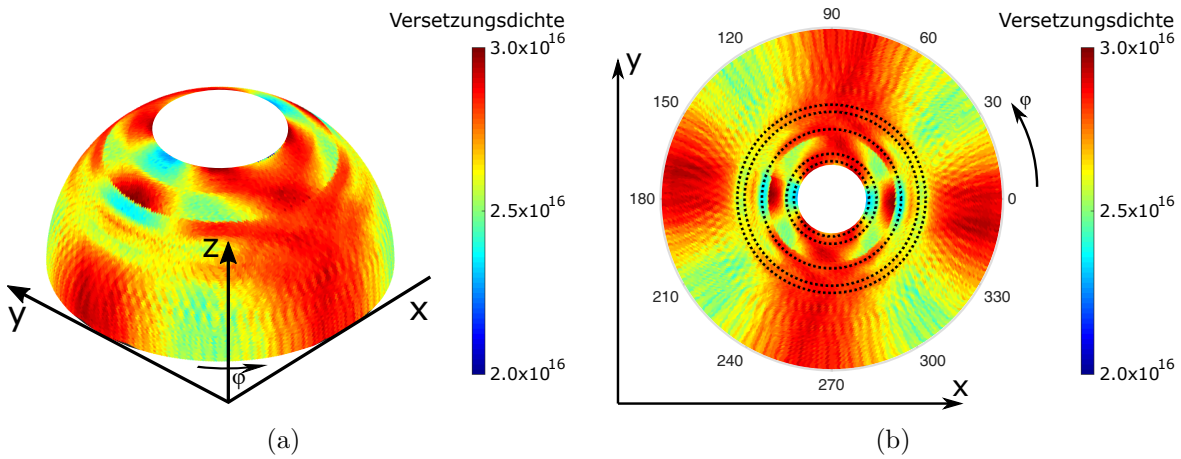


Abbildung 3.58: a) Versetzungsdichte von Versetzungen, deren Burgers-Vektoren entlang bestimmter Richtungen orientiert sind. Die Richtungen werden durch Punkte auf der Halbkugel repräsentiert, die Versetzungsdichte ist farbkodiert. b) Darstellung des gleichen Sachverhalts als zweidimensionale, stereographische Projektion. Die gestrichelten Linien markieren die Winkel aus Tabelle 3.9.

3.11.2 Analyse von Stapelfehlern/Zwillingen

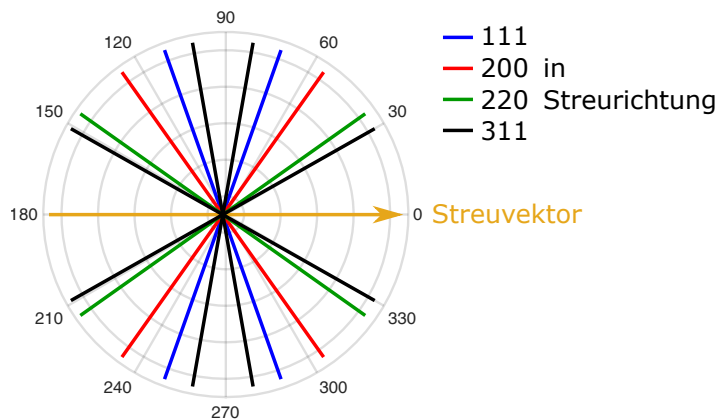


Abbildung 3.59: Illustration der Kegel, auf denen sich die Stapelfehlernormalen befinden können, wenn die hkl -Richtung in Richtung des Streuvektors liegt. Hier sind nur Schnitte der Kegel in einer Ebene dargestellt.

Das Vorgehen ist bei den Stapelfehler- und Zwillingswahrscheinlichkeiten im Prinzip identisch zu dem bei den Versetzungen. Statt der Burgers-Vektoren werden hier die Normalenvektoren \vec{n} auf den Stapelfehler- bzw. Zwillings Ebenen betrachtet. Die möglichen Winkel zwischen diesen und den hkl -Richtungen entlang des Streuvektors sind bereits in Tabelle 2.4 (S. 95) als γ_{hkl} gelistet und die daraus resultierenden Kegel um die Streurichtung in 2d in Abb. 3.59 analog zu Abb. 3.57 (S. 228) dargestellt. Statt der Versetzungskontrastfaktoren wird zur Gewichtung die Größe $\sum |L_0 \cdot \sigma(L_0)| \eta_{hkl}(L_0)$ in der gleichen Art verwendet (siehe Tabelle

2.4, S. 95). Die Ergebnisse können, wie zuvor, in stereographischer Darstellung präsentiert werden. Ein Beispiel dafür ist in Abb. 3.60 für die Stapelfehlerwahrscheinlichkeit α und die Zwillingsgrenzwahrscheinlichkeit β gezeigt.

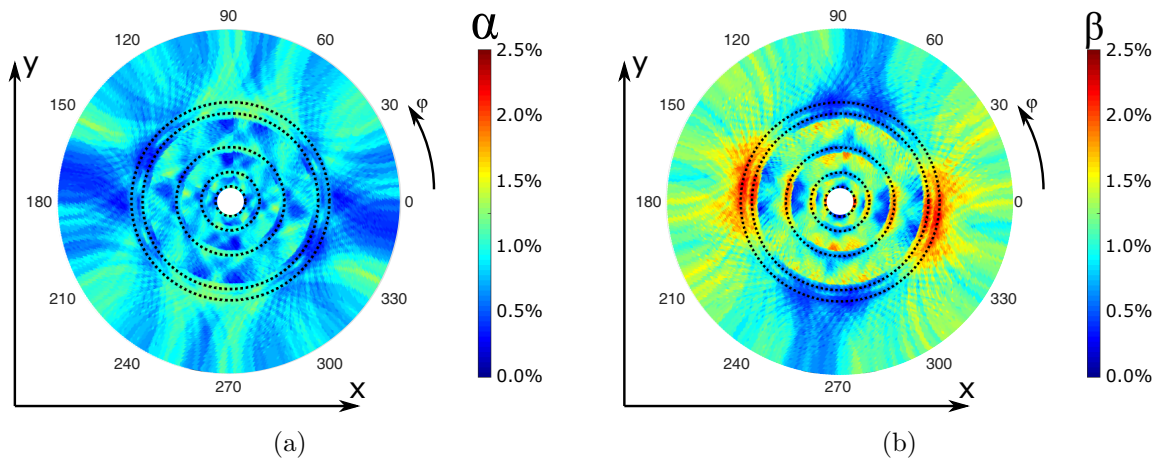


Abbildung 3.60: Stereographische Darstellung der Stapelfehlerwahrscheinlichkeit α (a) und der Zwillingsgrenzwahrscheinlichkeit β (b). Die Farbe eines Punktes repräsentiert den Wert von α bzw. β und seine Position die Orientierung der Normalen auf den Stapelfehler/die Zwillingsgrenze. Die gestrichelten Linien entsprechen den Winkeln aus Tabelle 2.4 (S. 95)

4 Ergebnisse

4.1 Probenübersicht

Im Rahmen der Experimente an der ESRF wurden insgesamt 61 erfolgreiche¹ Verformungen an relaxierten und wie-hergestellten Proben mit unterschiedlichen Stegwinkeln (0° , 25° , 45° und 60°) bei Dehnraten zwischen $1 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ durchgeführt. Durch diese umfassende Variation der experimentellen Parameter wurde die Grundlage für die Untersuchung der Einflüsse von Spannungszustand, Dehnrates und Relaxation auf das Verformungsverhalten nanokristalliner Proben geschaffen.

In diesem Ergebniskapitel werden davon nur die Ergebnisse einer Auswahl von neun Proben dargestellt und diskutiert, die instruktiv für die Wirkung je einer Parametervariation sind. Die Daten aus der Charakterisierung, die geometrischen Abmessungen und die experimentellen Parameter der diskutierten Proben sind in den Tabellen 4.1, 4.2 und 4.3 zusammengefasst. Zusätzlich ist in Abb. 4.1 eine Bemaßungsskizze zur Zuordnung der Größen aus Tabelle 4.2 angegeben. Die vollständige Sammlung dieser Daten zu allen 60 Proben ist in Anhang A.1 (S. 387) zu finden.

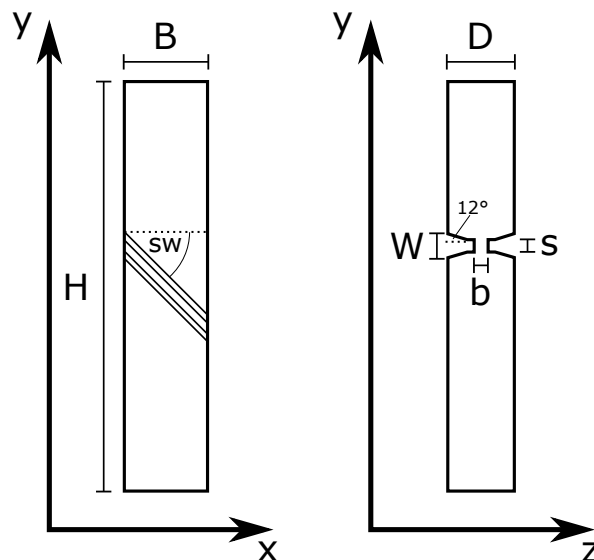


Abbildung 4.1: Bemaßung der geometrischen Merkmale der SCS.

¹Erfolgreich bedeutet hier, dass zu den Verformungen jeweils ein vollständiger Datensatz vorliegt. Insgesamt wurden 74 Experimente durchgeführt, von denen 13 aus technischen Gründen nicht für eine Auswertung geeignet sind.

Tabelle 4.1: Goldgehalt c_{Au} in Atomprozent (at.%), gemessene Dichte ρ und theoretische Dichte ρ_{theo} des defektfreien Materials gleicher chemischer Zusammensetzung der diskutierten Proben (jeweils in g/cm^3). Zusätzlich sind der Elastizitätsmodul (E) und der Schermodul (G) aus der Ultraschalllaufzeitmessung in GPa angegeben.

Bezeichner	relaxiert	c_{Au}	ρ	ρ_{theo}	E	G
Y4-2	nein	14(1)	11.879(4)	13.149	93(2)	34(1)
V2-2	nein	14(1)	11.817(4)	13.014	91(3)	33(1)
N1-2	nein	15(1)	11.704(3)	12.970	86(2)	32(1)
U1-1	nein	15(1)	11.950(2)	13.131	91(2)	33(1)
O1-2	nein	18(1)	11.877(4)	13.450	89(3)	33(1)
S1-1	nein	15(1)	11.589(2)	13.149	83(1)	30(1)
Zb3kr-1	ja	15(1.5)	12.306(4)	13.178	105(1)	38(1)
Zb3kr-2	ja	15(1.5)	12.306(4)	13.178	105(1)	38(1)
H1r-2	ja	13(1.5)	11.921(2)	12.956	98(3)	35(1)

Tabelle 4.2: Geometrische Abmessungen der diskutierten Proben (vgl. Abb. 4.1).

Bezeichner	sw [°]	H [mm]	B [mm]	D [μm]	b [μm]	s [μm]
Y4-2	45	6.0	1.25	1039	145	130
V2-2	45	6.0	1.25	751	119	110
N1-2	45	6.0	1.25	1050	155	134
U1-1	0	4.5	1.23	939	149	131
O1-2	25	6.0	1.22	811	119	112
S1-1	60	6.0	1.25	1376	147	142
Zb3kr-1	45	6.0	1.23	1029	149	130
Zb3kr-2	45	6.0	1.26	1029	149	130
H1r-2	45	6.0	1.25	812	115	114

Tabelle 4.3: Parameter der Verformungsexperimente der diskutierten Proben. Zusätzlich ist angegeben, ob die Probe während der Verformung gerissen ist.

Bezeichner	relaxiert	sw [°]	Dehnrates [s^{-1}]	Rissbildung
Y4-2	nein	45	$1 \cdot 10^{-3}$	nein
V2-2	nein	45	$1 \cdot 10^{-1}$	nein
N1-2	nein	45	$2 \cdot 10^{-4}$	ja
U1-1	nein	0	$1 \cdot 10^{-3}$	ja (quer)
O1-2	nein	25	$1 \cdot 10^{-3}$	nein
S1-1	nein	60	$1 \cdot 10^{-3}$	ja
Zb3kr-1	ja	45	$1 \cdot 10^{-4}$	nein
Zb3kr-2	ja	45	$1 \cdot 10^{-3}$	nein
H1r-2	ja	45	$1 \cdot 10^{-1}$	ja

Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt zunächst anhand der Referenzprobe Y4-2 in aller Ausführlichkeit; sie entspricht dem in Vorgängerarbeiten am häufigsten untersuchten Standardfall [25, 28, 30, 167, 186]. Anhand der Ergebnisse dieser Referenzprobe wird anschließend eine Hypothese zu den während der Verformung aktiven Mechanismen und ihrem Zusammenspiel aufgestellt.

Alle anderen Fälle werden in verkürzter Form im Vergleich zu den Ergebnissen dieser Probe diskutiert, wobei das Hauptaugenmerk auf den Auswirkungen des variierten Parameters (Dehnrates, Stegwinkel, Relaxation) auf das Verformungsverhalten liegt.

Die Daten können in diesem Dokument in vielen Fällen nur in repräsentativen Auszügen gezeigt werden, anhand derer im Anschluss die Diskussion erfolgen wird. Eine umfangreiche Visualisierung der vollständigen Datensätze zu den diskutierten Proben ist in mehrere Programme ausgelagert, die auf dem beigefügten Datenträger enthalten sind. Insbesondere ist damit eine Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Daten „in Bewegung“ möglich, wodurch ein intuitiver Zugang zu den im Folgenden beschriebenen Sachverhalten möglich wird. An passender Stelle im Ergebniskapitel wird auf die entsprechenden Programme verwiesen. Eine vollständige Auflistung und Kurzbeschreibung ist in Anhang A.3, (S 394) zu finden.

Als Einleitung sei hier bereits auf das Programm *WPPM-Fit Viewer* verwiesen, in dem alle Diffraktogramme und die entsprechenden WPPM-Anpassungen dargestellt werden. Diese Anpassungen bilden das Fundament der Auswertung der Röntgendaten, werden aber im Folgenden nicht mehr einzeln thematisiert.

4.2 Referenzprobe Y4-2

Bei der Probe Y4-2 handelt es sich um eine wie-hergestellte (nicht-relaxierte) SCS mit 45 °-Stegwinkel, die mit einer nominellen Dehnrates von 10^{-3} s^{-1} verformt wurde.

Zuerst erfolgt eine Analyse der Dehnungsinformationen aus den Kameradaten, die den makroskopischen Verformungsablauf charakterisieren und als Richtschnur für alle anschließenden Diskussionen dient. Danach erfolgen die Besprechungen der aus den Röntgenmessungen extrahierten Daten. In beiden Fällen werden sowohl kartesische Koordinaten als auch Polarkoordinaten in den Darstellungen genutzt, deren Ausrichtung in Relation zur SCS in Abb. 4.2 gezeigt.

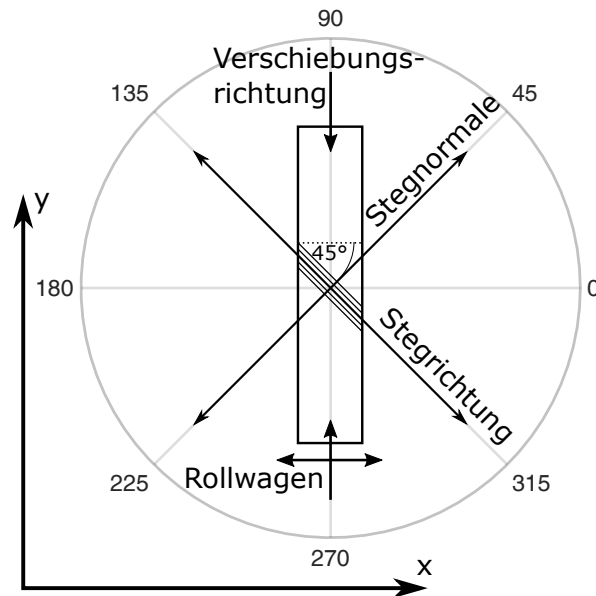


Abbildung 4.2: Skizze zur Darstellung der Orientierung der SCS in Bezug auf Polarkoordinaten und kartesischen Koordinaten. Stegnormale und Stegrichtung beziehen sich immer auf die Ausrichtung des Steges und ändern sich für Proben mit unterschiedlichen Stegwinkeln. In der Abbildung ist der Fall einer 45° -Probe dargestellt.

4.2.1 Verschiebungsfelder

Die Verformung der Probe Y4-2 ist in Abb. 4.3 anhand der gemessenen Verschiebung der Traverse der Prüfmaschine dargestellt und besteht, wie alle Experimente, aus drei Segmenten:

1. Belastung der Probe durch Verfahren der Traversen mit konstanter Geschwindigkeit (#1 bis #5).
2. Haltesegment (#5 bis #6).
3. Entlastung mit konstanter Geschwindigkeit (ab #6).

Gleichzeitig dienen diese Messwerte der Prüfmaschine als Regelgrößen für die Verfahrensgeschwindigkeit. Die markierten Punkte (#1 bis #6) in Abb. 4.3 entsprechen charakteristischen Zeitpunkten bzw. Spannungs-/Dehnungszuständen der Probe während der Verformung. Sie dienen im Folgenden der Gliederung aller Ergebnisse zur Probe Y4-2. Hier haben nur #1 (Anfang des Experimentes), #5 (Anfang des Haltesegments) und #6 (Anfang der Entlastung) erkennbare Bedeutungen, die der restlichen Punkte ergeben sich im weiteren Verlauf.

Wie bereits oben diskutiert, beeinflusst der Fahrweg der Traverse die Probenbewegung und Verformung nur mittelbar (siehe Abschnitt 3.3.2, S. 146), sodass nur die aus den Kamerabildern extrahierten Verschiebungsfelder verlässliche Informationen über makroskopischen

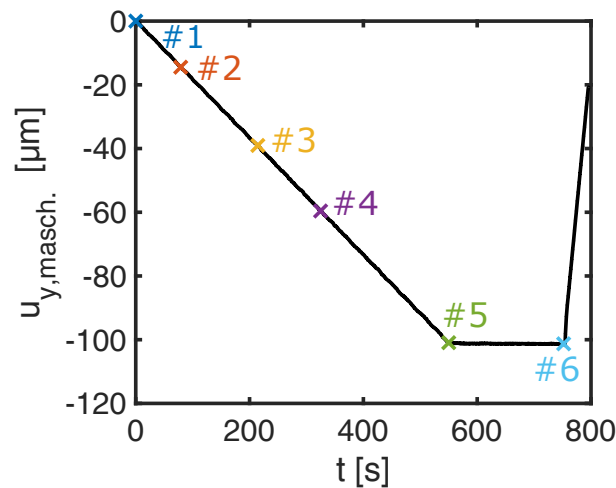


Abbildung 4.3: Verfahrweg der Traverse gemäß Prüfmaschine gegen die Zeit. Die Zeitpunkte #1 bis #6 dienen der nachfolgenden Diskussion der Ergebnisse und werden bei allen Messdaten angegeben.

Bewegungen der Probe liefern und die Bestimmung der makroskopischen Dehnungen im Stegbereich erlauben.

Der dominante Anteil der Relativverschiebung ist die Starrkörperverschiebung der unteren Hälfte relativ zur oberen in der x-y-Ebene, wodurch die wesentliche Kompressions- und Scherbewegung der SCS abgebildet wird. Die Trajektorie dieser Bewegung ist in x- und y-Richtung in Abb. 4.4a dargestellt. Der zeitliche Verlauf beginnt bei $(u_x, u_y) = (0,0)$ und entwickelt sich dann in Richtung der Nummern #1 bis #6. Zusätzlich ist die Stegorientierung (45°) durch graue Hilfslinien gekennzeichnet. Die anfängliche Bewegung erfolgt nahezu senkrecht zur Stegrichtung (#1 bis #2), dreht dann im weiteren Verlauf kontinuierlich in Stegrichtung (#2 bis #4) und erfolgt schließlich annähernd entlang einer um -12° zur Stegrichtung gedrehten Geraden (#4 bis #5). Am Punkt #5 wird der Motor der Prüfmaschine gestoppt, sodass die Bewegung zwischen #5 und #6 einer Spannungsrelaxation entspricht. Dieser Teil der Trajektorie verläuft entlang der Stegrichtung. Die Bewegung nach Punkt #6 stellt die Entlastung der Probe dar.

Speziell der anfängliche Verlauf der Probe zwischen #1 und #2 und, etwas schwächer ausgeprägt, zwischen #2 und #3 ist auffällig, da hier eine Verschiebungskomponente in positive x-Richtung beobachtet wird. Bei rein elastischem Verhalten sollte diese positive Verschiebung nicht auftreten, da $u_x = u_y \cdot c$ mit $c < 0$ (vgl. Gl. (3.9a), S. 144). Somit liefert bereits diese grundlegende Betrachtung einen Hinweis auf nicht elastisches, sondern plastisches Verhalten zu Beginn der Verformung.

Für die weitere Diskussion ist die Bestimmung der Dehnungskomponenten des Dehnungstensors $\bar{\bar{E}}$ notwendig; das Vorgehen ist in Abschnitt 3.5 (S. 157) beschrieben und die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt.

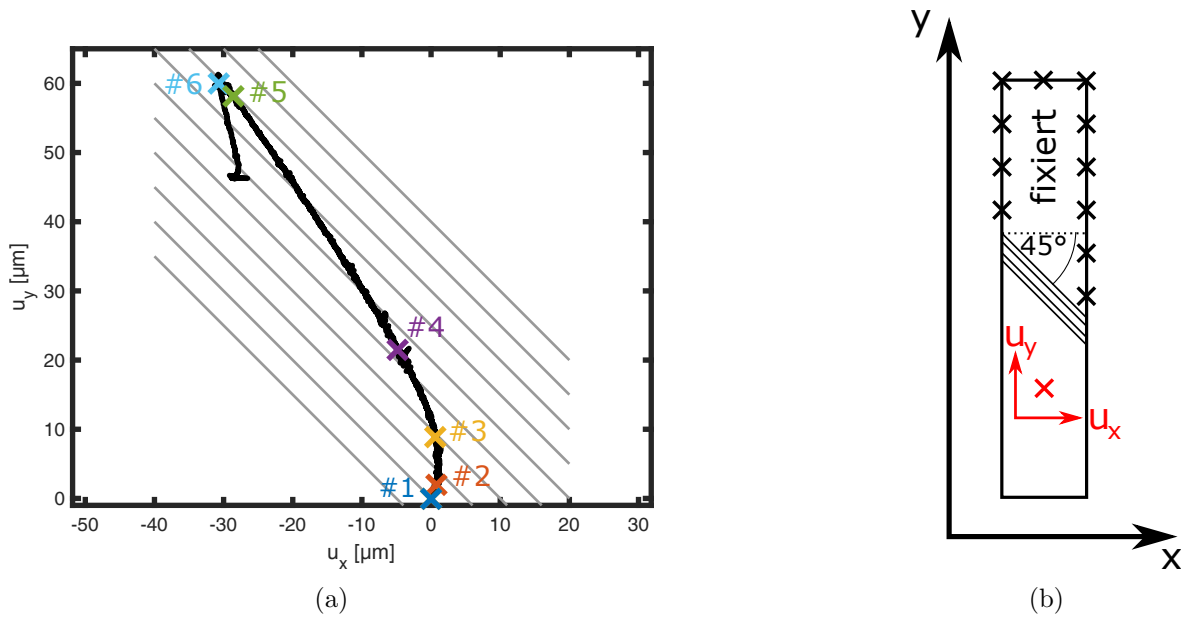


Abbildung 4.4: a) Trajektorie des unteren Probesteils relativ zum oberen in x- und y-Richtung. Die Orientierung des Steges ist durch graue Linien dargestellt. Die Nummern #1 bis #6 markieren die Zeitpunkte, anhand derer Y4-2 diskutiert wird. b) Veranschaulichung des Koordinatensystems zur Beschreibung der Relativbewegung des unteren Teils relativ zum feststehenden oberen Probesteil.

In Abb. 4.5a sind die vier von null verschiedenen Einträge des Dehnungstensors gegen die Zeit dargestellt und in Abb. 4.5b sind die entsprechenden zeitlichen Ableitungen (Dehnraten) gezeigt. Letztere wurden über ein Zeitfenster von 15 s (entspricht 150 Messpunkten) mittels gleitendem Durchschnitt geglättet, um die starken Oszillationen durch das Rauschen in den Komponenten von E zu mindern. Die drei Diagonalelemente des Dehnungstensors E_x , E_y und E_z verhalten sich grundsätzlich ähnlich. Zunächst nehmen sie während der Belastung betragsmäßig stetig zu, wobei zwischen #1 und #4 eine stetige Beschleunigung stattfindet. Die Dehnung E_z in z-Richtung (Strahlrichtung) setzt jedoch erst verzögert ab #3 ein. Ab #4 nehmen die Dehnungen zu #5 hin in y- und z-Richtung mit konstanter Dehnrates zu, wohingegen die Dehnrates in x-Richtung hier noch weiter ansteigt. Außerdem zeigt sich, dass die nominelle Dehnrates in y-Richtung von $-1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ nie erreicht wird. Ursachen dafür sind einerseits die bereits erwähnte, geringe Steifigkeit der Maschine, andererseits die naive Abschätzung zur Berechnung der benötigten Maschinengeschwindigkeit, die nur anhand eines linearen Dehnungsmaßes in y-Richtung erfolgte.

Die Scherkomponente E_{xy} fällt von #1 bis #4 und steigt dann bis #5 wieder an. In der Polardarstellung der Dehnung (siehe Abb. 4.6a) führt E_{xy} zu einer Verkippung der Dehnungsellipse: Der Abfall von E_{xy} zwischen #1 und #4 führt zu einer Verkippung in negative Richtung (siehe #4) und der anschließende Anstieg zu #5 kippt die Ellipse wieder zurück in

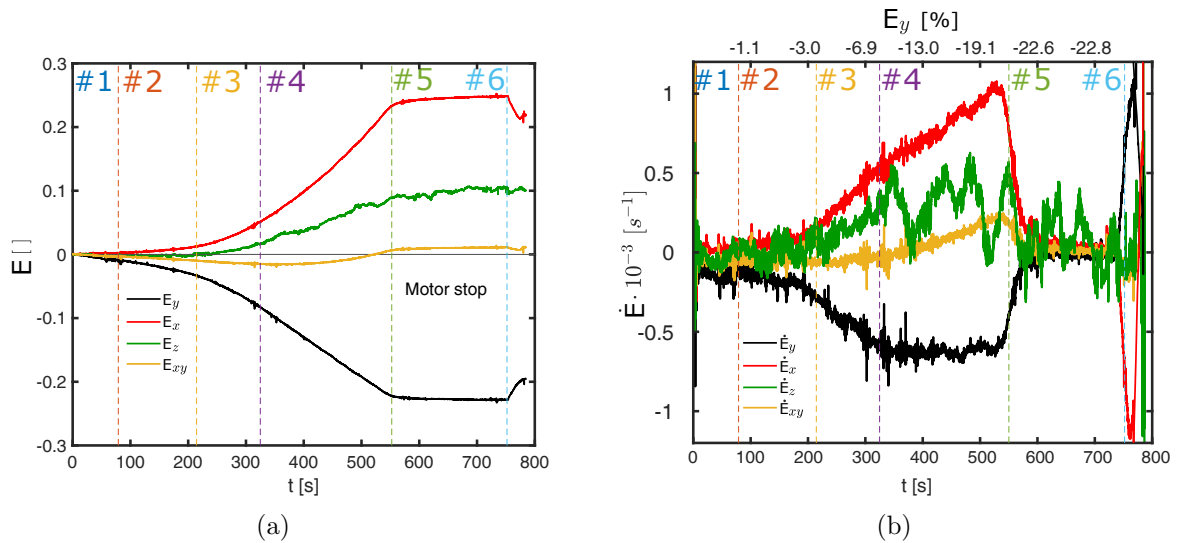


Abbildung 4.5: a) Zeitliche Entwicklung der Einträge des aus den Kameradaten abgeleiteten Dehnungstensors. Die Zeitpunkte #1 bis #6 sind für alle Kurven durch die gestrichelten Linien markiert. b) Zeitliche Ableitungen der Kurven aus a), also die Einträge des Dehnratentensors. Oben sind die korrespondierenden Dehnungswerte in Druckrichtung (E_y) angegeben.

positive Richtung. Es sei nochmal daran erinnert, dass E_{xy} nicht allein sämtliche Scherung beschreibt. Der größte Teil der Scherung in der x-y-Ebene äußert sich hier in den nahezu betragsgleichen Anteilen unterschiedlichen Vorzeichens von E_x und E_y , wodurch eine Scherung entlang des Steges beschrieben wird (Stegrichtung entspricht 135° bzw. 315° , Stegnormale entlang 45° bzw. 225°).

Das Vorseilen von E_y relativ zu den anderen Diagonalelementen zwischen #1 und #4 ist charakteristisch für eine Kompression. Ab #4 wird E_y durch die schnellere Dehnrate von E_x eingeholt und überführt die Verformung zunehmend in eine Scherung. Diese wird im weiteren Verlauf durch eine Dilatation ergänzt. In der Polardarstellung (siehe Abb. 4.6a) äußert sich das dadurch, dass sich die Beträge der Minima und Maxima der Ellipsen mit fortschreitender Verformung aneinander annähern und schließlich der Betrag der Maxima den der Minima übersteigt; in der anfänglichen, kompressiven Verformung sind die Minima betragsmäßig größer.

In der y-z-Ebene ist der Betrag von E_z durchgängig deutlich kleiner als E_y ; die Scherdehnung in der y-z-Ebene spielt also eine untergeordnete Rolle im Vergleich zu der in der x-y-Ebene. Folglich sind die Minima in der Polardarstellung in 4.6b betragsmäßig immer deutlich größer als die Maxima.

Während des Haltesegments zwischen #5 und #6 verringern sich alle Dehnraten um ca. eine Größenordnung im Verlauf weniger Sekunden nach dem Anhalten der Maschine. Übrig bleibt in allen Komponenten ein langsames Kriechen. In der x-y-Ebene beschreibt das hauptsächlich

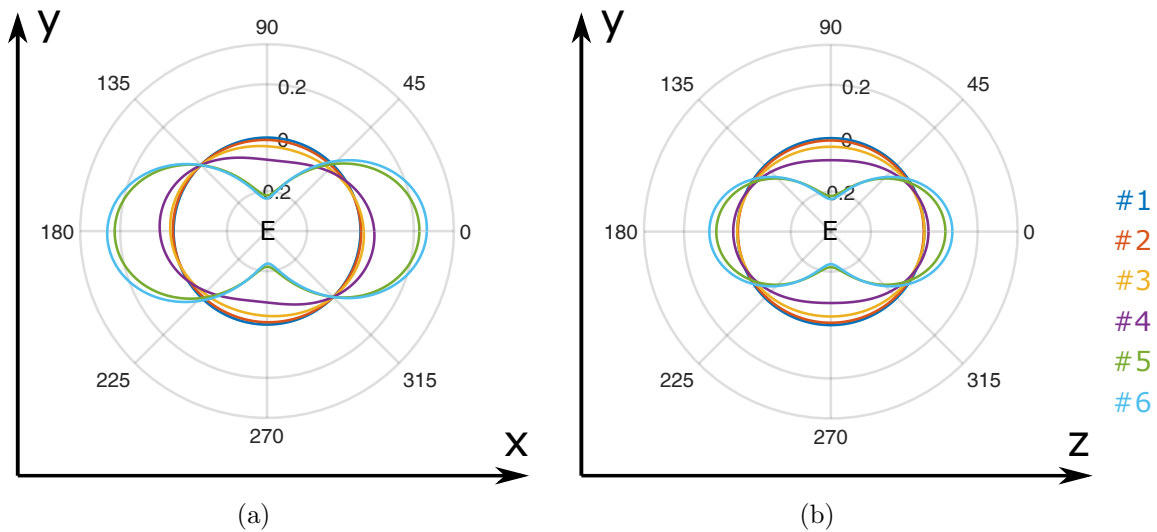


Abbildung 4.6: a) Polardarstellung der Dehnung in der x-y-Ebene zu den Zeitpunkten #1 bis #6. b) Polardarstellung der Dehnung in der y-z-Ebene zu den Zeitpunkten #1 bis #6.

eine Scherung entlang des Steges in Übereinstimmung mit der Trajektorie zwischen #5 und #6 in Abb. 4.4a, die in diesem Bereich entlang der 45° -Linien verläuft.

In der Polardarstellung (siehe Abb. 4.6a) wird darüber hinaus deutlich, dass in den 135° - bzw. 315° -Richtungen zu allen Zeiten ein Nulldurchgang ist. Das heißt, dass entlang des Steges zu keiner Zeit eine Streckung stattfindet, sondern nur Scherungen und Kompressionen/Dilatationen senkrecht dazu.

Um eine bessere Trennung zwischen der isotropen, volumenändernden Dehnung und der formändernden Scherdehnung zu erreichen, bietet es sich an, \bar{E} in den isotropen Anteil E_{iso} und den Dehnungsdeviator $\bar{\bar{E}}_{dev}$ zu zerlegen (siehe Gl. (2.36) und Gl. (2.38), S. 26).

Der isotrope Dehnungsanteil ist in Abb. 4.7a gegen die Zeit aufgetragen und zeigt eine konstant abnehmende, kompressive Dehnung zwischen #1 und #3, eine Stagnation zwischen #3 und #4 und schließlich eine zunehmend positive Dehnung bis #5. Diese positive isotrope Dehnung wird durch die zunehmende Dominanz der positiven Dehnungskomponenten E_x und E_z gegenüber E_y erzeugt, wobei die Beschleunigung der Zunahme von E_{iso} im Wesentlichen durch die ansteigende Dehnrate von E_x verursacht wird. Die Zunahme der positiven Dehnung setzt sich mit niedriger Rate im Haltesegment fort; hier findet also zusätzlich zur Scherung entlang des Steges eine Dilatation statt.

Um Missverständnissen vorzubeugen sei darauf hingewiesen, dass E_{iso} nicht mit einer isotropen Volumendehnung gleichzusetzen ist. Durch die Formänderung aufgrund der Scherung kann der Effekt von E_{iso} in manchen Richtungen abgeschwächt oder verstärkt werden, weshalb man den Verlauf von E_{iso} nicht mit der relativen Volumenänderung im Steg $\Delta V/V$ verwechseln darf. Diese muss mithilfe von Gl. (2.29) (S. 24) bestimmt werden und ist in

Abb. 4.7b dargestellt. Das Volumen im Steg nimmt stetig bis #4 ab und stagniert dann bis #5. Im Haltesegment nimmt es dann wieder leicht zu.

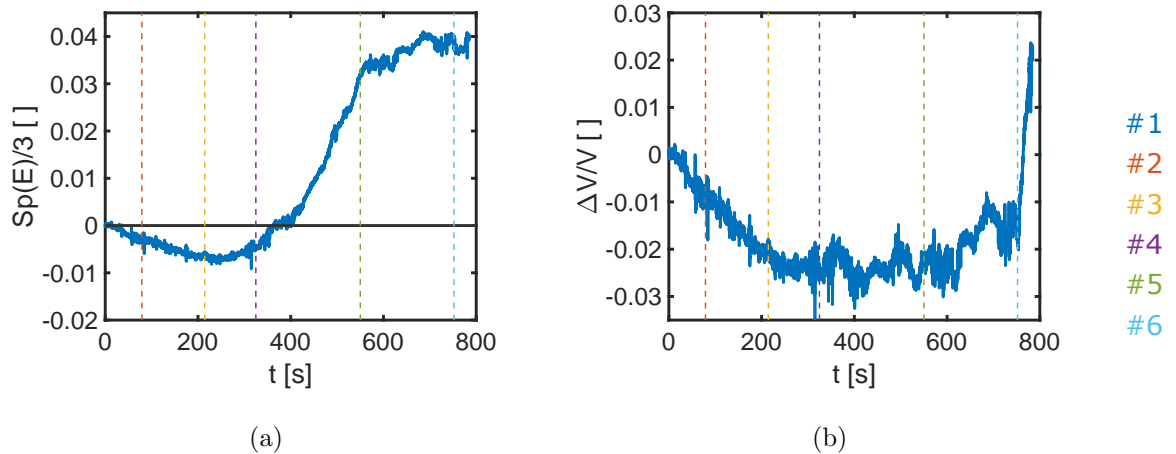


Abbildung 4.7: a) Zeitliche Entwicklung des isotropen Dehnungsanteils $E_{iso} = \text{Sp}(\bar{\bar{E}})/3$. b) Zeitliche relative Volumenänderung $\Delta V/V_0$, wobei V_0 das Stegvolumen zu Beginn der Verformung bezeichnet.

Umgerechnet auf die Dichte des Materials im Stegbereich, erhält man den Verlauf in Abb. 4.8a, wobei die Anfangsdichte bei $t = 0\text{s}$ aus der vorangegangenen Charakterisierung des Pellets übernommen wurde und bei der Berechnung die Masse des Steges als konstant angesehen wird. Der Verlauf zeigt die erwartete Dichtezunahme bis #4, gefolgt von der anschließenden Stagnation. Zusätzlich ist als Referenzdichte die Dichte eines theoretischen, defektfreien Materials gleicher chemischer Zusammensetzung als gestrichelte Linie in Abb. 4.8a angegeben ($\rho_{theo} = 13.15\text{ g/cm}^3$). In Abb. 4.8b ist der damit errechnete Verlauf der relativen Dichte ρ/ρ_{theo} gezeigt.

Während der Verformung findet also anfänglich eine Volumenabnahme des Materials im Stegbereich von 2% bis 3% statt. Dieser Wertebereich entspricht den Volumendehnungen, die bei thermischen Relaxationen des selben Materials bei 120°C nach 5000 min beobachtet werden können [8, 32] und dort hauptsächlich auf eine Änderung der Korngrenzenstruktur zurückgeführt wurden. Die anfängliche Dichtezunahme während der Verformung könnte auf einem ähnlichen Effekt beruhen, mit dem Unterschied, dass hier die zur Aktivierung der Relaxation notwendige Energie hauptsächlich durch die angelegte mechanische Spannung bereitgestellt wird. Das Ende der Dichtezunahme legt nahe, dass sich dieser Prozess im Bereich zwischen #1 und #4 erschöpft. Daher muss innerhalb dieses Bereiches eine kontinuierliche Änderung des Zusammenwirkens der Verformungsmechanismen erfolgen.

Die Einträge des Dehnungsdeviators $\bar{\bar{E}}_{dev}$ sind, analog zu Abb. 4.5a (S. 239), in Abb. 4.9 gegen die Zeit dargestellt und beschreiben die Anteile der Dehnung, die nur durch Scherungen erzeugt werden. Die Einträge verhalten sich ähnlich zu denen im Dehnungstensor mit dem

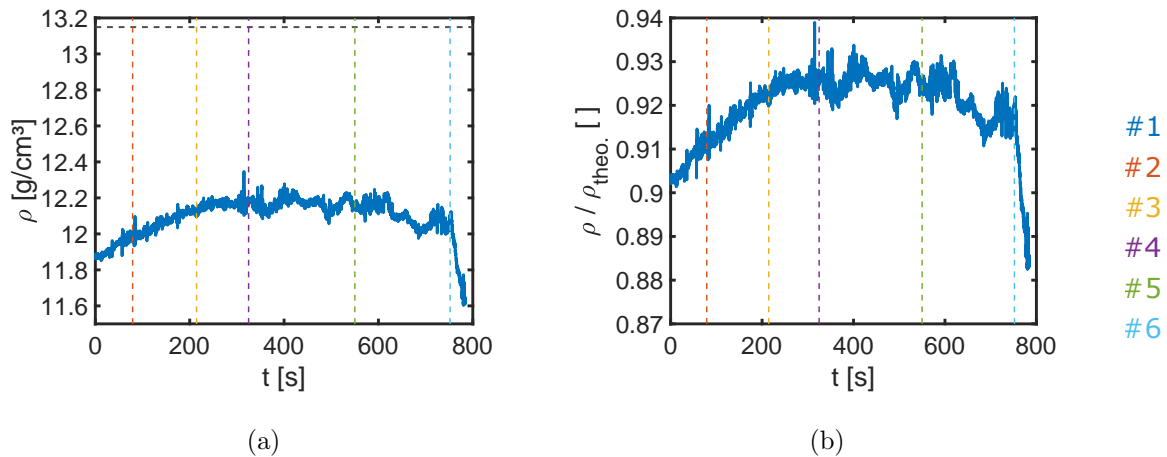


Abbildung 4.8: Zeitliche Entwicklung der Dichte des Stegbereiches. Die horizontale, gestrichelte Linie markiert die theoretisch zu erwartende Dichte des Kristalls gleicher Zusammensetzung ($\rho_{theo} = 13.15 \text{ g/cm}^3$). b) Dichte aus a) normiert auf die theoretische Dichte.

Unterschied, dass hier $E_{dev,y}$ betragsmäßig größer ist als $E_{dev,x}$ und $E_{dev,z}$, was eine direkte Konsequenz aus $E_{dev,x} + E_{dev,y} + E_{dev,z} = 0$ unter Berücksichtigung der jeweiligen Vorzeichen ist.

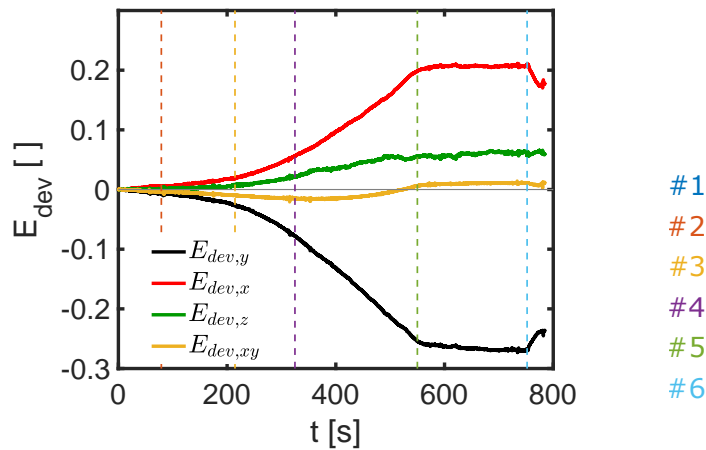


Abbildung 4.9: Einträge des Dehnungsdeviators gegen die Zeit aufgetragen.

Die Polardarstellung des Deviators zeigt die Orientierung der Scherverformung in der x-y-Ebene (siehe Abb. 4.10a) und in der in der y-z-Ebene (siehe Abb. 4.10b), die natürlich beide mit der Orientierung des zugrundeliegenden Dehnungstensors übereinstimmen. Hier

zeigt sich, dass bei Wegfall der Volumendehnungskomponente E_{iso} der Dehnungsdeviator den zeitunabhängigen Nulldurchgang des Dehnungstensors bei 135° verliert. Dieser ist also eine Konsequenz aus der Überlagerung von E_{iso} und Scherung. Des Weiteren sei hier angemerkt, dass ab #4 $|E_{dev,y}| > |E_y|$ ist, d.h. ein Teil der Dehnung in y-Richtung durch Scherung wird durch den positiven, isotropen Dehnungsanteil E_{iso} kompensiert. Zuvor haben sowohl E_{iso} als auch $E_{dev,y}$ zur negativen Dehnung in y-Richtung beigetragen. Das bedeutet, dass ab #4 die Dehnung in y-Richtung ausschließlich durch Scherung realisiert wird, während vorher die Verdichtung des Steges einen Teil der Verformung in y-Richtung getragen hat.

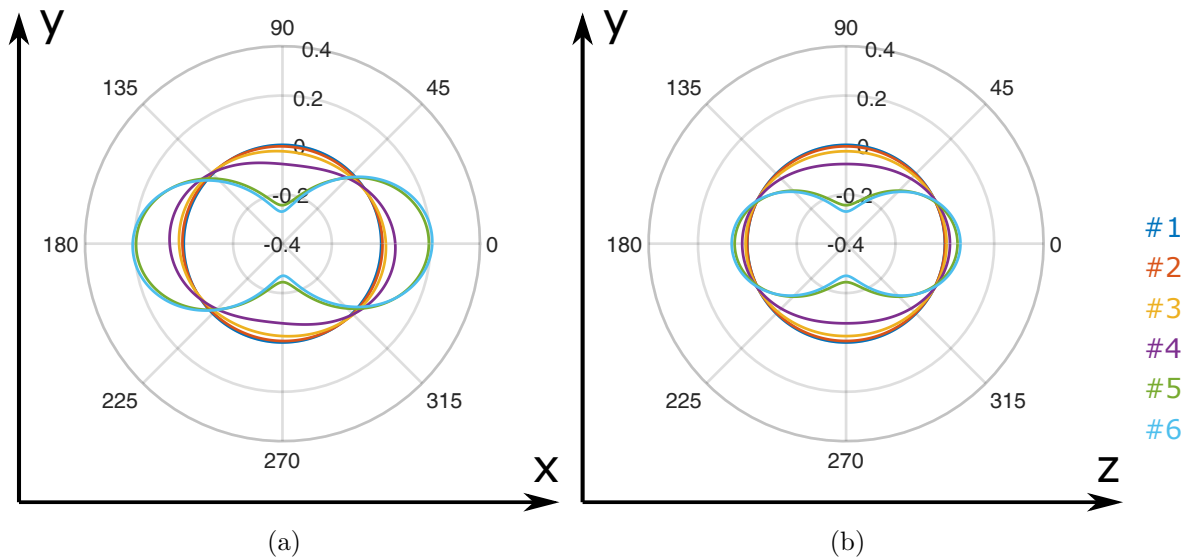


Abbildung 4.10: a) Polardarstellung des Dehnungsdeviators in der x-y-Ebene zu den Zeitpunkten #1 bis #6. b) Polardarstellung des Dehnungsdeviators in der y-z-Ebene.

Die Scherung in der y-z-Ebene ist vergleichsweise gering, sodass die Ellipsenform hier (Abb. 4.10b) wesentlich schwächer ausgeprägt ist als in der x-y-Ebene (Abb. 4.10a). Die Scherung findet also hauptsächlich in der x-y-Ebene statt.

Für eine quantitative Beschreibung der Orientierung der Scherdehnung, wird der Polarwinkel des Dehnungsmaximums in der Polardarstellung $\Delta\phi$ ausgewertet. Formal entspricht das der Bestimmung der Orientierung des Hauptdehnungsraumes relativ zur x-y-Basis. Hier entspricht $\Delta\phi = 0^\circ$ einer liegenden Ellipse mit langer Achse entlang der 0° -Richtung, wodurch eine reine Scherung entlang der 45° - und/oder 135° -Richtung beschrieben wird². Positive Werte von $\Delta\phi$ entsprechen Rotationen um die z-Achse in mathematisch positive Richtungen (gegen den Uhrzeigersinn). Das Ergebnis dieser Analyse ist in Abb. 4.11 gezeigt.

Das abnehmende Rauschen der Daten zu größeren Zeiten, und damit Dehnungen, rührt daher, dass die anfänglich geringen Dehnungen annähernd eine Kreisform in der Polardarstellung

²Die Scherung in der y-z-Ebene wurde hier der Einfachheit wegen vernachlässigt.

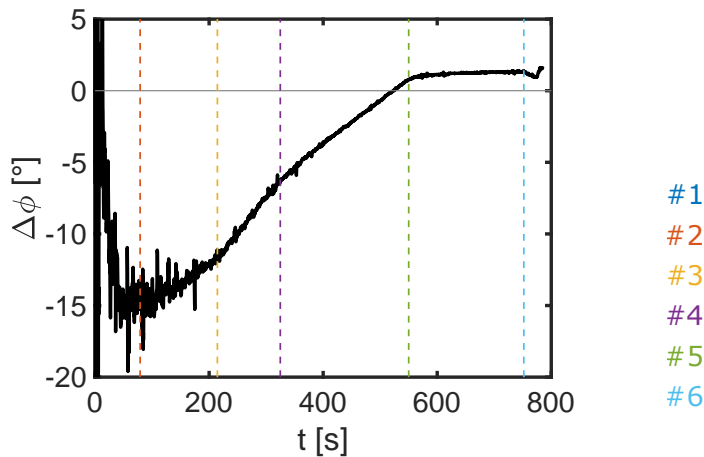


Abbildung 4.11: Drehung des Hauptdehnungsraumes relativ zum x-y-Koordinatensystem. Diese Drehung beschreibt gleichzeitig die Abweichung der Hauptscherrichtung von der Stegrichtung (entlang 135° und 315°).

beschreiben, was die Bestimmung der Maxima schwierig macht. Mit zunehmender Dehnung nimmt die Elliptizität der Kurven zu und dadurch die Zuverlässigkeit der Maximumbestimmung. Der Bereich zwischen #1 und #2 wird daher nicht weiter betrachtet mit Ausnahme der Tatsache, dass zum Zeitpunkt #2 $\Delta\phi$ ungefähr den Wert -15° erreicht hat. Von da aus nimmt $\Delta\phi$ bis #5 stetig zu, wobei die Steigung zwischen #3 und #4 größer ist als in den beiden anderen Abschnitten. Im Haltesegment zwischen #5 und #6 steigt $\Delta\phi$ nur noch unwesentlich an. Das heißt, dass die effektive Scherung entlang von Ebenen mit Normalen in $\varphi = 30^\circ$ und $\varphi = 120^\circ$ startet, dann im Verlauf der Verformung dreht und schließlich entlang von Ebenen mit Normalen in $\varphi = 47^\circ$ und $\varphi = 137^\circ$ abläuft.

Dabei wird die anfänglich in der Verformung erzeugte Kompressionsdehnung des Steges durch spätere Dehnungsinckremente teilweise wieder rückgängig gemacht. Dieser Vorgang lässt sich anhand des Dehnratentensors darstellen, der als Polarplot in Abb. 4.12 zu den Zeitpunkten #1 bis #6 gezeigt ist. In der x-y-Ebene zeigen die Ellipsen der Dehnrate bis #3 durch die Stegkompression eine Neigung in negative Richtung, die bis zum Zeitpunkt #4 abgebaut wird und ab dann in eine Neigung in positive Richtung übergeht (siehe Abb. 4.12a). Dabei gibt es zu keinem Zeitpunkt eine Dehnratenkomponente zu einer Normaldehnung entlang des Steges ($\varphi = 135^\circ$).

Diese Rotation der Hauptdehnratenrichtungen ist in Abb. 4.13, wie für den Dehnungstensor, mittels $\Delta\phi$ dargestellt. Aufgrund der relativ niedrigen Dehnraten zu Beginn der Verformung sind die Daten bis #3 relativ stark verrauscht. Im Haltesegment zwischen #5 und #6 ist dieser

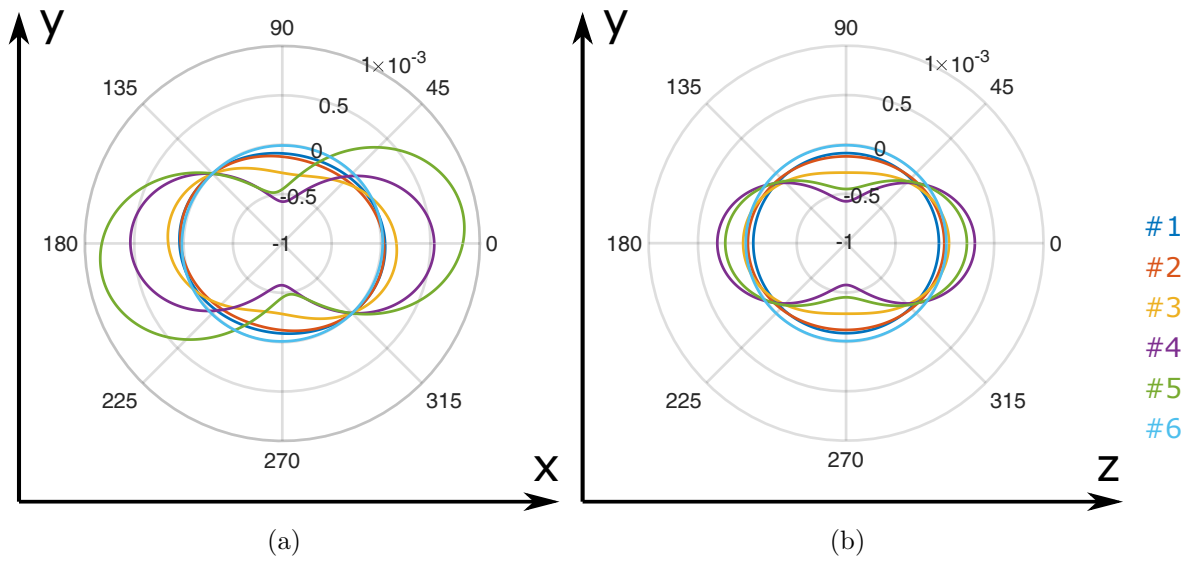


Abbildung 4.12: a) Polardarstellung des Dehnratentensors in der x-y-Ebene. b) Polardarstellung des Dehnratentensors in der y-z-Ebene.

Effekt sogar noch stärker ausgeprägt. Dazwischen zeigt sich eine kontinuierliche Rotation der Hauptdehnratenrichtungen in positive Richtung um ca. 20° .

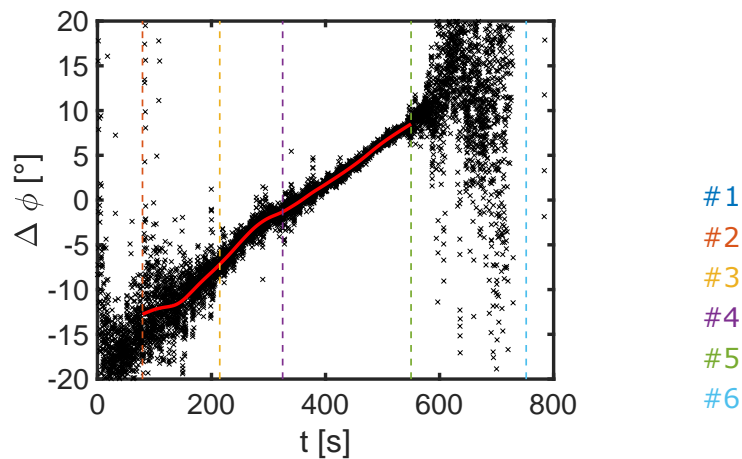


Abbildung 4.13: Drehung des Hauptdehnratenraumes relativ zum x-y-Koordinatensystem. Diese Drehung beschreibt gleichzeitig die Abweichung der Hauptscherratenrichtung von der Stegorientierung (entlang 135° und 315°). Der Verlauf wurde zwischen #2 und #5 durch die rote Kurve mit einem smoothing spline als Orientierungshilfe angepasst.

Der Mechanismus, durch den diese Rotation erzeugt wird, ist eine Überlagerung einer reinen Scherung entlang des Steges mit einer Kompressionsdehnung senkrecht zum Steg, die im Verlauf der Verformung in eine Dilatation senkrecht zum Steg übergeht. Schematisch sind der Kompressions- und der Dilatationsfall in Abb. 4.14 dargestellt, wo die blaue Scherungsellipse jeweils mit einer roten Kompressions- bzw. Dilatationsellipse überlagert wird. Die resultierenden Polardarstellungen entsprechen den Neigungen des Dehnratentensors zu Beginn und Ende der Verformung.

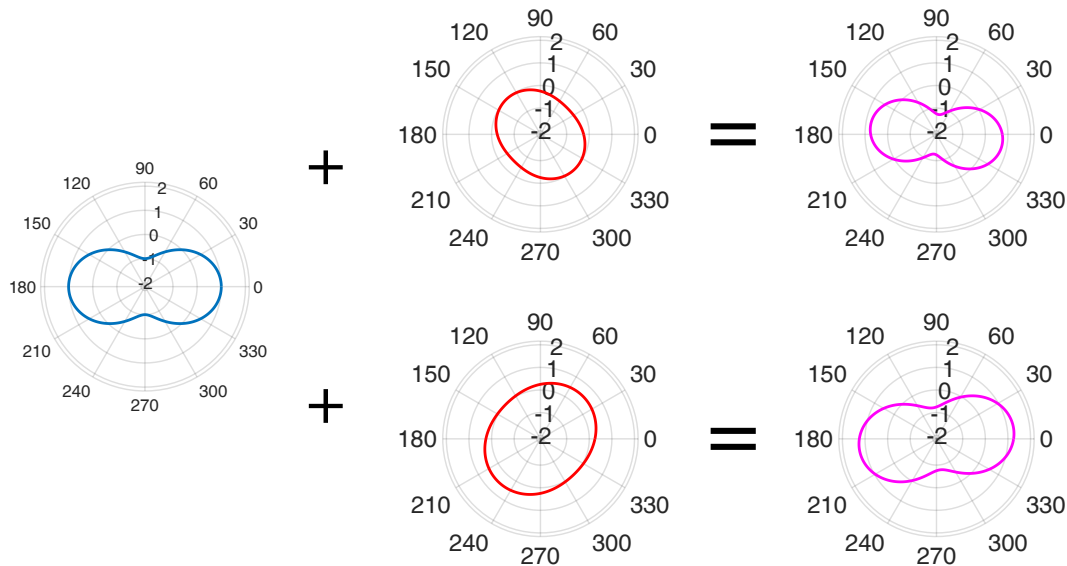


Abbildung 4.14: Veranschaulichung der Wirkung einer Überlagerung von reiner Scherung (blau) und linearer Abnahme bzw. Zunahme senkrecht zum Steg (rot). Die Ergebnisse sind rechts (magenta) dargestellt und zeigen eine negative Rotation der Ellipse im Druckfall und eine positive Rotation im Zugfall. Diese Darstellung gilt allgemein und für alle additiven Tensorgrößen.

Diese Ergebnisse zeigen, dass spätestens ab #4 Dilatanz im Steg einsetzt, also eine zeitlich parallel zur Scherung stattfindende positive Dehnung normal zur Scherebene. Vor #4 lässt sich der gegenteilige Effekt der Kontraktanz beobachten. Ob dieser eine Folge der Scherdehnung ist, oder rein durch die gleichzeitig stattfindende Relaxation der Korngrenzen erzeugt wird, lässt sich anhand der bisherigen Daten aber noch nicht entscheiden.

Die Kontraktanz/Dilatanz lässt sich über das Verhältnis von Volumendehnung zu Scherdehnung mit dem Dilatanzfaktor β quantifizieren. Diese Größe ist z.B. im plastischen Potential des nicht-assozierten Drucker-Prager-Fließgesetz enthalten und bestimmt dort die Abhängigkeit der Verformung vom hydrostatischen Druck. Aus dem Dehnratentensor lässt sich β wie in [42] beschrieben über

$$\beta = \frac{\text{Sp}(\dot{E}_p)}{\sqrt{2\dot{E}_{dev,p} : \dot{E}_{dev,p}}} \quad (4.1)$$

bestimmen, wobei hier für die plastische Dehnrates \dot{E}_p die Näherung $\dot{E}_p \approx \dot{E}$ verwendet wird. Für große Dehnungen und/oder im Bereich relativ konstanter Spannungen (ab #4) sollte die Abweichung zwischen \dot{E}_p und \dot{E} verschwinden. Das Ergebnis ist in Abb. 4.15 gezeigt und beschreibt zwischen #1 und #4 die erwartete abnehmende Verdichtung des Materials, welche durch einen negativen Dilatanzfaktor repräsentiert wird. Ab #4 steigt β weiter an und erreicht positive Werte, d.h. es kommt während den Scherdehnungen im Mittel zu einer Volumenzunahme. Zum Zeitpunkt #4 werden diese aber durch die isotrope Kompression kompensiert, was sich in der Volumenänderung $\Delta V/V$ (siehe Abb. 4.7, S. 241) bzw. in der Dichte (siehe Abb. 4.8, S. 242) in der beobachteten Stagnation äußert.

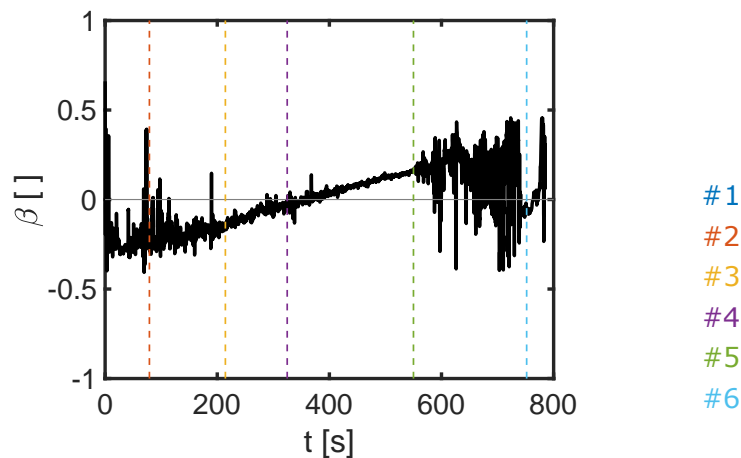


Abbildung 4.15: Dilatanzfaktor β aufgetragen gegen die Zeit. Da β aus den Dehnraten abgeleitet ist, ist die Genauigkeit zwischen #3 und #5 am größten.

Falls die Normalitäts- und Koaxialitätsbedingung der Plastizitätstheorie erfüllt sind, liefert der Dehnraten-Tensor einen Hinweis auf die Orientierung des Spannungstensors und damit eine zusätzliche Information zu den bislang unbekanntem Spannungskomponenten. Die Koaxialitätsbedingung besagt, dass der Hauptspannungsraum des Spannungstensors und die Hauptachsen des plastischen Dehnraten-Tensors gleich orientiert sind, was näherungsweise der Orientierung des gesamten Dehnraten-Tensors entsprechen sollte (siehe Abb. 4.12, S. 245 oder Abb. 4.13, S. 245). Der Fakt, dass eine deutliche Dilatanz während der Scherung auftritt, lässt aber Zweifel an der Anwendbarkeit der Normalitätsbedingung und Koaxialitätsbedingung aufkommen, da diese bei dilatierenden, druckabhängigen Materialien häufig verletzt sind [42, 163].

Abschließend soll das makroskopisch beobachtbare Verformungsverhalten zusammengefasst werden. Die Komponente in z-Richtung wird dabei nicht mehr betrachtet, da sie der typischen Querdehnung im Druckexperiment entspricht und insgesamt eine untergeordnete Rolle spielt. In der x-y-Ebene wird der Dehnungszustand nun in angepasster Form anstatt durch

E_x , E_y und E_{xy} durch die Scherdehnung entlang des Steges E_{\parallel} und die Normaldehnung senkrecht zum Steg E_{\perp} ausgedrückt, indem das Koordinatensystem so gedreht wird, dass je eine Koordinatenachse entlang des Steges bzw. senkrecht dazu steht. Die Normaldehnungen entlang des Steges sind, wie oben gezeigt, immer null, womit der komplette Dehnungszustand in der x-y-Ebene mit dieser impliziten Information nur durch E_{\parallel} und E_{\perp} ausgedrückt werden kann. Die Ergebnisse für die Dehnungen und Dehnraten sind in Abb. 4.16a, bzw. Abb. 4.16b dargestellt.

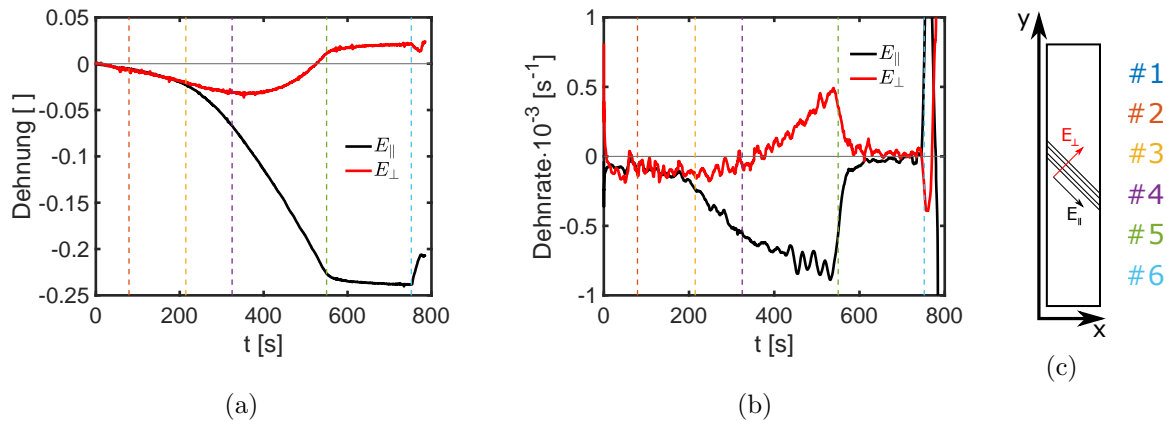


Abbildung 4.16: a) Dehnungskomponenten in der x-y-Ebene im an den Steg angepassten Koordinatensystem. b) Dehnraten zu den Dehnungen in a). c) Darstellung der Orientierung des an den Steg angepassten Koordinatensystems.

Zwischen #1 und #3 nehmen beide Dehnungsmaße in gleichem Maß zu, wobei bis #2 die Entwicklung der E_{\perp} Komponenten geringfügig schneller erfolgt; hierin findet sich die positive u_x Komponente aus Abb. 4.4a wieder. Offenbar ist die senkrechte Kompression des Steges zu Anfang der am leichtesten ablaufende Verformungsmodus. Ab #3 nimmt die Scherrate von E_{\parallel} zu, wohingegen die von E_{\perp} abnimmt und dann bei #4 schließlich zum Erliegen kommt. Die Verformung über den Volumenabbau im Steg ist ab dann nicht mehr möglich und wird komplett über Scherverformung realisiert. Ab #4 nimmt E_{\perp} mit steigender Dehnraten zu, es kommt also zunehmend zur Dilatation des Steges. Währenddessen nimmt die Scherrate \dot{E}_{\parallel} weiter zu und übernimmt die komplette Verformung in y-Richtung.

4.2.2 Dehnung und Spannung

Die Gitterdehnungsinformationen der Körner können über die Peakpositionen bestimmt werden, was die Grundlage für die Rekonstruktion der Dehnungstensoren darstellt. Details dazu wurden in Abschnitt 3.10 (S. 219) diskutiert. Die mittleren elastischen Dehnungen der Körner werden direkt aus den gemittelten Dehnungstensoren abgeleitet. Die Mittelung muss sowohl über alle Dehnungstensoren zu unterschiedlichen Orientierungen φ der primären hkl -Richtung erfolgen, als auch über die vier primären hkl -Richtungen 111, 200, 220 und 311. In letzterem Schritt sind die Flächenmultiplizitäten als Gewichtung zu beachten. Diese mittleren elastischen Dehnungen der kristallinen Phase sind die äquivalente Größe der Röntgenmessungen zu den makroskopischen Dehnungsinformationen, enthalten aber nur die elastische Dehnung der kristallinen Phase. Die Komponenten der so erhaltenen, mittleren Dehnungstensoren sind in Abb. 4.17a und als Polarprojektion in Abb. 4.18 dargestellt. Darüber hinaus sind in Abb. 4.17b die Einträge des Dehnratentensors gezeigt.

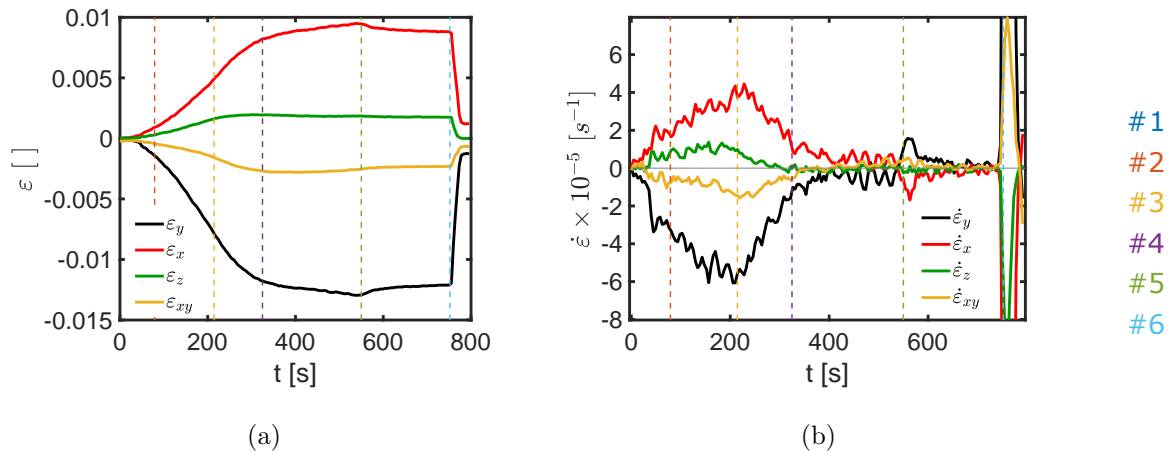


Abbildung 4.17: a) Zeitliche Entwicklung der Einträge des aus den Röntgendaten abgeleiteten elastischen Dehnungstensoren der Gitterdehnungen. Die Zeitpunkte #1 bis #6 sind für alle Kurven durch die gestrichelten Linien markiert. b) Zeitliche Ableitungen der Kurven aus a), also die Einträge des elastischen Dehnratentensors. Die Dehnratenkurven wurden hier über ein Zeitintervall von 18s per gleitendem Durchschnitt geglättet.

Die Dehnungen nehmen zwischen #1 und #4 stark und dann ab #4 bis #5 nur noch langsam zu, wobei maximale Dehnungswerte von $\approx 1.3\%$ erreicht werden. Die Dehnraten haben bei #3 ein Maximum, was dem Bereich des stärksten Kraftanstiegs entspricht. Ab #5 sind außerdem Dehnungsrelaxationen als Folge der Spannungsrelaxation bei stehendem Motor zu sehen, vor allem in den Diagonalelementen ε_x und ε_y .

Die Messunsicherheit dieser Größen kann anhand der Größe des Konfidenzintervalls für die Gitterdehnungen aus der WPPM abgeschätzt werden, die in Abb. 4.19 für alle Reflexe, jeweils

über den gesamten Streukegel gemittelt, dargestellt sind. Der daraus berechnete Mittelwert über alle hkl ist ebenfalls dargestellt und liefert den gesuchten Schätzwert für die Unsicherheit. Diese beträgt über die gesamte Messung hinweg nur wenige Prozent des gesamten elastischen Dehnungswertes.

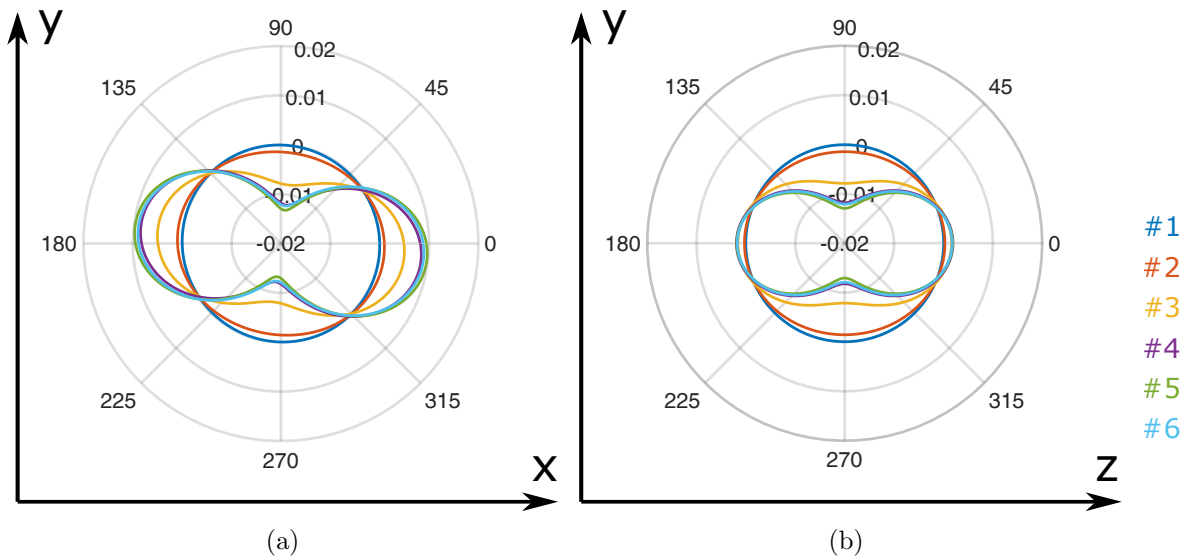


Abbildung 4.18: a) Polardarstellung der elastischen Dehnung der Kristalle in der x-y-Ebene zu den Zeitpunkten #1 bis #6. b) Polardarstellung der elastischen Dehnung der Kristalle in der y-z-Ebene zu den Zeitpunkten #1 bis #6.

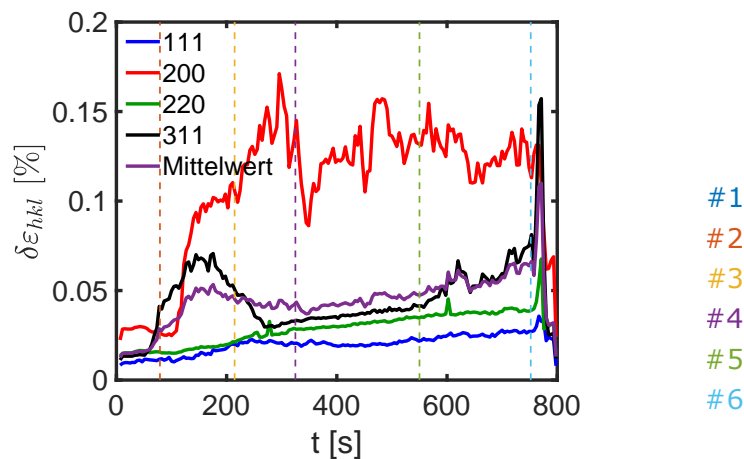


Abbildung 4.19: Messunsicherheiten der Gitterdehnungen aus den hkl -Peaks. Die Messunsicherheiten zu jedem Zeitpunkt sind jeweils über alle Polarwinkelsegmente gemittelt. Die Mittelwert über alle hkl (lila) berücksichtigt die Flächenmultiplizitäten als Gewichtungsfaktor.

Eine Zerlegung in isotrope Volumendehnung (Abb. 4.20a) und Deviator (Abb. 4.20b) ist auch hier wieder möglich, wobei auf die Darstellung des Deviators in der y-z-Ebene verzichtet wird. Die isotrope Volumendehnung ε_{iso} nimmt bis #4 betragsmäßig zu, wobei ein relativ geringer Wert von $\approx -0.055\%$ erreicht wird, und dann bis #5 wieder leicht ab. Im Relaxationssegment folgt ε_{iso} der Abnahme von ε_x und ε_y .

Der Deviator (Abb. 4.20b) ist wegen der geringen Werte von ε_{iso} fast identisch zum Dehnungstensor. Wie zuvor lässt sich auch hier die Orientierung der Hauptachsen des Dehnungstensors und des Deviators in der x-y-Ebene durch den Winkel $\Delta\phi$ darstellen (siehe Abb. 4.21). Zu Beginn liegt das Maximum des Dehnungstensors bei $\approx -40^\circ$. Das heißt, dass die Hauptkompressionsrichtung fast senkrecht auf dem Steg steht, was seinerseits eine Signatur der anfänglichen dominanten Kompression senkrecht zum Steg darstellt. Zwischen #1 und #2 dreht das Maximum auf $\approx -10^\circ$, steigt bis #3 auf $\approx -6^\circ$ an und ändert sich im Folgenden nur noch geringfügig; im Gegensatz zum Befund bei der makroskopischen plastischen Dehnung.

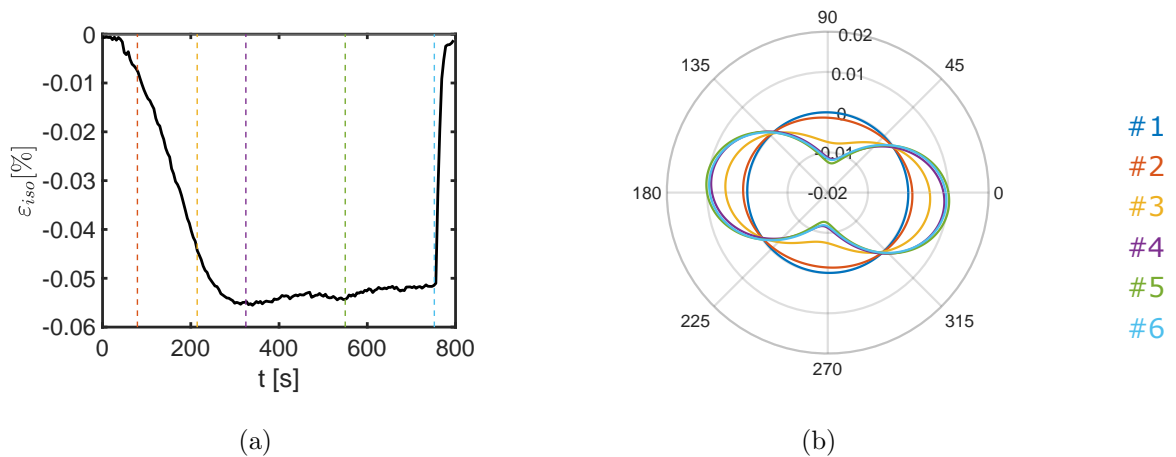


Abbildung 4.20: a) Zeitliche Entwicklung der isotropen Dehnung ε_{iso} . b) Polardarstellung des Dehnungsdeviators in der x-y-Ebene zu den Zeitpunkten #1 bis #6.

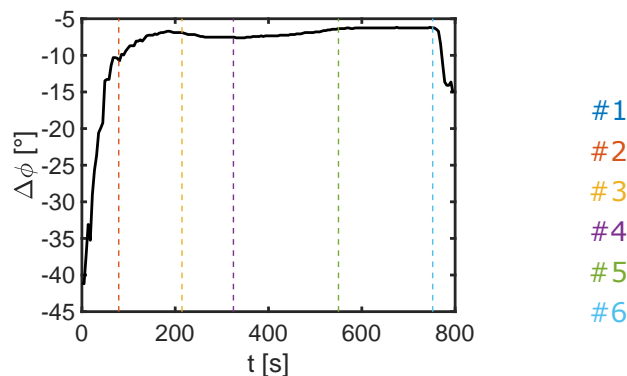


Abbildung 4.21: Drehung des Hauptdehnungsraumes relativ zum x-y-Koordinatensystem. Diese Drehung beschreibt gleichzeitig die Abweichung der elastischen Hauptscherrichtung der Kristallite von der Stegorientierung.

Wie schon die makroskopischen Dehnungen, haben auch die elastischen Gitterdehnungen zu allen Zeiten einen gemeinsamen Nulldurchgang, der hier jedoch bei 131.5° bzw. 311.5° in der x-y-Ebene liegt (siehe Abb. 4.18) und damit zum makroskopischen Fall um -3.5° rotiert ist. Damit ergibt sich auch hier die Möglichkeit, den kompletten Dehnungszustand in der x-y-Ebene durch einen senkrechten und parallelen Dehnungsteil ε_\perp und ε_\parallel darzustellen, wobei das Bezugssystem um -3.5° zur Stegrichtung geneigt ist (siehe Abb. 4.22). Auch in der elastischen Dehnung der Körner dominiert die Scherdehnung entlang des Steges über die Kompressionsdehnung. Bis #4 nehmen beide Anteile betragsmäßig zu, jedoch nimmt ab #4 die Kompressionsdehnung ε_\perp wieder leicht ab, wohingegen ε_\parallel weiter zunimmt. Ab #5 ergibt sich in beiden Fällen die bekannte Signatur der Relaxation.

Weder bei ε_{iso} , noch bei ε_\perp tauchen während der gesamten Verformung positive Dehnungswerte auf. Das Volumen der kristallinen Körner im Steg nimmt also durch elastische Dehnungen während der Verformung nicht zu.

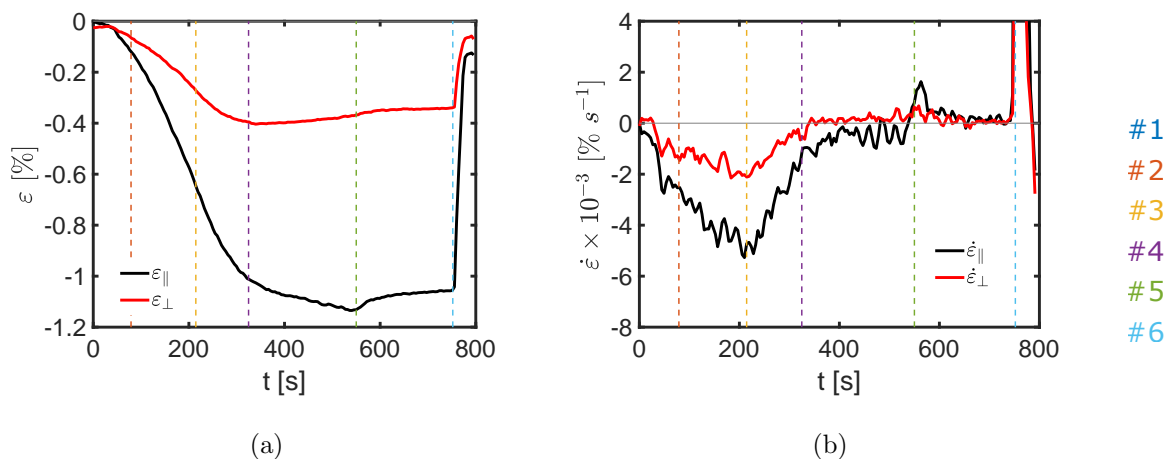


Abbildung 4.22: a) Dehnungskomponenten in der x-y-Ebene im an den Steg angepassten Koordinatensystem. Hier ist das Koordinatensystem um -3.5° zum Steg rotiert. b) Dehnraten zu den Dehnungen in a). Die Zeitpunkte #1 bis #6 sind für alle Kurven durch die gestrichelten Linien markiert.

Wie im Methodikteil beschrieben (siehe Abschnitt 3.10, S. 219), werden neben den Dehnungstensoren auch die Spannungstensoren aus den Gitterkonstanten abgeleitet, die analog zu den Dehnungstensoren gemittelt werden können und in Abb. 4.23 bzw. in Polardarstellung in Abb. 4.24 dargestellt sind. Die Unsicherheit der Spannungen kann aus der Unsicherheit der Dehnungen zu < 0.08 GPa abgeschätzt werden. Die mittleren Spannungstensoren verhalten sich, wie für den elastischen Fall zu erwarten, proportional zu den Dehnungstensoren, da die Mittelung der Tensoren die statistische Isotropie des Polykristalls herstellt. Dadurch sind auch die elastischen Eigenschaften der kristallinen Phase im Mittel isotrop und die Hauptachsen

von Spannungs- und (elastischem) Dehnungszustand koaxial. Im Unterschied zu den Dehnungen in z-Richtung sind die Spannungswerte hier negativ, wobei der Betrag der Spannung stets klein ist. Der Grund dafür ist die Art der Berechnung der z-Komponente der Tensoren, wodurch das Vorhandensein eines Rutschkegels in der y-z-Ebene im Steg berücksichtigt werden soll, und damit eine Abweichung von der Spannungsfreiheit in z-Richtung erzeugt wird. Die Orientierung des Spannungstensors in der x-y-Ebene entspricht der des Dehnungstensors und hat damit den gleichen Verlauf wie in Abb. 4.21 dargestellt.

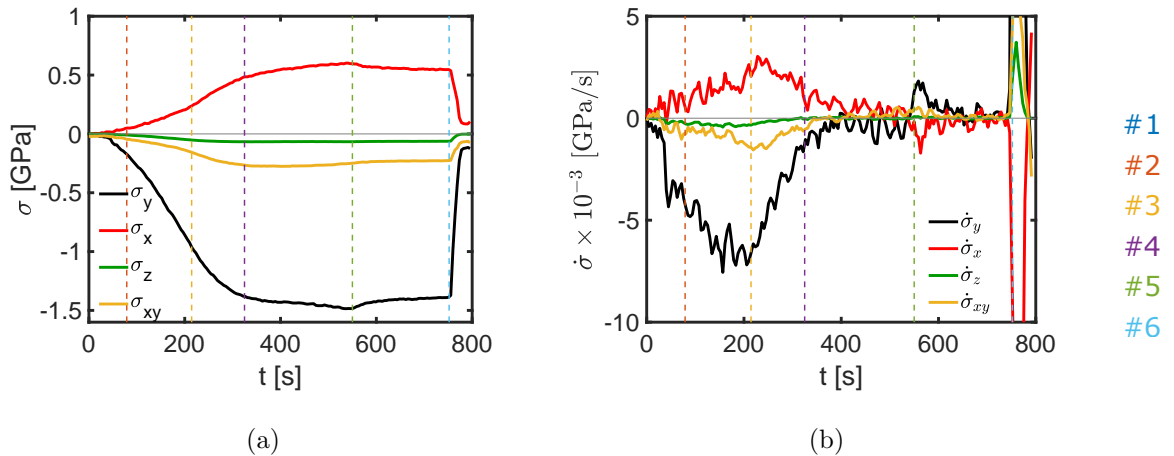


Abbildung 4.23: a) Zeitliche Entwicklung der Einträge des aus den Röntgendaten abgeleiteten Spannungstensors. Die Zeitpunkte #1 bis #6 sind für alle Kurven durch die gestrichelten Linien markiert. b) Zeitliche Ableitungen der Kurven aus a). Die Kurven wurden hier über ein Zeitintervall von 18 s per gleitendem Durchschnitt geglättet.

Anders als bei den Dehnungen, gibt es bei den Spannungen keinen konstanten Nulldurchgang bei 131.5° bzw. 311.5° , was durch einen signifikanten hydrostatischen Druckanteil (siehe Abb. 4.25a) verursacht wird, der nicht vollständig durch Scherspannungen in der 131.5° bzw. 311.5° -Richtung kompensiert wird. Betrachtet man den Spannungsdeviator (Abb. 4.25b), in dem der hydrostatische Druckanteil fehlt, findet sich wieder ein über weite Teile quasi konstanter Nulldurchgang. Die größten Scherspannungen wirken also in den Körnern durchweg entlang des Steges.

Offensichtlich drängt sich der Vergleich zwischen der im Experiment gemessenen Kraft in y-Richtung und der entsprechenden aus dem Spannungstensor errechneten Kraft auf (vgl. Gl. (3.19), S. 166). Das Ergebnis davon ist in Abb. 4.26 dargestellt und weist zwischen #3 und #5 eine deutliche Diskrepanz zwischen den beiden Kräften auf; also in dem Bereich, in dem der größte Teil der plastischen Verformung stattfindet. Hier liegt die Annahme zu Grunde, dass die Spannungen im gesamten Material, also in kristalliner Phase und in den Korngrenzen, identisch sind, woraus eine Überschätzung der Kraft resultiert. Aus dieser

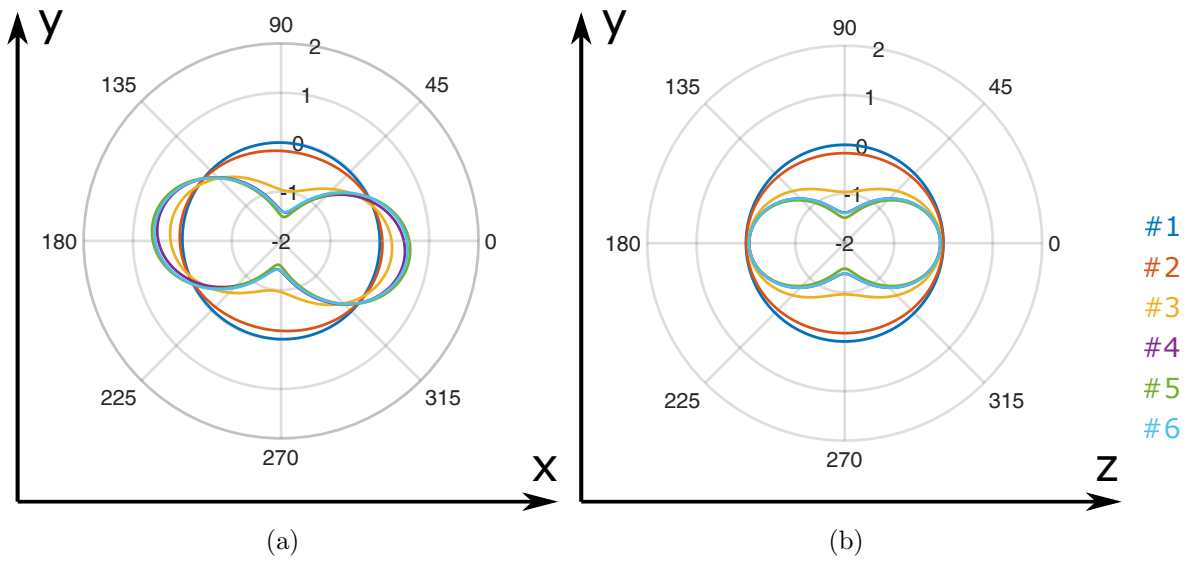


Abbildung 4.24: a) Polardarstellung der elastischen Spannung der Kristalle in der x-y-Ebene zu den Zeitpunkten #1 bis #6. b) Polardarstellung der elastischen Spannung der Kristalle in der y-z-Ebene zu den Zeitpunkten #1 bis #6. Angaben in GPa.

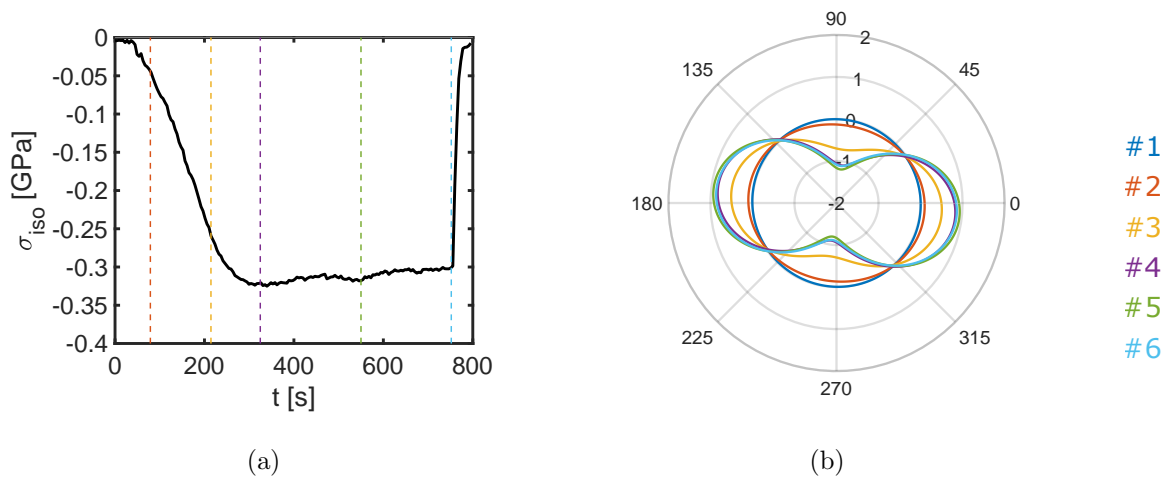


Abbildung 4.25: a) Zeitliche Entwicklung der isotropen Spannung σ_{iso} . b) Polardarstellung des Spannungsdeviators in der x-y-Ebene zu den Zeitpunkten #1 bis #6. Angaben in GPa.

Überschätzung folgt, dass die tatsächlichen Spannungen in den Korngrenzen geringer als in den Körnern sein müssen.

Da nur eine Kraftmessung in einer Richtung vorliegt, ist eine genaue Bestimmung der dreidimensionalen Kräfte bzw. Spannungen in den Korngrenzen nicht möglich. Der Spannungstensor kann im Hauptspannungsraum auf die drei Diagonalelemente reduziert werden, sodass

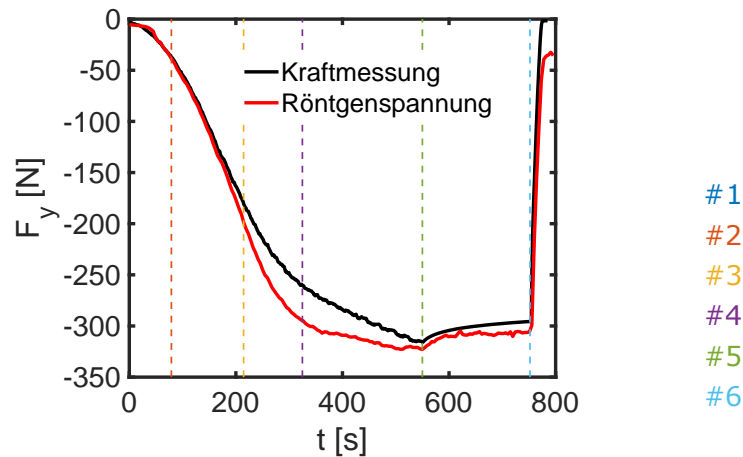


Abbildung 4.26: Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Kraft in y-Richtung aus der Messung mit der Kraftdose und der Spannungsanalyse aus den Röntgendaten. Letztere entspricht dem Fall, dass das Gesamtmaterial nur aus der kristallinen Phase besteht oder dass die Korngrenzen mechanisch identisch zu den Körnern sind.

für diese Bestimmung theoretisch zwei weitere, linear unabhängige Kraftmessungen notwendig wären, z.B. in x- und z- Richtung. Praktisch gestaltet sich das schwierig, denn außerhalb des Steges sind die Kräfte in x-Richtung durch den Rollwagen null und damit nicht messbar. In z-Richtung resultieren die Kräfte im Steg aus der Einspannung des Steges durch das restliche Material. Auch hier existieren außerhalb des Steges praktisch keine makroskopisch messbaren Kräfte mehr.

Eine weitergehende, quantitative Analyse ist somit nur unter der korrigierten Annahme möglich, dass die Spannungszustände in den Körnern und den Korngrenzen verschieden sind. In diesem Zuge bietet sich die Aufspaltung des Spannungstensors in den hydrostatischen Druck und den Spannungsdeviator an, denn der hydrostatische Druck in den Körnern und in den Korngrenzen muss identisch sein. Die Abweichung der Kräfte, und damit der Spannungen, beruht damit ausschließlich auf einem Unterschied in den deviatorischen Anteilen der Spannungen. Da nur eine Kraftmessung zur Verfügung steht, wird der Deviator $\bar{\sigma}_{dev.,tot}$ des Gesamtmaterials aus dem der Körnern ($\bar{\sigma}_{dev.}$) abgeleitet, indem er mit einem Fitfaktor χ multipliziert wird, sodass die Kräfte in y-Richtung aus der Spannungsrechnung und der Messung übereinstimmen. Für den Spannungstensor des Gesamtmaterials $\bar{\sigma}_{tot}$ erhält man damit

$$\bar{\sigma}_{tot} = \sigma_{iso} \cdot \mathbf{1} + \bar{\sigma}_{dev,tot} = \sigma_{iso} \cdot \mathbf{1} + \chi \cdot \bar{\sigma}_{dev}. \quad (4.2)$$

Dieses Vorgehen stellt aus oben genannten Gründen eine starke Vereinfachung dar, da die Abweichungen der Scherspannungen in den Korngrenzen in dieser Rechnung immer isotrop erfolgen, ohne dass diese Annahme anhand der Messungen überprüft werden kann. Andererseits erlaubt dieses Vorgehen wenigstens eine mögliche, konsistente Beschreibung der vorliegenden Daten. Der Wertebereich von χ ist bei der Anpassung auf das Intervall $[0.6, 1.5]$ beschränkt. Dahinter steht die Überlegung, dass die Korngrenzen im Extremfall gar keinen Scherwiderstand besitzen und damit die Scherspannungen null sind. Der Flächenanteil der Korngrenzen beträgt bei den üblichen Korngrößenverteilungen im Stegquerschnitt ca. 40 %, sodass die Mischungsregel für die Gesamtspannung eine maximale Absenkung auf $0.4 \cdot 0 + (1 - 0.4) \cdot \sigma = 0.6 \cdot \sigma$ ergibt. Für die Begrenzung nach oben existiert kein solches Argument für den Wertebereich von χ , sodass pragmatisch ein Wert gewählt wurde, welcher höherer ist als das Maximum von χ über alle Anpassungen. Der Fall $\chi < 1$ beschreibt also eine geringere Scherspannung in den Korngrenzen als in den Kristallen, was für die Plastizität auf einen niedrigeren Scherwiderstand hinweist. Umgekehrt ist bei $\chi > 1$ die Scherspannung in den Grenzen höher und damit auch der Scherwiderstand in ihnen. Bei $\chi = 1$ gilt die ursprüngliche Annahme, dass Spannungen in Kristallen und Grenzen identisch sind.

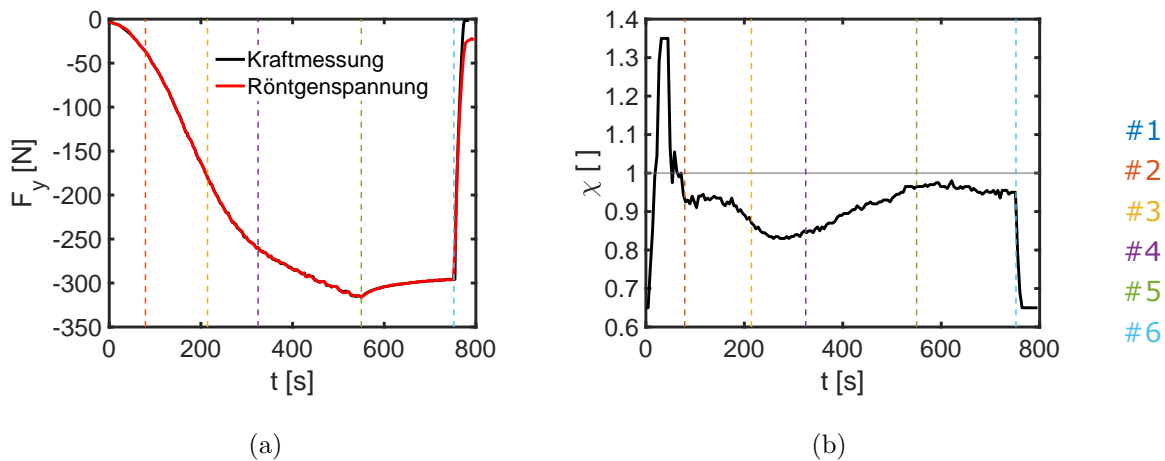


Abbildung 4.27: a) Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Kraft in y-Richtung aus der Messung mit der Kraftdosis und der Spannungsanalyse aus den Röntgendaten nach der Skalierung des Spannungsdeviators der Körner mit χ . Der Faktor χ diente hier als Fitparameter, sodass beide Kurven perfekt übereinander liegen. b) Wert des Skalierungsfaktors χ in Abhängigkeit der Zeit. Werte kleiner Eins entsprechen einer Absenkung der Scherspannungen in den Korngrenzen.

Die aus den so angepassten Spannungen berechneten Gesamtkräfte in y-Richtung sind in Abb. 4.27a dargestellt und beschreiben die Messung durch den zusätzlichen Freiheitsgrad exakt. Die zugehörigen Werte für χ sind in Abb. 4.27b dargestellt. Im Bereich bis #2 sind die Spannungs- und Kraftwerte noch sehr niedrig, sodass die Werte von χ hier relativ wenig

Aussagekraft besitzen und daher nicht weiter berücksichtigt werden. Zwischen #2 und #3 ist χ nahezu konstant bei einem Wert von 0.93 und fällt dann bis kurz vor #4 auf 0.83 ab. Die Scherspannungen in den Korngrenzen sind damit niedriger als in den Kristallen und fallen am Anfang der Verformung weiter ab, womit auch der Scherwiderstand in den Grenzen entsprechend abfallen sollte. Ab #4 nehmen Scherspannungen und der Scherwiderstand in den Grenzen bis #5 wieder zu und erreichen einen Wert von 0.97. Einerseits kann das auf eine Verfestigung der Grenzen im Verlauf der Verformung hindeuten, andererseits kann dieser Effekt auf Kornwachstum und dem damit verbundenen Abbau von Korngrenzen, herrühren. Während des Haltesegmentes bleibt χ dann konstant.

Aus $\bar{\sigma}_{tot}$ kann nun eine Spannungs-Dehnungs-Kurve bestimmt werden, indem $\sigma_{tot,y}$ gegen E_y aufgetragen wird (siehe Abb. 4.28). Zusätzlich sind in Abb. 4.28 die Spannung in y -Richtung in den Körnern und die von Mises-Vergleichsspannung σ_a aufgetragen. Letztere stellt das Spannungsmaß dar, welches in vorherigen Arbeiten aus der FEM abgeleitet wurde [25, 30, 186] und nach [42] aus dem Spannungstensor mit

$$\sigma_a = \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \sqrt{(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + (\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + (\sigma_{33} - \sigma_{11})^2 + 6(\sigma_{12}^2 + \sigma_{13}^2 + \sigma_{23}^2)}} \quad (4.3)$$

berechnet werden kann. Das Modell hinter der von Mises-Vergleichsspannung geht von der Unabhängigkeit des Verformungsverhaltens von der hydrostatischen Spannungskomponente aus und eliminiert diese folgerichtig aus σ_a . Es handelt sich daher um ein skalares Maß des Spannungsdeviators, genauer um $\sigma_a = \sqrt{3I_2'}$, wobei $I_2' = 1/2\sigma_{dev,ij}\sigma_{dev,ij}$ die zweite Invariante des Spannungsdeviators ist. Im vorliegenden Fall wird dadurch spätestens ab #3 jede experimentell messbare Spannungskomponente deutlich überschätzt, wenn auch die Spannung in y -Richtung davon qualitativ richtig beschrieben wird.

Bis zu #3 verhalten sich alle Kurven annähernd gleich. Zwischen #1 und #2 findet eine geringe Spannungszunahme statt und die Kurven sind links-gekrümmt, was direkt einem anfänglich elastischen Verhalten widerspricht. Danach gehen die Kurven bis #3 in einen linearen Anstieg zu höheren Spannungen über, der sich anschließend zwischen #3 bis #4 zu nehmen verlangsamt. Das äußert sich in einem deutlichen, rechts-gekrümmten Abknicken der Spannungs-Dehnungs-Kurven. Zwischen #4 und #5 weicht die Fortentwicklung der Spannungen in den Kristalliten qualitativ von der im Gesamtmaterial ab. Während in den Kristalliten nur noch eine sehr schwache Spannungszunahme bei hohen Spannungen zu beobachten ist, nehmen die kleineren (Scher)Spannungen im Gesamtmaterial, also vor allem in den Korngrenzen, weiterhin deutlich zu. Im Haltesegment zwischen #5 und #6 kommt es dann überall gleichermaßen zu einer Spannungsrelaxation.

In vorhergehenden Arbeiten wurden die Spannungs-Dehnungs-Kurven üblicherweise in drei Bereiche unterteilt (siehe z.B. [30, 186]), wobei der Bereich von #1 bis #3 als linear elastisch, der Bereich zwischen #3 und #4 als mikroplastisch und der Bereich zwischen #4 und #5 als (makro)plastisch bezeichnet wurde. Der elastische und der makroplastische Bereich waren aufgrund des zur Auswertung benutzten FEM Modells immer linear. Zusätzlich wurden

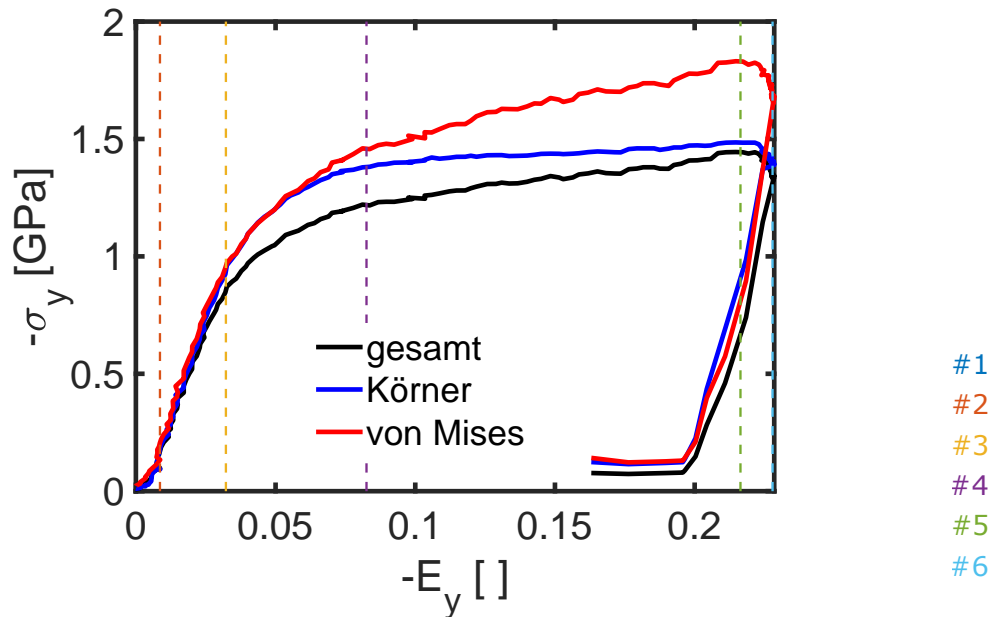


Abbildung 4.28: Spannungs-Dehnungs-Kurve in Form der Spannungen und Dehnungen in y -Richtung. Als Spannungsmaße sind sowohl die Spannungen in den Körnern als auch die des Gesamtmaterials, sowie die von Mises-Vergleichsspannung angegeben.

die Proben vor der Messung mit 50N vorbelastet, was in der hier gezeigten Messung dem Punkt #2 entspricht. Dadurch erfolgte der nichtlineare Anfangsbereich der Verformung fast komplett in der Vorbelastung und wurde im eigentlichen Verformungsexperiment nicht mehr beobachtet.

Wenn die Normalitätsbedingung der Plastizitätstheorie erfüllt ist, müssen die Hauptachsen von Spannungstensor und (plastischem) Dehnratentensor koaxial sein. Um das zu überprüfen, ist die Orientierung des Spannungstensors gemeinsam mit der des makroskopischen Dehnratentensors in Abb. 4.29 in Form von $\Delta\phi$ aufgetragen. Es zeigt sich, dass sich diese in der Regel deutlich voneinander unterscheiden, mit Ausnahme des Bereiches zwischen #2 und #3. Hier ereignet sich der größte Spannungsanstieg, wodurch der größte Anstieg von elastischen Dehnungen verursacht wird. Der Anteil der elastischen Dehnrate der Gitter an \dot{E} ist in diesem Bereich somit besonders hoch und da die Hauptachsen von ε und σ zu jeder Zeit gleich orientiert sind, ist auch die Orientierung der Hauptachsen von \dot{E} und σ in diesem Bereich allein durch den elastischen Beitrag ähnlicher. Daraus zu schlussfolgern, dass hier kurzzeitig die elastische Verformung das Geschehen dominiert, ist aber falsch.

Vergleicht man dazu die elastischen Gitterdehnraten und die makroskopischen Dehnraten zum Zeitpunkt #3, stellt man fest, dass die makroskopischen die elastischen deutlich übersteigen.

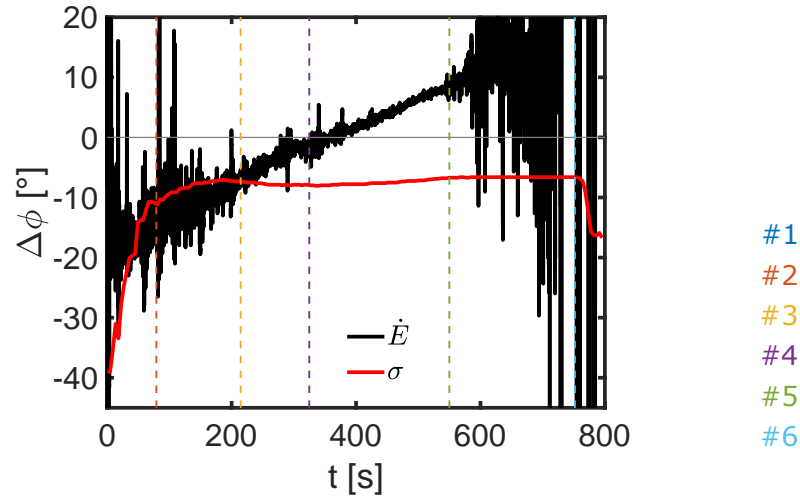


Abbildung 4.29: Drehung des makroskopischen Hauptdehnratenraumes und des Hauptspannungsraumes relativ zum x-y-Koordinatensystem.

Konkret ist zum Zeitpunkt #3 $\dot{E}_{\parallel}/\dot{\epsilon}_{\parallel} = 4.9$ und $\dot{E}_{\perp}/\dot{\epsilon}_{\perp} = 6.5$. Es sind also weiterhin Plastizitätsprozesse aktiv, welche die plastische Verformung aufrechterhalten. Ein elastischer Beitrag der Korngrenzen allein könnte diese Diskrepanz nicht erklären, da in diesem Fall die elastischen Konstanten der Korngrenzen weniger als 10 % der elastischen Konstanten im Gitter betragen müssten.

Des Weiteren kann mit Hilfe des Skalierungsfaktors χ und dem Flächenanteil der Korngrenzen A_{KG}/A der mittlere Spannungszustand in den Korngrenzen abgeschätzt werden. Der Flächenanteil der Korngrenzen A_{KG}/A lässt sich aus den Korngrößenverteilungen und der Ausdehnung der Korngrenzen in Richtung ihrer Flächennormale δ bestimmen. In [6] wurde $\delta \approx 0.8$ nm abgeschätzt, sodass sich für Y4-2 ein Flächenanteil der Korngrenzen $A_{KG}/A \approx 40$ % ergibt. Für den Spannungsdeviator in der Korngrenze $\bar{\sigma}_{dev,KG}$ erhält man

$$\bar{\sigma}_{dev,KG} = \bar{\sigma}_{dev} \cdot \left(\frac{\chi - (1 - A_{KG}/A)}{A_{KG}/A} \right). \quad (4.4)$$

Die Gesamtspannung in den Korngrenzen ergibt sich, indem man hydrostatische Spannung und Spannungsdeviator addiert. Die abgeschätzten mittleren Gesamtspannungen in den Korngrenzen $\bar{\sigma}_{KG}$ in der x-y-Ebene sind in Abb. 4.30 dargestellt. Die Unsicherheit von $\bar{\sigma}_{KG}$ aufgrund von Unsicherheiten in A_{KG}/A , χ und $\bar{\sigma}_{dev}$ lässt sich konservativ auf ± 0.15 GPa abschätzen. Bei den Spannungen in den Korngrenzen fällt besonders auf, dass positive Normalspannungen entlang der Hauptzugspannungsrichtung erst viel später (nach #4) auftreten als in den Körnern; dort war das spätestens ab #3 der Fall. Die Korngrenzen stehen also in

der x-y-Ebene längere Zeit als die Körner unter allseitigem Druck. Das Einsetzen von positiven Zugspannungen in den Korngrenzen tritt gleichzeitig mit dem Anfang der positiven Steigung von E_{iso} und dem Ende des Volumenabbaus auf, wodurch ein weiteres Indiz dafür geliefert wird, dass die Korngrenzen für die Volumenänderungen im Steg verantwortlich sind.

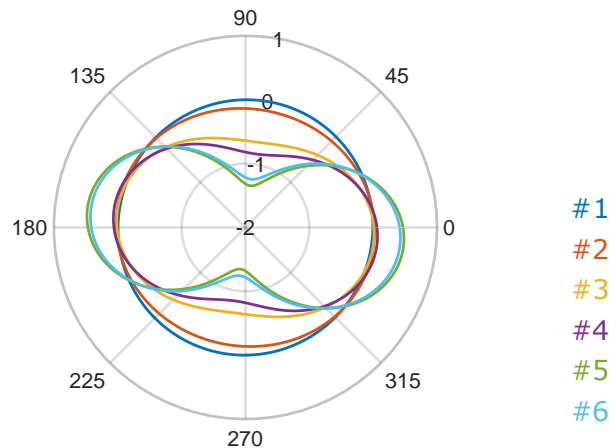


Abbildung 4.30: Polardarstellung der mittleren Spannung der Korngrenzen in der x-y-Ebene zu den Zeitpunkten #1 bis #6. Angaben in GPa.

Es zeichnet sich also folgendes Bild ab: Bis zum Zeitpunkt #4 läuft ein Verformungsmechanismus ab, der im Zusammenspiel mit allen anderen eine makroskopische Kontraktanz erzeugt, die senkrecht zum Steg erfolgt. Vermutlich handelt es sich dabei um eine mechanisch induzierte Relaxation im Zusammenspiel mit weiteren Prozessen, welche dominant Scherdehnungen erzeugen. Diese Scherprozesse können aufgrund des geringeren Scherwiderstandes auch in den Korngrenzen ablaufen, wie z.B. Schertransformationen oder Korngrenzengleiten. Dieser Mechanismus oder dieses Zusammenspiel erschöpft sich bis #4 und der Dilatanzfaktor β nimmt den Wert null an. Die Koaxialitätsbedingung ist dabei im Allgemeinen verletzt. Das heißt, dass einfache kontinuumsmechanische Materialgesetze, welche die Normalitätsbedingung (und Koaxialitätsbedingung) enthalten, grundsätzlich ungeeignet zur Beschreibung des Verhaltens von nanokristallinem $Pd_{90}Au_{10}$ sind. Anstatt der Skalierung mit χ hätte man eine Anpassung des Spannungstensors an die Kraft in y-Richtung auch durch eine Drehung des Deviators um die z-Achse erreichen können. Die dafür benötigte Drehrichtung ist aber entgegengesetzt der Drehrichtung von $\Delta\phi(\dot{E})$, sodass dieser Ansatz weniger naheliegend erscheint. Die Normalitätsbedingung könnte damit in keinem Fall herbeigeführt werden.

Des Weiteren weisen die Ergebnisse darauf hin, dass eine Überlagerung verschiedener Plastizitätsmechanismen existieren muss, die besonders zu Beginn der Verformung eine Volumenänderung erzeugen, welche durch typische Plastizitätsmechanismen in den Körnern nicht

erreicht werden kann. Weder Versetzungsgleiten, noch eine Änderung der Stapelfehler- oder Zwillingsdichte erzeugen bei fcc Metallen eine Volumenänderung. Der volumenändernde Mechanismus muss also entweder komplett in den Korngrenzen ablaufen, oder Teile des Volumens der kristallinen Phase und des Korngrenzenvolumens ineinander umwandeln. Wegen des Exzessvolumens in den Korngrenzen kann dadurch netto eine Volumenänderung herbeigeführt werden. Möglich ist auch eine Überlagerung verschiedener Prozesse in der Korngrenze, bei der die Volumenänderung durch die Relaxation und die Scherung durch Korngrenzengleiten oder Schertransformationen erzeugt wird. Bei letzteren tritt zwar eine Volumenänderung im transienten Zustand auf, diese würde aber eine zeitlich begrenzte Volumenzunahme bewirken. Nach #4 setzt makroskopische Dilatanz ein. Entweder dreht sich der Relaxationsprozess um, oder das Zusammenspiel aller anderen Prozesse führt zu einem $\beta > 0$. Hinweise auf solche Prozesse, bzw. kooperativ ablaufende Prozesse, werden im Folgenden behandelt. Zunächst sollen aber in Vorbereitung darauf die ungemittelten Spannungs- und Dehnungsinformationen aus der Röntgenstreuung im Detail diskutiert werden.

Die Dehnungen und Spannungen in der x-y-Ebene, sowie ihre zeitliche Entwicklung, können in dem Programm *Tensor Viewer* vollständig in Augenschein genommen werden (siehe Anhang A.3, S. 394).

4.2.3 Dehnungen und Spannungen der Kristallite im Detail

In diesem Abschnitt wird nur eine Auswahl von Spannungs- und Dehnungszuständen vorgestellt, denn die schiere Menge an einzelnen Spannungs- und Dehnungstensen aus den Röntgenstreuungen macht eine vollständige Diskussion unmöglich. Schon bei den reduzierten Ausgangsdaten gibt es 90 Winkelsegmente, in denen die primären *hkl*-Richtungen von jeweils 4 (111, 200, 220, 311) Spannungs- und Dehnungstensen liegen können. Selbst wenn man durch Ausnutzung der Symmetrie die Anzahl der Winkelsegmente auf 45 reduzieren würde und nur die Tensen zu den Zeitpunkten #1 bis #6 betrachtet, blieben 1080 unterschiedliche übrig. Im Folgenden wird also nur eine Auswahl besonders instruktiver Beispiele für die Referenzprobe Y4-2 vorgestellt, alle anderen können mit dem Visualisierungsprogramm *Tensor Viewer* (siehe Datenträger) dargestellt werden (siehe Anhang A.3, S. 394).

In diesem Kontext bieten sich als Beispiele die Tensen zum Zeitpunkt #3 und #4 an. Die Tensen davor bzw. danach unterscheiden sich hauptsächlich durch die Beträge der Einträge, weisen aber qualitativ keine großen Unterschiede zu denen bei #3 bzw. #4 auf. Außerdem wird als primäre *hkl*-Richtung jeweils nur die Hauptdruck- und Zugrichtung betrachtet, sowie die Richtung, die normal auf der Scherebene steht. In den folgenden Polarplots in Abb. 4.31 bis 4.36 sind links (a, c) die Spannungs- bzw. Dehnungstensen dargestellt und rechts davon (b, d) ihre Zerlegung in Deviator und isotropen Anteil. Letzterer wird durch einen gestrichelten Kreis repräsentiert und vereinfacht den Vergleich des Betrages des isotropen Anteils mit dem Deviator.

Die Dehnungen und Spannungen der Körner, deren gemeinsame hkl -Richtung zum Zeitpunkt #3 in Druckrichtung ausgerichtet ist, sind in Abb. 4.31 gezeigt. Die Dehnungen entlang der Druckrichtung sind für die verschiedenen hkl -Richtungen sehr unterschiedlich und entsprechen in ihrer Reihenfolge den elastischen Härten der Körner in diese Richtung von hart (111) zu weich (200). Die isotrope Stauchung ist in allen Fällen sehr gering und liegt fast auf der Nulllinie. Folglich entspricht der Dehnungsdeviator nahezu exakt dem Dehnungstensor. Dieser Befund wiederholt sich für alle kommenden Dehnungstensoren. Die Reihenfolge bei den Spannungen in Druckrichtung ist erwartungsgemäß genau umgekehrt wie bei den Dehnungen, wobei nur die Spannung der 200-Körner deutlich von den übrigen abweicht. Die hydrostatische Druckspannung ist hier deutlich von null verschieden und unterscheidet sich nur geringfügig zwischen den hkl . Diese kleinen Unterschiede genügen jedoch, dass im Deviator die Reihenfolge der Spannungen in Druckrichtung etwas deutlicher hervortritt. Insgesamt sind die Spannungszustände der verschiedenen hkl aber recht ähnlich.

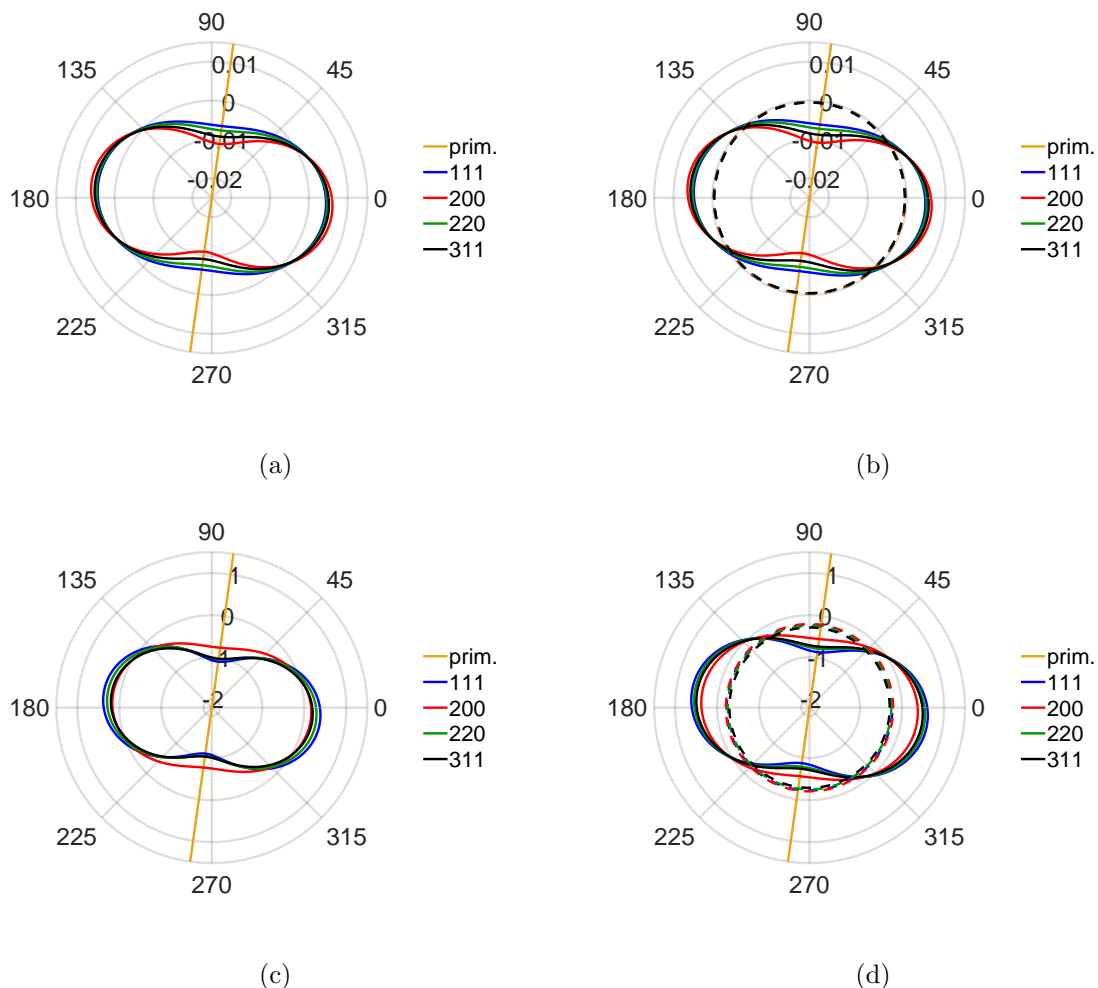


Abbildung 4.31: a) Dehnung und b) die Zerlegung in Dehnungsdeviator und isotrope Dehnung (gestrichelt) zum Zeitpunkt #3. c) und d) zeigt das gleiche für Spannungen. Die Orientierung der primären hkl -Richtung – hier in Druckrichtung – wird durch die orange Linie markiert.

Ist die primäre hkl -Achse in Zugrichtung orientiert (siehe Abb. 4.32), sind im Prinzip alle zuvor in Druckrichtung getätigten Aussagen weiterhin gültig; lediglich das Vorzeichen dreht sich um.

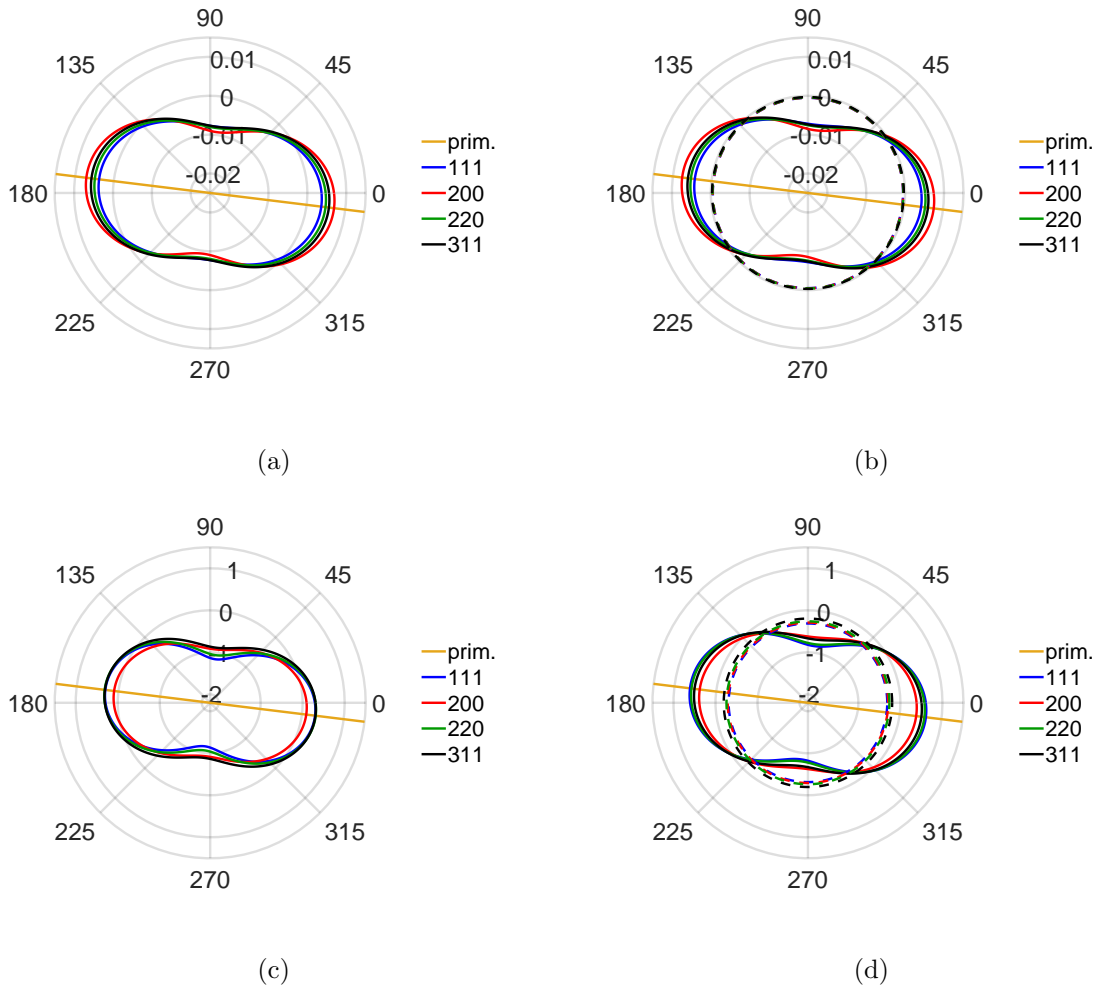


Abbildung 4.32: a) Dehnung und b) die Zerlegung in Dehnungsdeviator und isotrope Dehnung (gestrichelt) zum Zeitpunkt #3. c) und d) zeigt das gleiche für Spannungen. Die Orientierung der primären hkl -Richtung – hier in Zugrichtung – wird durch die orange Linie markiert.

Ein anderes Bild präsentiert sich bei Ausrichtung der primären hkl -Richtung entlang der Scherebenenormalen (siehe Abb. 4.33). Hier sind alle Dehnungstensoren bzw. Deviatoren identisch und haben einen Nulldurchgang in Richtung Scherebenenormalen. Sie beschreiben also alle gleichartige Scherungen entlang einer gemeinsamen Scherebene. Die entsprechenden Spannungstensoren sind dagegen aufgefächert. Betrachtet man den Deviator und den isotropen Anteil, so fällt auf, dass die isotrope Kompression in allen Fällen identisch ist, der Unterschied in den Spannungstensoren ist also ausschließlich ein Effekt der Scherspannungen. Anders als bisher, sind hier die größten Spannungswerte bei 200 zu finden, wohingegen 111

die geringsten Spannungswerte aufweist. Das ist eine direkte Konsequenz der unterschiedlichen effektiven Schermodule der verschieden orientierten Körner; entlang 200-Ebenen ist eine elastische Scherung besonders schwierig, entlang von 111-Ebenen besonders leicht. Dieses Resultat ist insbesondere im Hinblick auf mögliche Versetzungsbewegungen interessant, denn die dazu nötige Scherspannung hängt linear vom Schermodul ab; unter anderem deswegen sind die 111-Ebenen i.d.R. auch die bevorzugten Gleitebenen. Die Ergebnisse hier zeigen aber, dass die Scherspannungen entsprechend der unterschiedlichen Schubmodule mitskalieren (die Dehnungen sind in allen Fällen identisch), sodass der Aspekt der unterschiedlichen Schubmodule entlang dieser Scherebenen seine Bedeutung verliert. Es existieren natürlich weitere Faktoren wie Burgers-Vektorlänge, Ebenenabstände etc., welche den Scherwiderstand für Versetzungsgleiten mitbestimmen. Dennoch weisen diese Ergebnisse darauf hin, dass neben den üblichen $\{111\}\langle 110 \rangle$ -Gleitsystemen weitere, eigentlich ungünstigere, vermutlich leichter aktiviert werden können, als es gewöhnlich der Fall ist.

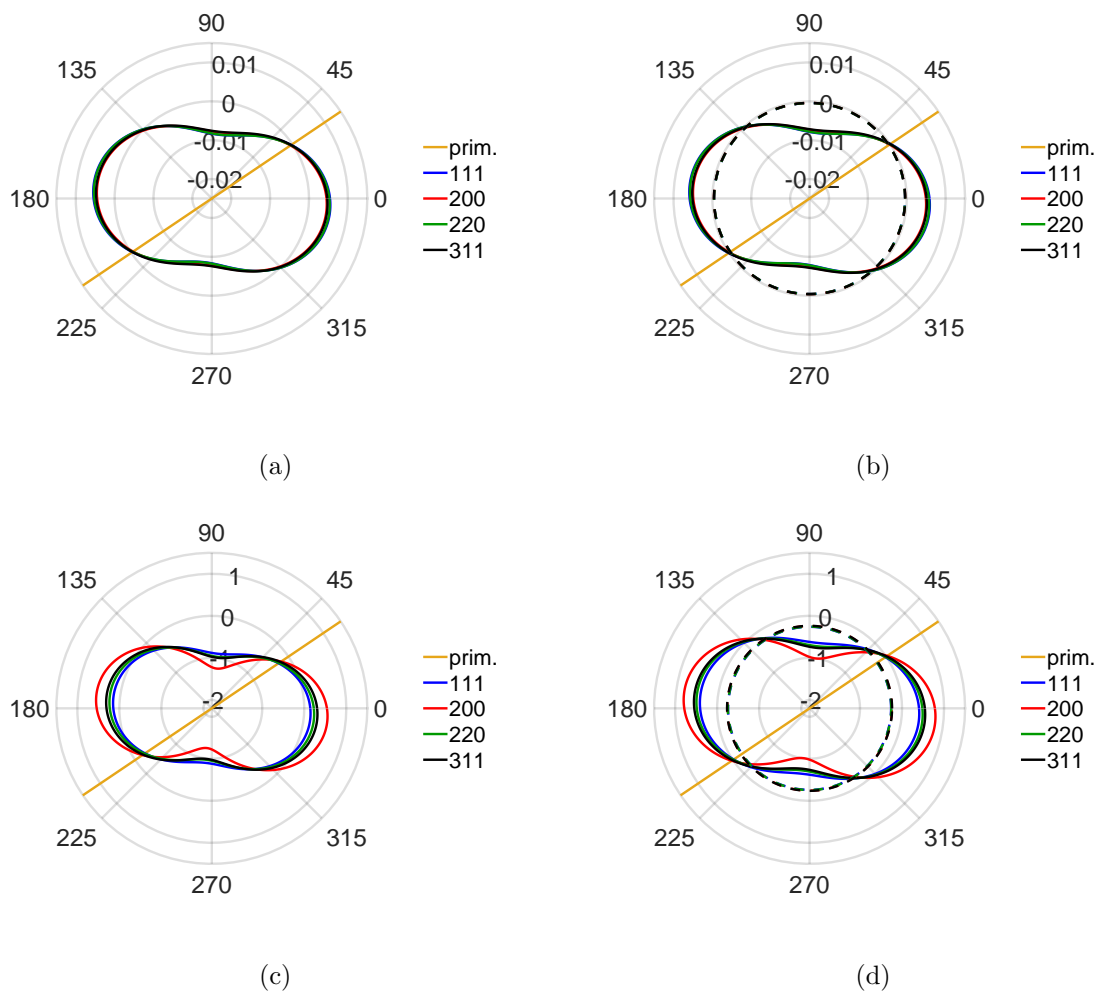


Abbildung 4.33: a) Dehnung und b) die Zerlegung in Dehnungsdeviator und isotrope Dehnung (gestrichelt) zum Zeitpunkt #3. c) und d) zeigt das gleiche für Spannungen. Die Orientierung der primären hkl -Richtung – hier in entlang der Scherebenenormalen – wird durch die orange Linie markiert.

Nach den Tensoren zum Zeitpunkt #3 sollen nun diejenigen zum Zeitpunkt #4 in gleicher Abfolge betrachtet werden, beginnend mit der primären hkl -Richtung in Druckrichtung (Abb. 4.34). In den Spannungen gibt es keinen grundlegenden Unterschied zu vorher, lediglich die Beträge der Spannungswerte sind hier wegen der höheren Belastung durchweg größer und die Abweichung von 200 zum Rest tritt noch deutlicher hervor. Die Reihenfolge der Spannungen in Druckrichtung hat sich jedoch im Vergleich zu vorher umgedreht, auf den eigentlich härtesten Ebenen lastet nun die geringste Spannung und auf den eigentlich weichen 311-Ebenen die höchste. Insgesamt sind die Spannungsunterschiede in Druckrichtung aber geringer als zuvor. In Zugrichtung ($\approx 170^\circ$) fächern die Spannungen aber viel stärker auf als noch bei #3. Ein Blick auf den Spannungsdeviator und den hydrostatischen Druck zeigt, dass diese Änderungen vollständig durch unterschiedliche hydrostatische Spannungen erklärt werden; zuvor waren diese für alle hkl quasi identisch. Eine mögliche Ursache dafür ist, dass die Querdehnungen der 200-Körner größer sind, als bei allen anderen. Eine Behinderung dieser Querdehnung führt im vorliegenden Fall automatisch zu einer Erhöhung der hydrostatischen Spannung in diesen Körnern. In den 111-Körnern ist der Anstieg der hydrostatischen Spannung aufgrund der geringeren Querdehnung entsprechend am geringsten. Es sei hier daran erinnert, dass ab #4 der Dilatationsfaktor positiv ist. Nimmt man nun an, dass die Dilatation ausschließlich in den Korngrenzen stattfindet, wäre deren Volumenzunahme eine mögliche Ursache für die stärkere Behinderung der elastischen Querdehnung der Körner. Umgekehrt könnte man vor diesem Hintergrund die durchweg sehr ähnlichen hydrostatischen Spannungswerte bzw. ähnlichen Spannungswerte in Zugrichtung zum Zeitpunkt #3 interpretieren: Die kompaktierenden Korngrenzen sorgten für ein Abpuffern der elastischen (Quer-)Dehnungen der Körner. Lediglich die großen Dehnungen in 200 Richtung überstiegen mit über 1% Dehnung die anfänglich vorhandene Kapazität an linear kompaktierbarem Volumen.

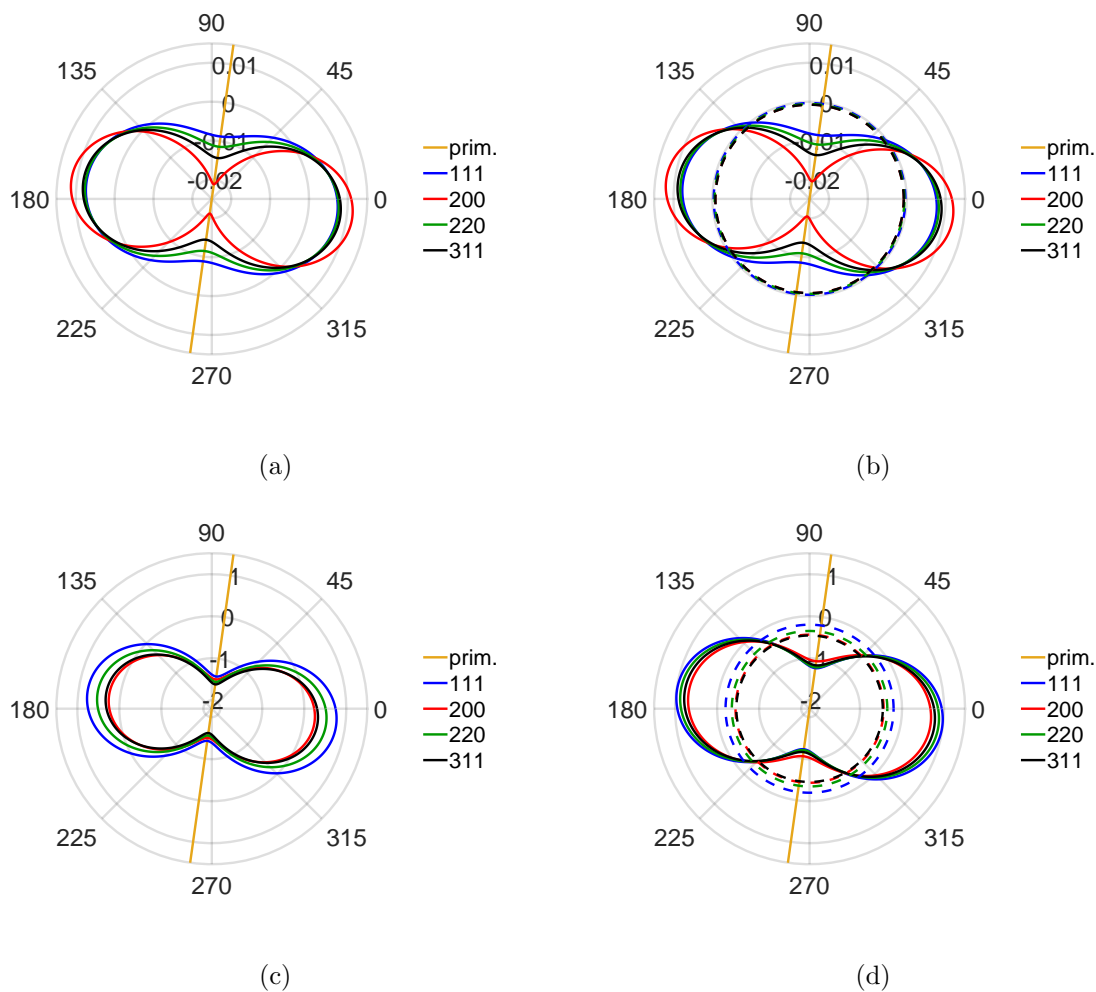


Abbildung 4.34: a) Dehnung und b) die Zerlegung in Dehnungsdeviator und isotrope Dehnung (gestrichelt) zum Zeitpunkt #4. c) und d) zeigt das gleiche für Spannungen. Die Orientierung der primären hkl -Richtung – hier in Druckrichtung – wird durch die orange Linie markiert.

Ist die primäre hkl -Richtung in Zugrichtung orientiert (Abb. 4.35), zeigt sich ein ähnliches Bild: Eine weitere Auffächerung der Dehnungen korreliert mit wesentlich stärker voneinander abweichenden Spannungswerten, die durch unterschiedliche hydrostatische Drücke erzeugt werden.

Im Fall der entlang der Scherebenenormalen orientierten, primären hkl -Richtung (Abb. 4.36) treten im Vergleich zu #3 die geringsten Änderungen auf. Lediglich eine etwas höhere Abweichung der hydrostatischen Drücke in den verschiedenen ausgerichteten Körnern lässt sich feststellen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die zuvor nachgewiesene Änderung des Verformungsverhaltens auch in den einzelnen, aus der WPPM-Anpassung extrahierten Spannungs-

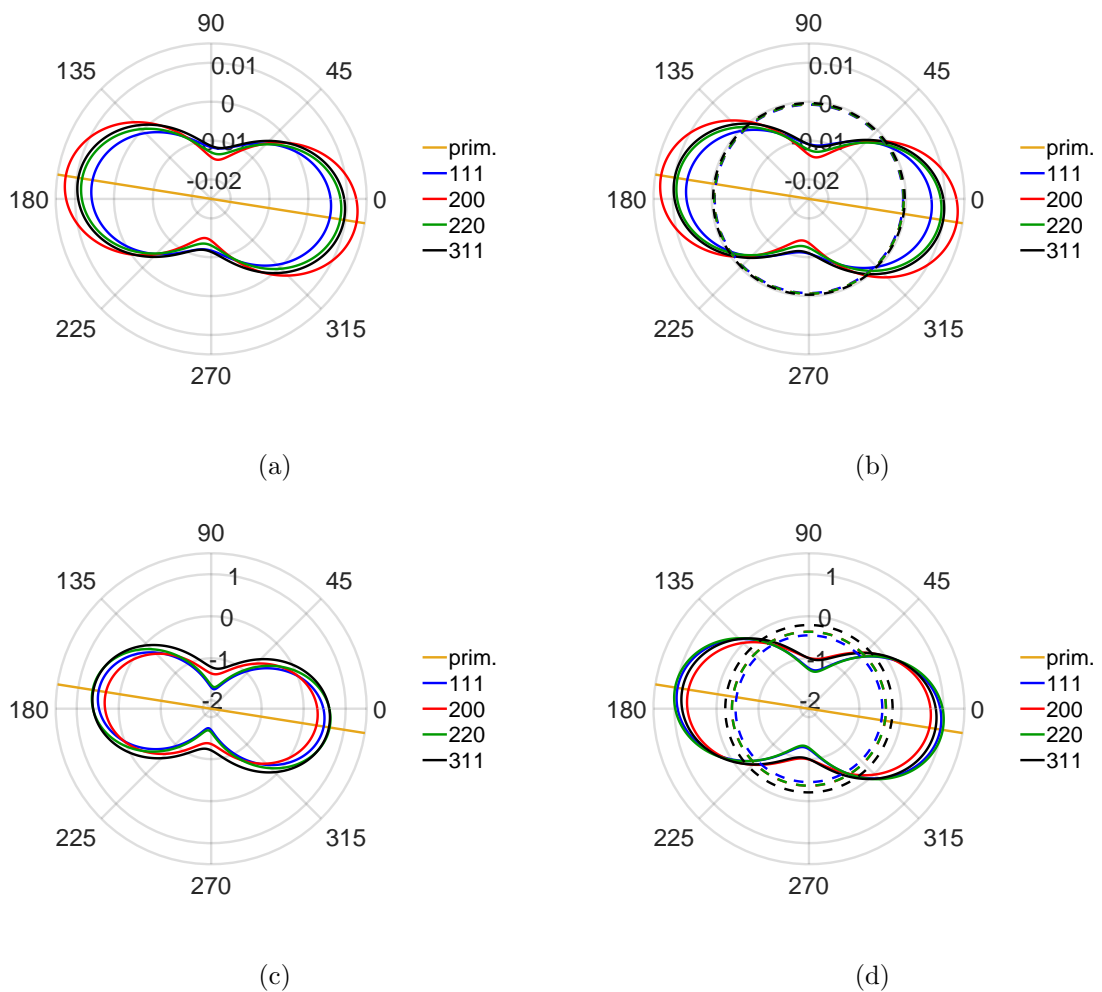


Abbildung 4.35: a) Dehnung und b) die Zerlegung in Dehnungsdeviator und isotrope Dehnung (gestrichelt) zum Zeitpunkt #4. c) und d) zeigt das gleiche für Spannungen. Die Orientierung der primären hkl -Richtung – hier in Zugrichtung – wird durch die orange Linie markiert.

und Dehnungstensoren, deutliche Signaturen hinterlässt. Zwischen #3 und #4 ist dieser Übergang am deutlichsten, weshalb die Diskussion der Einzeltensoren anhand dieses Beispiels durchgeführt wurde. Dabei zeigen sich zwar interessante Details, im Grunde werden aber nur die zuvor schon bestehenden Befunde bestätigt. Da die Betrachtung von Einzeltensoren schnell ausufernd wird, wird im Folgenden darauf verzichtet, sofern sich keine zusätzlichen Erkenntnisse daraus ableiten lassen. Abschließend sei aber noch darauf hingewiesen, dass die scheinbare Koaxialität der gezeigten Spannungs- und Dehnungstensoren keinesfalls ein typisches Ergebnis ist und dass darauf basierend nicht geschlossen werden kann, dass die elastische Anisotropie hier nicht beobachtbar ist. Der Eindruck entsteht dadurch, dass bisher nur ausgezeichnete primäre hkl -Richtungen berücksichtigt wurden. Weicht man von diesen ab, sind

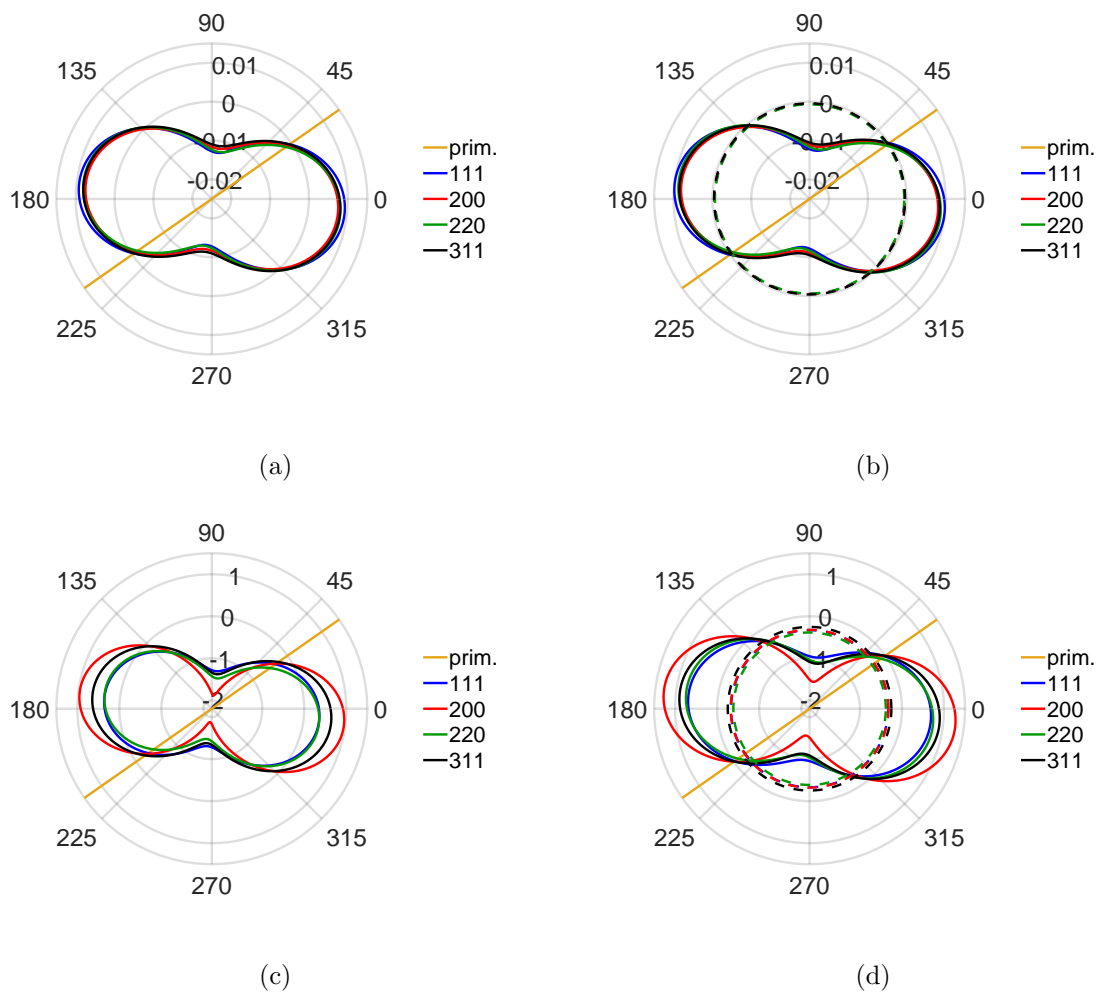


Abbildung 4.36: a) Dehnung und b) die Zerlegung in Dehnungsdeviator und isotrope Dehnung (gestrichelt) zum Zeitpunkt #4. c) und d) zeigt das gleiche für Spannungen. Die Orientierung der primären hkl -Richtung – hier in entlang der Scherebenenormalen – wird durch die orange Linie markiert.

die Hauptachsen von Spannungs- und Dehnungstensor in der Regel nicht mehr koaxial und die Abweichungen hängen von hkl ab. Als Beispiel sind in Abb. 4.37 Dehnungen (a) und Spannungen (b) zum Zeitpunkt #4 mit primärer hkl -Richtung in 60° -Richtung gezeigt, wo offensichtlich keine Koaxialität mehr besteht.

Die Daten zu den Gitterdehnungen können in dem Programm *Tensor Viewer* vollständig in Augenschein genommen werden (siehe Anhang A.3, S. 394).

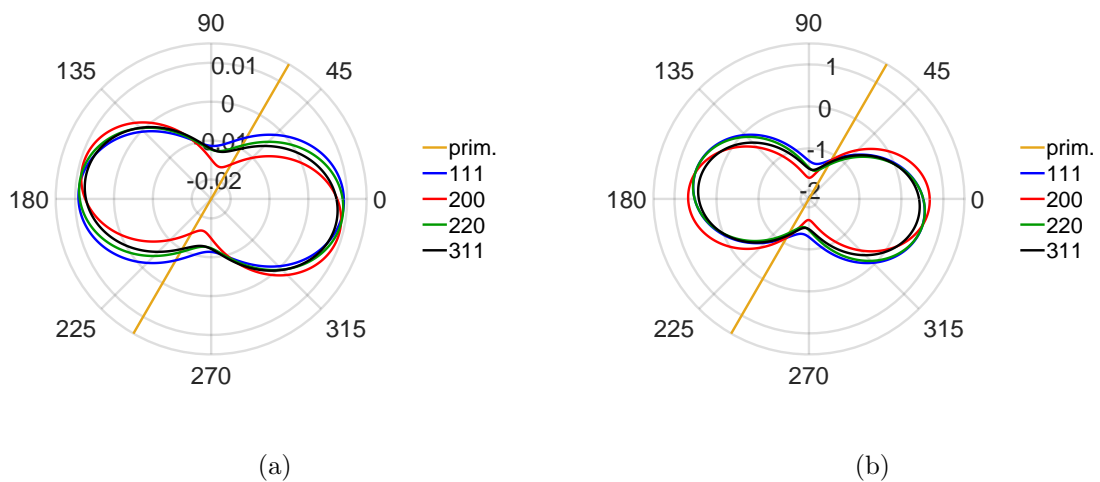


Abbildung 4.37: a) Dehnung und b) Spannungen zum Zeitpunkt #4. Die Orientierung der primären hkl -Richtung wird durch die orange Linie markiert.

4.2.4 Intensität

Als nächstes wird die über den gesamten aktiven Bereich des Detektors integrierte Energie E_D bzw. Intensität der gestreuten Röntgenstrahlen betrachtet, deren Änderung ein Maß für die Änderung der Anzahl aller streuenden Atome N darstellt; die Richtungsinformation bleibt bei dieser Betrachtung zunächst außen vor. Die Proportionalität $E_D \propto N$ gilt aber nur dann, wenn die Intensitätsverteilung über den Streuwinkel 2θ unverändert bleibt, da ansonsten alle streuwinkelabhängigen Terme im Vorfaktor der Intensität bzw. E_D (z.B. Atomformfaktor, Polarisationsfaktor, Lorentz-Faktor, usw.) die Gesamtintensität beeinflussen können. Wenn sich also eine Textur ausbildet, ist $E_D \propto N$ nicht mehr streng erfüllt. Gleiches gilt, falls es zu einer Änderung der Anteile von Korngrenz- und Kristallvolumen kommt, da dadurch Intensität aus dem schmalen 2θ Bereich der Peaks in den diffusen Untergrund umverteilt wird oder umgekehrt.

Die Gesamtenergie E_D ist in Abb. 4.38a über den kompletten zeitlichen Verlauf der Verformung aufgetragen und zeigt einen monotonen Anstieg bis #5 und ab dann eine Stagnation bis #6. In Abb. 4.38a ist zusätzlich eine einfache Abschätzung der Entwicklung der Gesamtenergie auf Grundlage der geometrischen Veränderung des Steges dargestellt (Abschätzung). Dabei wurde die relative Änderung der Dichte des Materials, die Zunahme des durchstrahlten Volumens durch die Dehnung in z-Richtung, sowie die erhöhte Absorption durch die größere Materialdicke in z-Richtung berücksichtigt. Dehnungen in x- und y-Richtung sind nur indirekt durch die Dichteänderung relevant, da die Fläche des durchstrahlten Volumens

in der x-y-Ebene durch die konstante Strahlgeometrie unverändert bleibt. Konkret gilt für die Änderung der Gesamtintensität aufgrund der Absorption:

$$I(t) = I(0) \exp(-\mu \rho(t) b (1 + E_z(t))). \quad (4.5)$$

Hier ist μ der Absorptionskoeffizient, ρ die Dichte und b die Anfangslänge des Steges in Strahlrichtung. Die gestreute Intensität I_s ist proportional zu der Anzahl der streuenden Atome und der momentanen Intensität, also:

$$I_s(t) \propto I(t) \rho(t) (1 + E_z(t)). \quad (4.6)$$

Für die zeitliche Entwicklung der gestreuten Intensität I_s gilt also mit Gl. (4.5) und Gl. (4.6):

$$I_s = I(0) \frac{\Delta\rho(t)}{\rho(0)} (1 + E_z(t)) (1 - \exp(-\mu b(\rho(t) (1 + E_z(t)) - \rho(0)))). \quad (4.7)$$

Die Abschätzung stimmt mit den Rohdaten bis knapp über 400s (zwischen #4 und #5) sehr gut überein und liefert damit eine unabhängige Bestätigung dafür, dass die Rekonstruktion der Stegdehnung aus den Kameradaten in diesem Bereich akkurat ist. Umgekehrt ist damit auch gezeigt, dass der Anstieg der Gesamtintensität in der Streuung bis zu diesem Punkt ein rein geometrischer Effekt ist. Danach kommt es zu Effekten, die oben genannte Voraussetzungen verletzen.

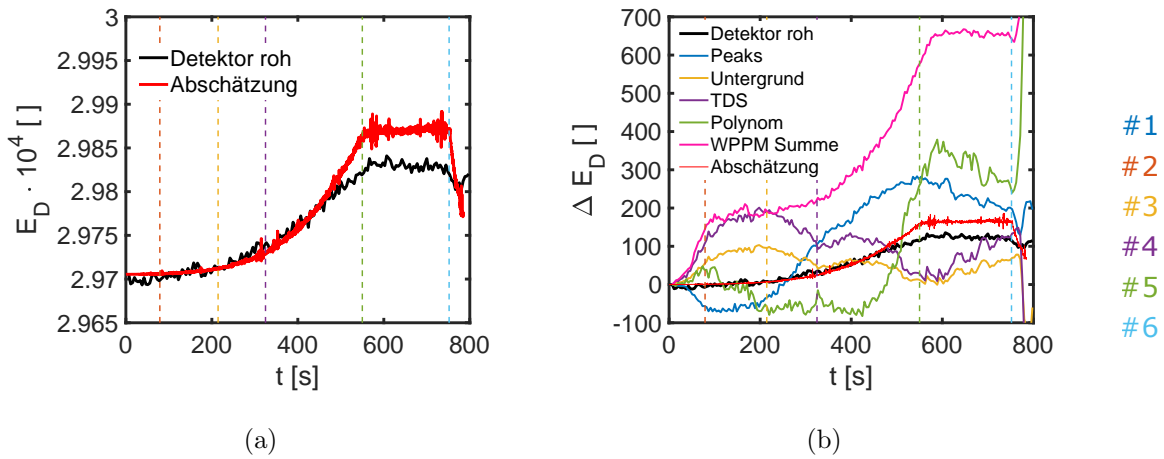


Abbildung 4.38: a) Integrierte Gesamtenergie auf dem aktiven Bereich des Detektors und die Abschätzung aus der Geometrieänderung des Stegbereiches. b) Änderung der Größen aus a) und Zerlegung der Energieänderung aus der WPPM-Anpassung (WPPM Summe) in Einzelbeiträge.

In Abb. 4.38b ist die Energieänderung ΔE_D sowohl aus den Rohdaten, als auch aus der Abschätzung und der WPPM-Anpassung (WPPM Summe) aufgetragen. Für Letztere sind

außerdem die zeitlichen Entwicklungen der verschiedenen Bestandteile der WPPM dargestellt, also der Beitrag der Bragg-Peaks, der TDS und des restlichen Untergrundes (Compton-Streuung, monotone Laue-Streuung), sowie der Teil des Untergrunds, der in der WPPM durch das Polynom 2. Grades beschrieben wird (Polynom). Das ist der Teil, der auch dann vorliegt, wenn keine Probe im Strahl ist, also durch andere Effekte wie z.B. Luftstreuung, Detektorrauschen, etc. erzeugt wird und nur schwach von der Probe beeinflusst wird.

Zunächst fällt auf, dass die Gesamtänderung ΔE_D in allen Fällen im Vergleich zur Gesamtenergie relativ gering ist und unterhalb von 3% liegt. Zur Gesamtenergie trägt der durch das Polynom beschriebene Untergrund ca. 3/4 bei.

Die modellierte Gesamtenergie übersteigt die aus den Rohdaten extrahierte über die gesamte Verformung hinweg deutlich ($\Delta E_D > 0$), ist aber ebenfalls monoton wachsend. Ihre einzelnen Bestandteile zeichnen ein komplexeres Bild. Zunächst sinkt der Anteil der Intensität aus den Peaks bis #3 und wächst dann stark an bis #5, wohingegen die beiden Untergrundbestandteile (TDS und Untergrund) einen entgegengesetzten Trend aufweisen. Da TDS und Untergrund im Modell aneinander gekoppelt sind, ist das zwangsweise der Fall. Im Modell wird also anfänglich Intensität aus den Peaks in den Untergrund umverteilt. Der Polynom-Untergrund zeigt bis knapp oberhalb von 400s (zwischen #4 und #5) eine leichte negative Steigung und nimmt dann bis #5 rapide zu. Das stimmt mit dem Zeitpunkt überein, in dem auch die einfache, geometrische Abschätzung beginnt von den Rohdaten abzuweichen. Im Zuge dessen nimmt auch der Unterschied zwischen der WPPM Summe und den Rohdaten zu, was den Schluss nahelegt, dass während der plastischen Verformung zwischen #4 und #5 ein neuer Mechanismus in der Probe einsetzt, der die Röntgenstreuung beeinflusst, aber nicht korrekt in der WPPM berücksichtigt wurde.

Denn diese ist trotz deutlicher Umverteilung von Intensität zwischen den verschiedenen Anteilen über die Verformung hinweg offenbar nicht in der Lage, die Intensität der Rohdaten exakt zu reproduzieren. Stattdessen kommt es zu einer systematischen Überschätzung, vor allem oberhalb von 400s. Aufgrund der Freiheitsgrade der WPPM-Anpassung in Bezug auf die Gesamtintensität und die relativen Intensitäten der Peaks kann dieses Verhalten nicht nur durch eine einfache Texturbildung erklärt werden. Genauso ist eine Änderung der Untergrundintensität als Ursache für die Fälle ausgeschlossen, die sich mit dem Polynom 2. Grades in den oben gelisteten Grenzen darstellen lassen (siehe Tabelle 3.5, S. 207). Es gibt also im Detail Effekte in der Probe, die eine Umverteilung von Intensität in 2θ -Richtung bewirken, die durch das WPPM-Modell systematisch nicht korrekt abgebildet werden.

Betrachtet man die Intensitätsabweichungen für jedes Polarwinkelsegment $\Delta\varphi$ getrennt, zeigt sich über den gesamten Verformungsprozess hinweg ein sechszähliges Muster (siehe Abb. 4.39a). Zwischen #1 und #4 bleiben die relativen Abweichungen in ihrer Polarwinkelabhängigkeit stabil mit einer Gesamttendenz zu negativen Werten. Zwischen #4 und #5 tritt dann eine starke Änderung auf, die an den Orten der vorherigen Maxima nun vergleichsweise stark ausgeprägte Minima aufweist.

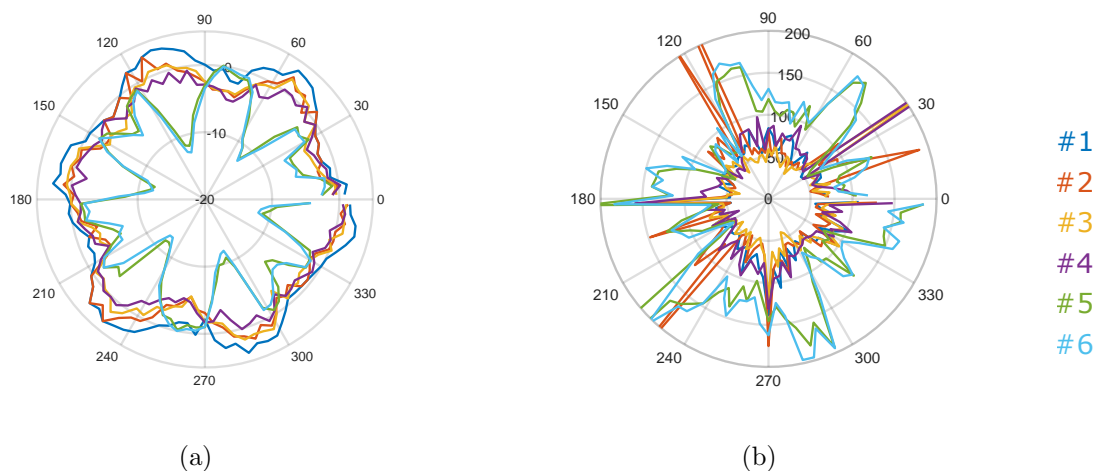


Abbildung 4.39: a) Polardarstellung der Abweichung der Energie auf dem Detektor zur WPPM (ΔE) in den Polarsegmenten zu den Zeitpunkten #1 bis #6.
b) Residuum aus der WPPM-Anpassung zu den Zeitpunkten #1 bis #6.

Vergleicht man diese Intensitätsabweichungen mit den Residuen aus der WPPM-Anpassung (siehe Abb. 4.39b), zeigt sich in den Fällen ab #5 ein direkter Zusammenhang zwischen großen Intensitätsabweichungen und großem Residuum, also schlechter Anpassung³. Bis #4 ist dieser Zusammenhang praktisch nicht vorhanden.

Um eine mögliche Ursache dieser auffälligen Abweichungen zu identifizieren, sollen nun drei Diffraktogramme und ihre Anpassungen zum Zeitpunkt #5 betrachtet werden. Diese Diffraktogramme (siehe Abb. 4.40) stammen aus den Winkelsegmenten $\varphi = 50^\circ$, $\varphi = 82^\circ$ und $\varphi = 134^\circ$ und repräsentieren folgende drei Fälle:

- $\varphi = 50^\circ$: starke Intensitätsabweichung, großes Residuum
- $\varphi = 82^\circ$: kleine Intensitätsabweichung, mittleres Residuum
- $\varphi = 134^\circ$: kleine Intensitätsabweichung, kleines Residuum

Die Anpassungen reproduzieren in allen Fällen die wesentlichen Merkmale der Diffraktogramme. Ein durchgängiges Problem stellt der 220-Peak dar (3. von links), der in allen Fällen von der WPPM-Anpassung überschätzt wird, vor allem im Bereich der rechten Flanke. Die deutlichen Abweichungen im Bereich des 111-Peaks werden durch die hohe Intensität dieses Peaks und seine steilen Flanken erzeugt und bestehen in ähnlicher Form bei allen Anpassungen. Der entscheidende Unterschied zwischen den drei Anpassungen liegt aber darin, dass für $\varphi = 50^\circ$ das Diffraktogramm durch die Anpassung insgesamt überschätzt wird, also die ΔE_D Kurve hauptsächlich unterhalb von null liegt. Bei $\varphi = 82^\circ$ ist das schwächer ausgeprägt und bei $\varphi = 134^\circ$ ist ΔE_D relativ gleichmäßig um null verteilt.

³„Schlecht“ ist hier im Vergleich zu den vorherigen Anpassungen zu verstehen.

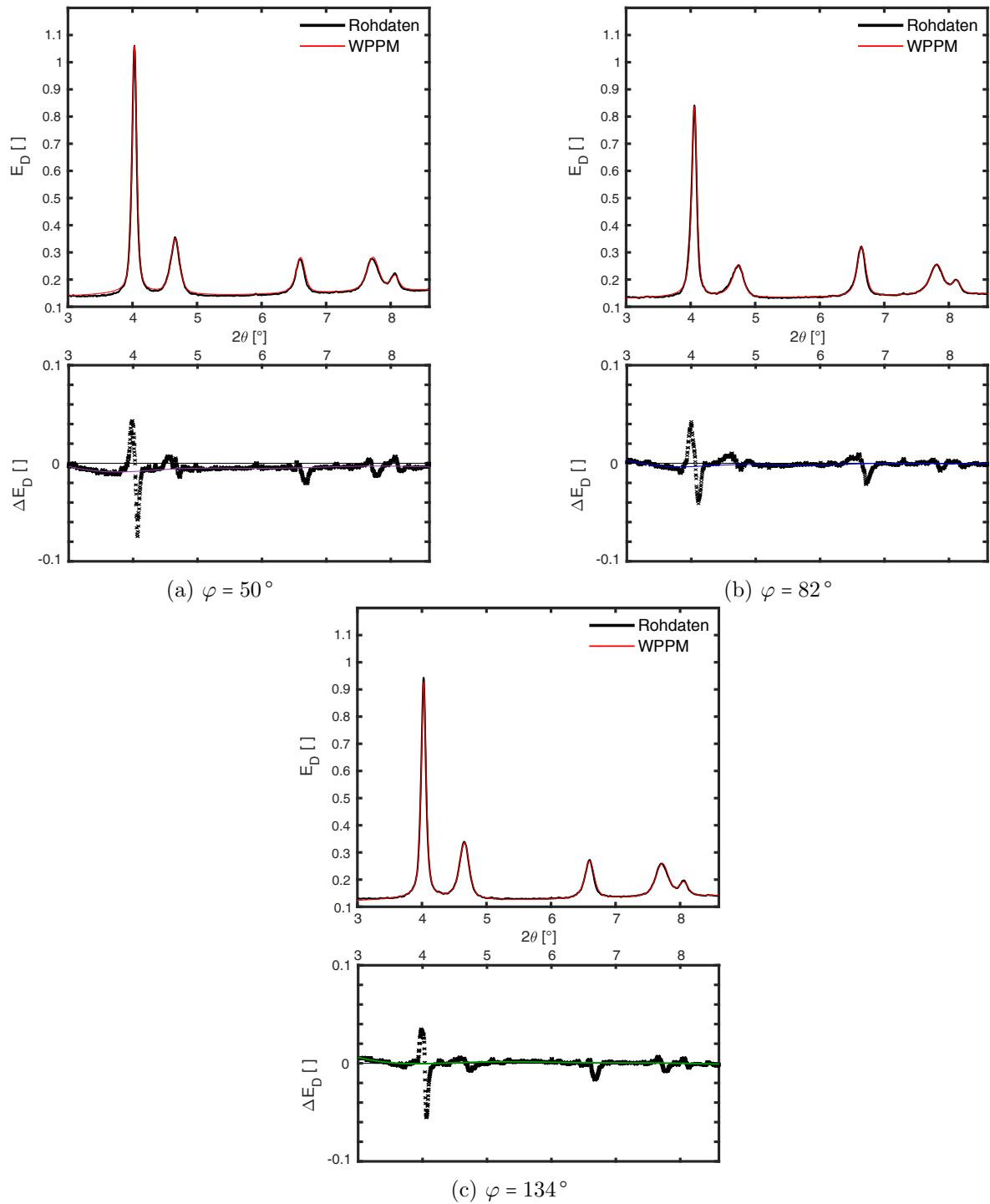


Abbildung 4.40: Diffraktogramme und ihre WPPM-Anpassung zum Zeitpunkt #5 aus drei unterschiedlichen Polarwinkelsegmenten (siehe auch *WPPM-Fit Viewer*). Zusätzlich ist die Abweichung ΔE_D dargestellt, deren Verlauf jeweils durch ein Polynom 9. Grades angepasst wurde.

Zur genaueren Untersuchung wurden die ΔE_D Kurven in Abb. 4.40 mit einem Polynom 9. Grades angepasst, wodurch der Verlauf von ΔE_D erfasst wird, ohne jedoch die Abweichungen in den Peakflanken zu berücksichtigen. In Analogie zu den Diffraktogrammen handelt es sich hier sozusagen um den Untergrund der Abweichungen ΔE_D . Die Fits sind in Abb. 4.41 in höherer Auflösung in ΔE_D aufgetragen. Im Fall von $\varphi = 50^\circ$ trägt der Untergrund der Abweichung allein bereits 72% der gesamten Abweichung bei und ist damit hauptverantwortlich für die in Abb. 4.39a (S. 272) gezeigten, φ -periodischen Abweichungsminima. Die Abweichungen in den Peakflanken sind also nicht entscheidend.

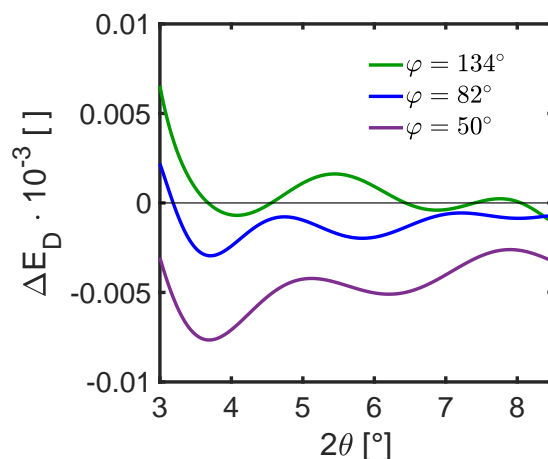


Abbildung 4.41: Detailansicht der Fits an ΔE_D aus Abb. 4.40.

Die Form der welligen ΔE_D Verläufe in Abb. 4.39a entspricht keinem in der WPPM-Anpassung enthaltenen Modellbestandteil. Eine Anpassung dieses Verlaufs ist damit grundsätzlich nicht möglich und verlangt nach einer Erweiterung des Modells um einen offenbar fehlenden Bestandteil. In der WPPM-Anpassung, wie sie in dieser Arbeit zum Einsatz kommt, wird eine Minimierung des Residuums dadurch erreicht, dass die Intensität der Rohdaten überschätzt wird, wodurch die Auswirkung dieses fehlenden Modellbestandteils minimiert wird. Das bedeutet, dass die in Abb. 4.39a gezeigten ΔE_D keine akkurate Abbildung des Intensitätsprofils des fehlenden Bestandteils sind und nur einen Anhaltspunkt für die Natur desselben liefern. In diesem Sinne erinnern die ΔE_D an eine an der x-Achse gespiegelte Signatur von Streuung an amorphen Materialien, deren breite Maxima charakteristisch für die Verteilung von nächsten Nachbarabständen sind [62]. Die Spiegelung an der x-Achse wird durch die Überschätzung der Intensität durch die WPPM-Anpassung verursacht.

In der verwendeten WPPM-Anpassung ist kein Modell für Streuung an einer amorphen Phase enthalten. Das Vorhandensein von Nichtgleichgewichtskorngrenzen führt aber lokal sicherlich dazu, dass amorph erscheinende Anordnungen von Atomen in Richtung des Streuvektors existieren, die eine wellige, schwach ausgeprägte Signatur im Beugungsbild erzeugen könnten.

Der damit am nächsten verwandte Bestandteil der WPPM-Anpassung ist die TDS, die prinzipiell auch statische Verrückungsschwankungen abbilden kann. Sie ist jedoch hier immer in Bezug auf Kristallgitter gerechnet, was zu ausgeprägten Spitzen im Bereich der hkl -Reflexe im Streubild und konkaven Flanken der TDS-Maxima führt (siehe Abb. 3.46, S. 202). Beide Merkmale treten bei der Streuung an amorphen Materialien nicht auf.

Es sei darauf hingewiesen, dass die Amplitude dieser Schwankung in ΔE_D selbst zum Ende der Verformung noch sehr gering ist. Dennoch lässt sie sich auch schon zu Beginn der Verformung feststellen, wo die Residuen noch deutlich kleiner sind. Die Wellenform ist dann mit noch geringerer Amplitude symmetrisch um die Nulllinie verteilt.

Allerdings erklärt die Streuung an amorphen Strukturen nur einen geringen Teil von ΔE_D in Abb. 4.39a (S. 272), und insbesondere nicht die Unterschiede zwischen den verschiedenen Winkeln φ . Das Thema wird später wieder aufgegriffen, zuvor muss jedoch ein anderer Aspekt der Intensität betrachtet werden.

Eine robuste und instruktive Größe, die sich aus der Intensität ableiten lässt, ist die relative Intensitätsänderung eines hkl -Peaks in einem Winkelsegment während der Verformung ($I_{hkl} - \langle I_{hkl, \#1} \rangle_\varphi$). Die Bezugsgröße $\langle I_{hkl, \#1} \rangle_\varphi$ ist die über alle φ -Segmente gemittelte Intensität des Peaks hkl zu Beginn der Verformung ($\#1$), die für alle Polarwinkelsegmente gleich ist und so Vergleiche zwischen verschiedenen Polarwinkelsegmenten erlaubt. Bei einer Normierung auf die Anfangsintensität des jeweiligen Winkelsegmentes wäre diese Eigenschaft nicht erfüllt. Um die Intensitäten verschiedener Peaks im Sinne von $\Delta I t = \Delta E_D \propto \Delta N$ zu interpretieren und miteinander zu vergleichen, ist es außerdem notwendig, den 2θ und hkl -abhängigen Einfluss des Vorfaktors aus den Intensitätsänderungen herauszurechnen. Hier wird eine vereinfachte Variante benutzt, in der in jedem Zeitschritt für jeden hkl -Peak der über φ gemittelte Vorfaktor $\langle V F_{hkl} \rangle_\varphi$ verwendet wird. Da nur der Vergleich zwischen den Intensitäten verschiedener Peaks, nicht jedoch deren Absolutwerte, von Interesse sind, werden die modifizierten Intensitäten I' mit $(\langle V F_{hkl} \rangle_\varphi / \langle V F_{111} \rangle_\varphi)^{-1}$ skaliert. Der 111-Peak dient hier als frei wählbarer Bezugspunkt und es gilt

$$I' = (I_{hkl} - \langle I_{hkl, \#1} \rangle_\varphi) \cdot (\langle V F_{hkl} \rangle_\varphi / \langle V F_{111} \rangle_\varphi)^{-1}. \quad (4.8)$$

Es sei noch einmal betont, dass dieser Schritt essenziell für die Vergleichbarkeit über verschiedene Peaks hinweg ist und ein Auslassen desselben teilweise völlig falsche Eindrücke in Bezug auf die Anzahl streuender Atome erwecken kann. Die so skalierten I' Werte sind nicht mehr direkt mit den vorherigen Intensitätswerten vergleichbar⁴, stellen dafür aber ein direktes Maß für ΔN dar.

Modifizierte Intensitäten I' sind für die Zeitpunkte $\#1$ bis $\#6$ in Abb. 4.42 dargestellt und zeigen Änderungen von bis zu 40% im Verlauf der Verformung. Abweichungen von der Anfangsintensität sind am deutlichsten zu den Zeitpunkten $\#5$ und $\#6$ ausgeprägt, wo sich

⁴Mit Ausnahme des 111 Peaks natürlich.

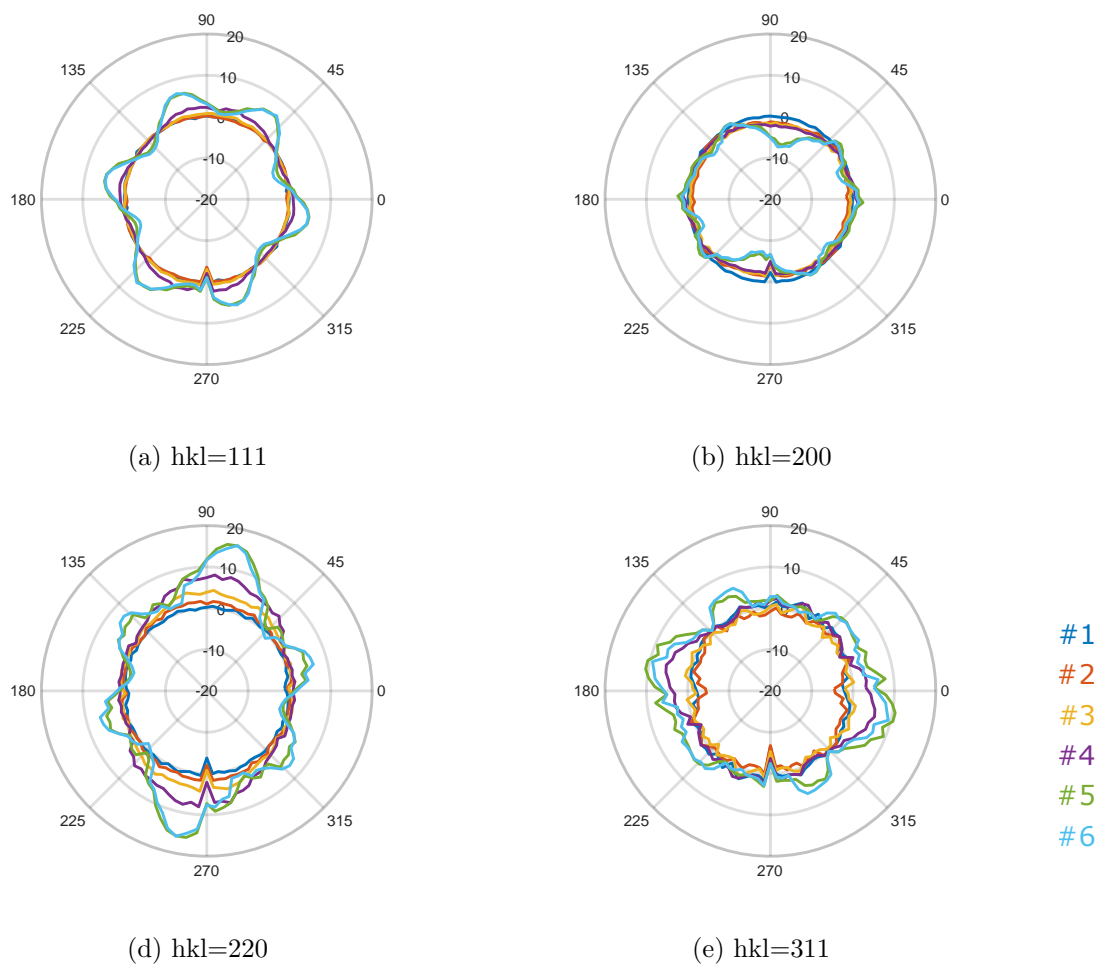


Abbildung 4.42: Integrale Intensitätsänderungen $\Delta I' = (I_{hkl} - \langle I_{hkl, \#1} \rangle_\varphi) / (\langle V F_{hkl} \rangle_\varphi / \langle V F_{111} \rangle_\varphi)$ bezogen auf den Anfangszustand (#1) (siehe Text). Gezeigt sind die Intensitätsänderungen zu den Zeitpunkten #1 bis #6.

eine φ -periodische Schwankung ausgebildet hat, wie sie prinzipiell z.B. auch schon in [28] für 111, 200 und 220 beobachtet wurden. Diese Strukturen bilden sich zwischen #4 und #5 aus. Zwischen #3 und #4 entwickelt sich eine davon verschiedene, einfachere Struktur von Minima/Maxima in den Hauptdruck- und/oder Hauptzugrichtungen. Vor #3 findet praktisch keine Änderung statt. Die Texturbildung ist also ein zweistufiger Prozess, der zunächst eine Übergangsstruktur bildet und dann ab #4 die endgültige Intensitätsverteilung ausbildet.

Positive Werte von I' bedeuten für den jeweiligen Peak, dass mehr Atome Teil der entsprechenden hkl -Ebenen in Streubedingung sind. Das kann einerseits durch eine Umorientierung der Körner, andererseits durch selektives Kornwachstum entsprechender orientierter Körner bewirkt werden. Eine Unterscheidung dieser beiden Anteile ist, rein auf Grundlage der integralen Intensitäten, nicht möglich und wird im Zusammenhang mit den Korngrößenbewertungen wieder aufgegriffen.

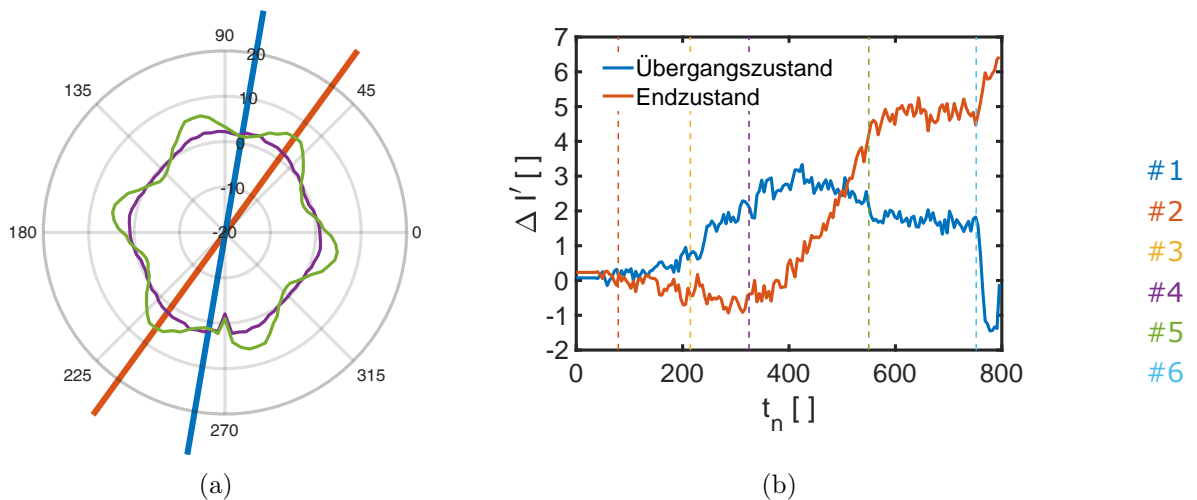


Abbildung 4.43: a) Intensitätsänderung $\Delta I'$ zu den Zeitpunkten #4 und #5 für $hkl = 111$. Die Lage der zur Berechnung der Texturentwicklung verwendeten Maxima wird durch die farbigen Linien markiert, wobei die Bedeutung der Farben wie in Abbildungsteil (b) ist. b) Intensitätsdifferenzen lokaler Maxima für $hkl = 111$. Diese Größe ist ein Maß für die Textur im Steg und zeigt die zeitliche Entwicklung des Übergangs- und Endzustandes. Der Übergangszustand ist durch $\Delta I'_{111} = \Delta I'_{111}(82^\circ)$ charakterisiert und der Endzustand durch $\Delta I'_{111} = \Delta I'_{111}(54^\circ) - \Delta I'_{111}(82^\circ)$.

Die vier hkl -spezifischen Intensitätsmuster aus Abb. 4.42 entwickeln sich synchron zueinander, sodass es für eine Quantifizierung dieser Texturbildung ausreichend ist, die Entwicklung der Maxima für einen einzelnen hkl -Reflex über die Zeit zu verfolgen. Hier wird dafür der Fall $hkl = 111$ gewählt, da damit eine einfache Unterscheidung des Übergangs- und Endzustandes möglich ist. Das Maximum des Übergangszustandes befindet sich in Hauptdruckrichtung bei $\varphi = 82^\circ$, sodass ein Maß für die Ausprägung des Übergangszustandes die Intensität des Maximums in diesen Richtungen ist, also $\Delta I'_{111} = \Delta I'_{111}(82^\circ)$. Der Endzustand unterscheidet sich vom Übergangszustand für $hkl = 111$ dadurch, dass das Maximum bei $\varphi = 82^\circ$ zu einem lokalen Minimum wird und u.a. bei $\varphi = 54^\circ$ ein neues lokales Maximum entsteht. Um ein Maß für die zeitliche Entwicklung nur dieser zweiten Komponente zu erhalten, kann man die Differenz dieses neuen Maximums zum neuen Minimum (alten Maximum) nutzen, also $\Delta I'_{111} = \Delta I'_{111}(54^\circ) - \Delta I'_{111}(82^\circ)$. In Abb. 4.43 ist die zeitliche Entwicklung des Übergangs- und Endzustandes zusammen mit der Lage der Intensitätsmaxima dargestellt.

Die Entwicklung des Übergangszustandes findet hauptsächlich zwischen #2 und #4 statt, also parallel zur Zunahme der Druckbelastung. Ab #4 setzt dann die Ausbildung des Endzustandes ein, die kontinuierlich bis #5 erfolgt.

An dieser Stelle bietet sich ein Rückbezug auf das Problem der Abweichungen der Intensität aus den Rohdaten und der WPPM-Anpassung an, denn die Positionen der Maxima der 111-Intensitätsänderung sind identisch mit den Positionen dieser Abweichungen (vgl. Abb. 4.39a, S. 272). Das legt die Vermutung nahe, dass die Ursache der Abweichung der modellierten Intensitäten von den Rohdaten in der Modellierung der Intensität des 111-Peaks liegt. Diese ist gleichzeitig der Skalierungsfaktor des gesamten modellierten Diffraktogramms; die Intensitäten der restlichen Peaks ergeben sich aus den bekannten Vorfaktoren. Um die Bildung einer Textur zu berücksichtigen, können der 200-, 220- und 311-Peak über die Faktoren i_{hkl} skaliert werden. Damit diese Faktoren nicht die Rolle des Debye-Temperaturfaktors übernehmen⁵, wird die Ähnlichkeit ihres Verlaufs zu dem des Debye-Temperaturfaktors bestimmt und daraus der Zusatzterm P_I in Gl. (3.20) (S. 171) abgeleitet. Wenn sich die Intensität durch die Texturbildung in einem Winkelsegment so ändern, dass die entsprechenden i_{hkl} eine höhere Ähnlichkeit zu einem möglichen Verlauf des Debye-Temperaturfaktors aufweisen, führt das zu einer Erhöhung von P_I , wodurch die Anpassung scheinbar schlechter wird. Später wird man sehen, dass die Debye-Temperatur in der Anpassung mit Aufkommen der Textur physikalisch unsinnige Werte annimmt um diesen Effekt zu kompensieren. Diese Wechselwirkung in der WPPM-Anpassung ist leider zu spät aufgefallen, sodass eine Korrektur dieses ungewollten Effektes aus Zeitgründen nicht mehr möglich war.

Die Intensitätsmaxima und -minima der gezeigten hkl -Reflexe sind in verschiedenen Orientierungen nicht unabhängig voneinander, sondern über die Kristallstruktur miteinander gekoppelt. Dieser Umstand wurde zuvor bei der Berechnung der Dehnungstensoren aus den Gitterdehnungen ausgenutzt. In diesem Zusammenhang wurden bereits in Abb. 3.53 (S. 221) und in Tabelle 3.8 (S. 222) die Winkelbeziehungen der verschiedenen Ebenen zueinander angegeben, die hier wieder bei der Interpretation der Intensitätsverteilung zum Zeitpunkt #5⁶ zur Anwendung kommen werden. Die deutlichsten Intensitätsänderungen gehen vom 220- und 200-Peak etwa in Druckrichtung aus ($\varphi \approx 82^\circ$); im Fall von 220 liegt dort ein Maximum in der Intensitätsänderung vor und bei 200 ein Minimum. Beide Änderungen sind also komplementär zueinander. Daher wird zunächst folgende, vereinfachende Hypothese genutzt: Allen beobachteten Intensitätsänderungen ist gemein, dass sie über solche Umorientierungen/Kornwachstum zustande kommen, dass die Intensität des 220-Peaks in Druckrichtung erhöht wird oder die des 200-Peaks verringert wird. Dadurch genügt es in erster Näherung, 220 und 200 entlang der Druckrichtung als primäre hkl -Richtung zu betrachten. Alle übrigen Intensitätsänderungen sollten sich dann aus den $h'k'l'$ -Beziehungen zu dieser Primärrichtung ergeben. Bei der Berechnung der Dehnungstensoren war es unerheblich, welche Kombinationen von sekundären $h'k'l'$ gleichzeitig vorliegen können; das ist hier anders. Daher wird die aus Abb. 3.53 (S. 221) bekannte Darstellung für die 220-Primärrichtung in ihre fünf

⁵Das würde praktisch immer passieren, denn die i_{hkl} sind in der Anpassung flexibler als ein einziger Debye-Temperaturfaktor.

⁶Zu diesem Zeitpunkt ist die Textur besonders ausgeprägt.

Bestandteile (A bis E) zerlegt, von denen jeder eine Kombination von gleichzeitig die Streubedingung erfüllenden Ebenen im Kristall repräsentiert. In Abb. 4.44 ist links der Bestandteil für 220-Primärrichtung aus Abb. 3.53 wiedergegeben und die Zerlegung davon ist rechts dargestellt. Für die sekundären $h'k'l'$ -Richtungen sind außerdem die Miller'schen Indizes angegeben. Zusätzlich ist in der Mitte die hkl -Richtung entlang des Röntgenstrahls, in die Zeichenebene hinein, dargestellt. Die Bestandteile A bis E können durch Rotation um die primäre 220-Richtung ineinander überführt werden. Dabei besitzen A und B eine zweifache Rotationsymmetrie und C, D und E eine vierfache. Entscheidender ist aber die Anzahl der Permutationen der Miller'schen Indizes der Normalenvektoren, die die tatsächliche Multiplizität der Komponenten verraten. Hier sind dann auch die Fälle berücksichtigt, bei denen die primäre Richtung entlang einer kristallographisch äquivalenten Richtung orientiert ist, z.B. $\bar{2}20$ anstatt 220. Damit ergeben sich folgende Multiplizitäten: A 12, B 6, C 8, D 24, E 24.

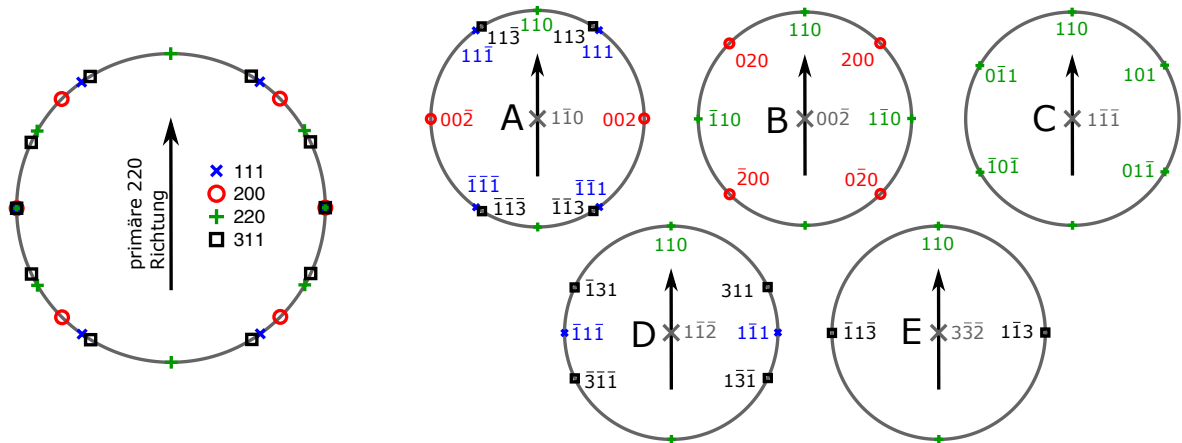


Abbildung 4.44: Zerlegung der Winkelbeziehungen verschiedener Ebenen in Bezug auf eine primäre 220-Ebene in Komponenten von gleichzeitig streuenden Ebenen.

In Abb. 4.45 ist das gleiche wie in Abb. 4.44 für 200 gezeigt. Hier existieren nur drei verschiedene Zerlegungen F, G und H, wobei F eine zweifache und G und H eine vierfache Rotationsymmetrie bei Drehungen um 200 besitzen. Für die Multiplizitäten gilt: F 6, G 12, H 18. Die Komponente F ist eine um 45° um $00\bar{1}$ gedrehte Variante von Komponente B, hier wurde also nur die primäre hkl -Richtung vertauscht.

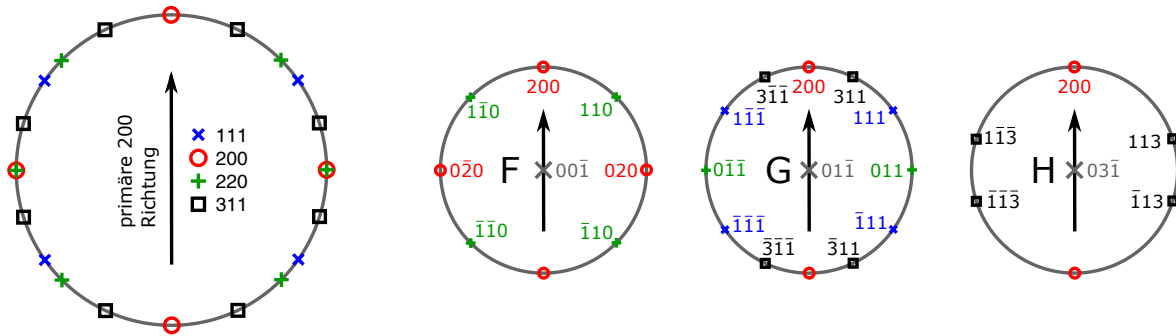


Abbildung 4.45: Zerlegung der Winkelbeziehungen verschiedener Ebenen in Bezug auf eine primäre 200-Ebene in Komponenten von gleichzeitig streuenden Ebenen.

Schließlich sei hier noch die Zerlegung für den Fall angegeben, dass die primäre Richtung 111 ist. Hier existieren zwei grundsätzlich verschiedene Zerlegungen I und J mit den Normalenvektoren vom Typ $\bar{1}10$ und $\bar{2}11$ (siehe Abb. 4.46). Genau genommen könnte die Zerlegung I in zwei einzelne Zerlegungen mit Normalenvektor $\bar{1}10$ und $\bar{1}\bar{1}0$ aufgespalten werden, die durch eine 180° -Drehung um die 111-Achse ineinander überführt werden können. Die Situation ist aber schon so unübersichtlich genug, weshalb darauf verzichtet wird. Auf die Wiedergabe des komplexen Falls mit 311-Primärrihtung wird hier ebenso verzichtet; der Anschaulichkeit wäre damit nicht geholfen.

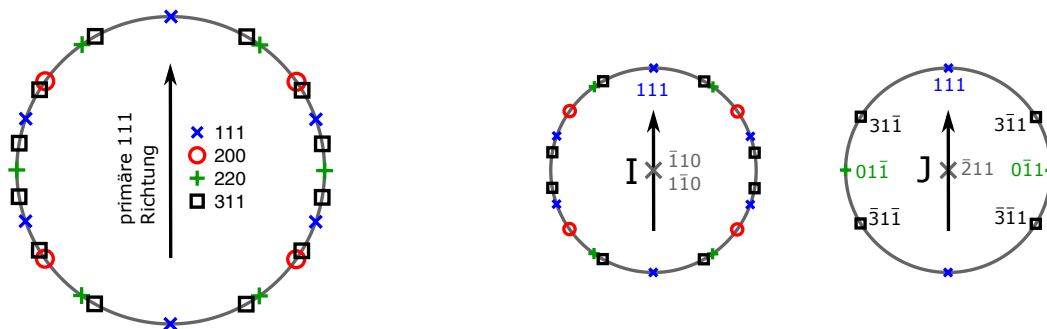


Abbildung 4.46: Zerlegung der Winkelbeziehungen verschiedener Ebenen in Bezug auf eine primäre 111-Ebene in Komponenten von gleichzeitig streuenden Ebenen.

Mit diesen Schablonen können jetzt die Beziehungen zwischen den Intensitätsänderungen untersucht werden. Dazu wurden Letztere für den Zeitpunkt #5 in einem gemeinsamen Polardiagramm in Abb. 4.47 (links) zusammengefasst; rechts davon sind die Zerlegungen A bis J gezeigt. Hier wurde zwecks besserer Übersichtlichkeit auf die Wiedergabe der Intensitätsänderungen von den hkl -Primärrihtungen verzichtet, die in der jeweiligen Zerlegung

keine Rolle spielen. In einem ersten Schritt wird Abb. 4.47 mit der einfachsten Annahme betrachtet, dass alle Komponenten A bis E, bzw. F bis H mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten. Dann sollten die Positionen der Maxima mit denen übereinstimmen, die in den Zerlegungen A bis E angegeben sind. Die der Minima sollten mit denen aus den Zerlegungen F bis H übereinstimmen. Dort wo sich Maximum und Minimum der selben Peakintensität überlagern, sollte die Gesamtbilanz eine Intensität nahe null ergeben. Das alles ist näherungsweise erfüllt, insbesondere wenn man beachtet, dass das Maximum/Minimum entlang der primären hkl -Richtung ($\varphi \approx 82^\circ$) relativ breit ist. Die groben Merkmale werden also schon mit dieser einfachen Betrachtung erfasst.

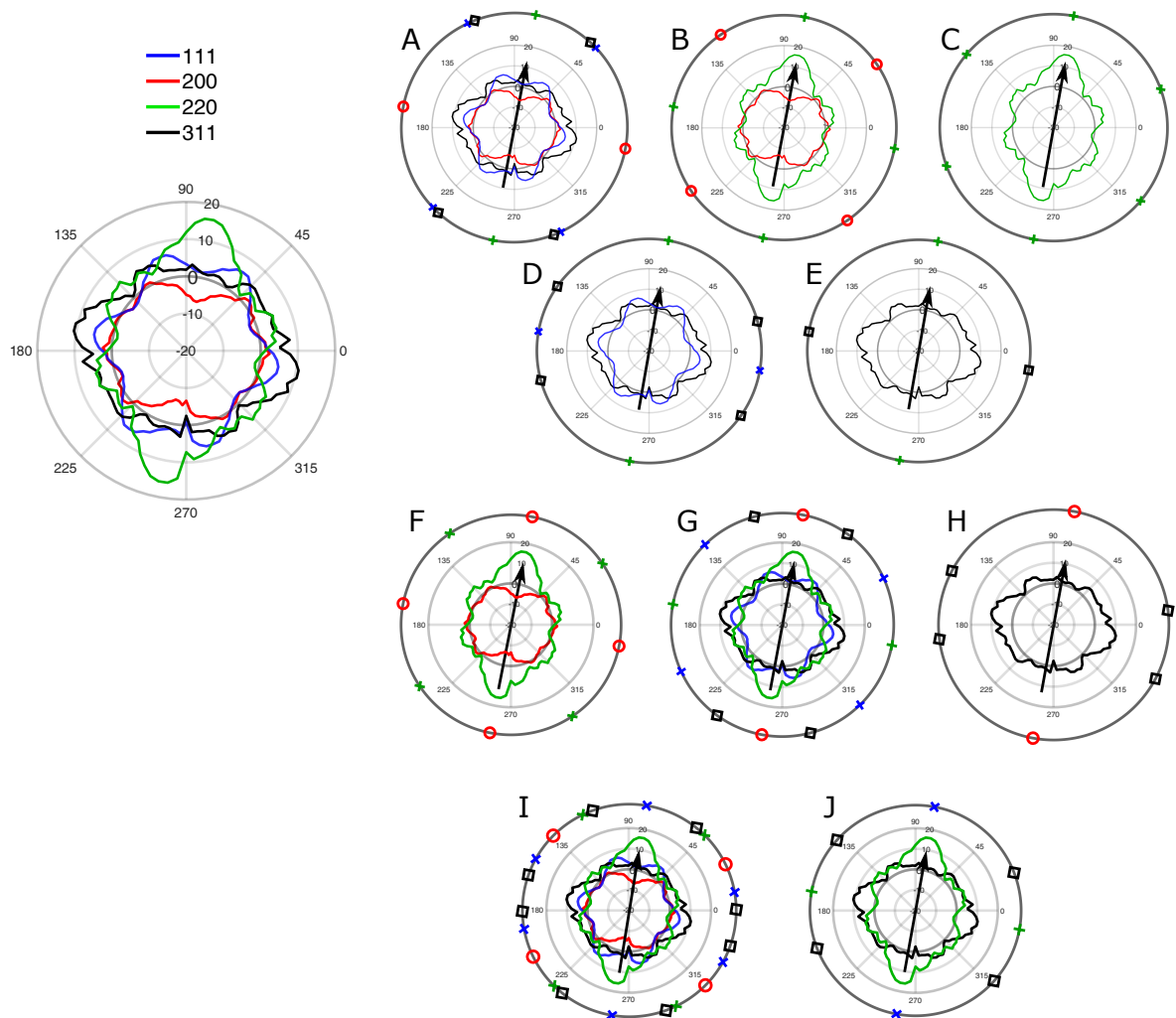


Abbildung 4.47: (links) Intensitäten I' zum Zeitpunkt #5 der verschiedenen hkl . (rechts) Wiederholung der Darstellung links, wobei für jede der Komponenten A bis J die primäre hkl -Richtung in Richtung des 220-Maximums ausgerichtet ist. Die hkl -Komponenten, die in einer Zerlegung nicht vorkommen, wurden aus den I' Darstellungen entfernt.

Für eine exaktere Analyse kann auf dieser Idee aufbauend ein Programm zur Anpassung der Intensitätsverteilung erstellt werden. Als Fitparameter dienen die modifizierten Intensitäten I' der Komponenten A bis J, die sowohl in der primären als auch in allen sekundären Richtungen gleichermaßen Beiträge zur Intensität beisteuern. Die kompletten Verteilungen aus Abb. 4.47 (links) ergeben sich dann aus der Addition aller Teilbeiträge. Um den kompletten Bereich des 220-Intensitätsmaximums in Druckrichtung zu erfassen, ist außerdem eine Variation der primären hkl -Richtung aller Komponenten notwendig. Diese Variation sollte auf einen Wertebereich beschränkt bleiben, in dem es nicht zu doppelten/uneindeutigen Intensitätsbeiträgen kommt. Dreht man beispielsweise die primäre 220-Richtung um ($\varphi = 60^\circ$), wird die primäre 220-Richtung in Komponente C identisch zu einer vorher sekundären $0\bar{2}2$ -Richtung. Um diese Fälle zu vermeiden, sollte die Winkelvariation $\delta\varphi$ nicht den kleinsten vorkommenden Winkel zwischen primären und sekundären hkl -Richtungen überschreiten. Der kleinste relevante Winkel ist hier zwischen der 111- und 220-Richtung mit $\Delta\varphi = 35.264^\circ$; die 311-Richtung ist nicht Teil des Modells und kann daher vernachlässigt werden. Aus technischen Gründen wird die Variation hier zwischen -38° und $+38^\circ$ relativ zu einer mittleren primären hkl -Richtung in 1° -Schritten durchgeführt; die globale, mittlere primäre hkl -Richtung entspricht etwa dem Maximum der 220-Intensität in Druckrichtung und ist ebenfalls ein Fitparameter. Zusätzlich wird über einen weiteren Parameter eine isotrope Intensitätszunahme berücksichtigt, was aufgrund der Dichtezunahme notwendig ist. Als technischer Unterbau dient eine modifizierte und vereinfachte Variante der WPPM-Anpassung (siehe Datenträger: `Texture_fit_3.m`, `texture_builder_3.m` oder Tabelle A.13, S. 397). Die Ergebnisse dieser Anpassungen sind für die Intensitätsänderungen zum Zeitpunkt #5 in Abb. 4.48 dargestellt und zeigen, in Anbetracht des einfachen Modells (enthält z.B. keine primären 311-Richtungen), eine hervorragende Reproduktion der Messdaten.

Die Fitparameter liefern ein Maß für die Beiträge der Komponenten A bis J in den verschiedenen Orientierungen, dargestellt in Abb. 4.49. Diese Parameterkombinationen liefern offenbar eine gute Beschreibung der Messdaten, es kann aber nicht garantiert werden, dass diese Ergebnisse eine eindeutige oder global optimale Lösung darstellen. Aufgrund der großen Anzahl an Fitparametern und der Komplexität der Abhängigkeiten sind diese Nachweise nicht einfach durchführbar und eine Diskussion anhand der Korrelationsmatrix führt hier nicht weiter, da sie größer als 700×700 wäre. Davon abgesehen liefern die Ergebnisse zumindest eine mögliche Erklärung der Daten und geben einen Einblick in die damit verbundenen Orientierungsverteilungen.

Zunächst fällt auf, dass der größte Teil der Intensitätsänderung von nur zwei Komponenten stammt: E und H (siehe Abb. 4.49c). Beide liefern ca. um eine Größenordnung höhere Beiträge als die restlichen Komponenten und sind damit hauptverantwortlich für das Maximum (220) und Minimum (200) in Druckrichtung, sowie das dazu senkrechte Maximum in der 311-Intensität. Die Komponenten A bis D sind in Abb. 4.49a dargestellt. A und C sind annähernd symmetrisch um die mittlere primäre hkl -Richtung verteilt und zeigen jeweils zu beiden Seiten

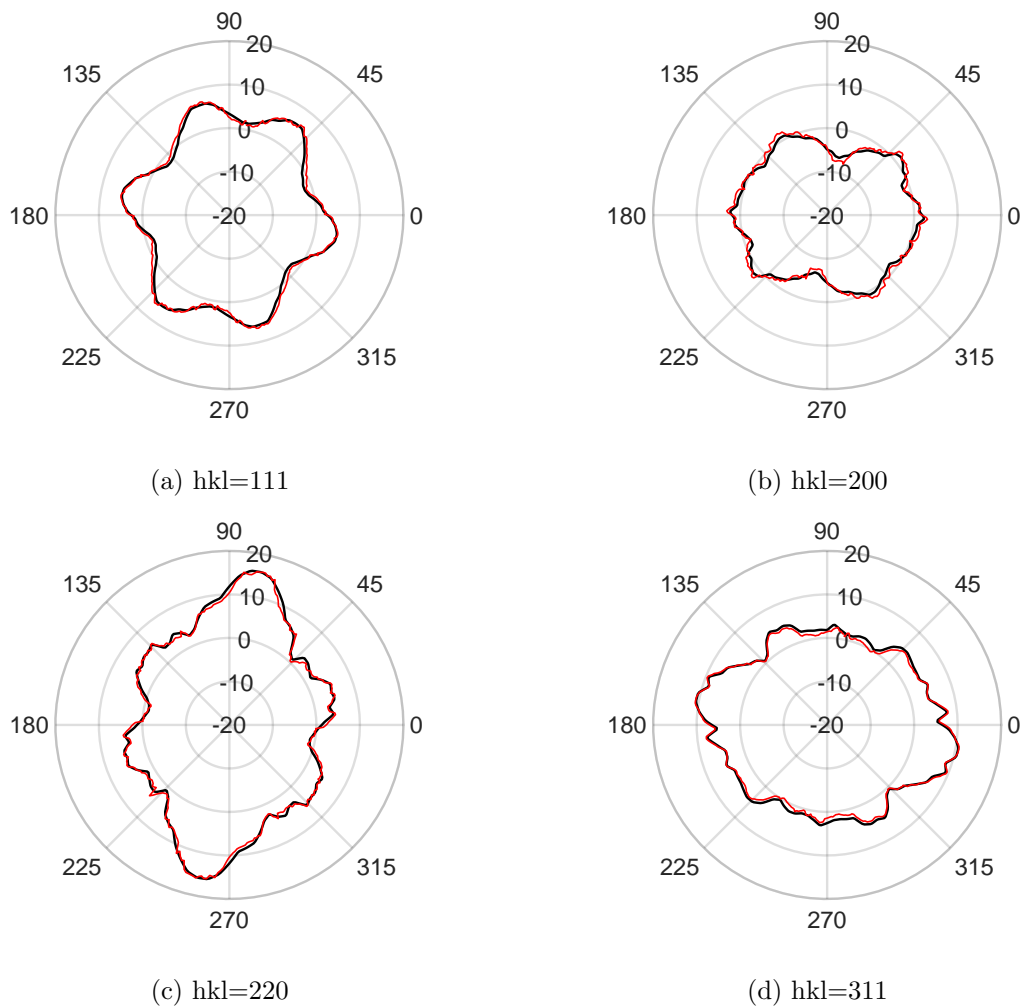


Abbildung 4.48: Gemessene Intensitätsänderungen $\Delta I'$ zum Zeitpunkt #5 (schwarz) und Anpassungen (rot) für die vier verschiedenen hkl -Beiträge. Die schwarz dargestellten Daten sind identisch zu denen, die in Abb. 4.47 (links) dargestellt sind.

ausgeprägte Maxima. Im Fall von C existiert ein zusätzliches, drittes Maximum bei kleinen Winkeln. Die Komponente D ist relativ schwach ausgeprägt und weist ein Minimum unterhalb der mittleren primären hkl -Richtung auf. Komponente B weicht von allen anderen dadurch ab, dass sie um die mittlere primäre hkl -Richtung durchgehend null ist und erst an den Rändern zwei klar definierte Maxima aufweist.

Insgesamt bewirken diese Verteilungen, dass in den Bereichen der maximalen Hauptdruckspannung tendenziell 111- und 220-Intensitäten zunehmen und im Bereich der maximalen Hauptzugspannung die 311-Intensitäten zunehmen. Gleichzeitig nehmen die 111-Intensitäten

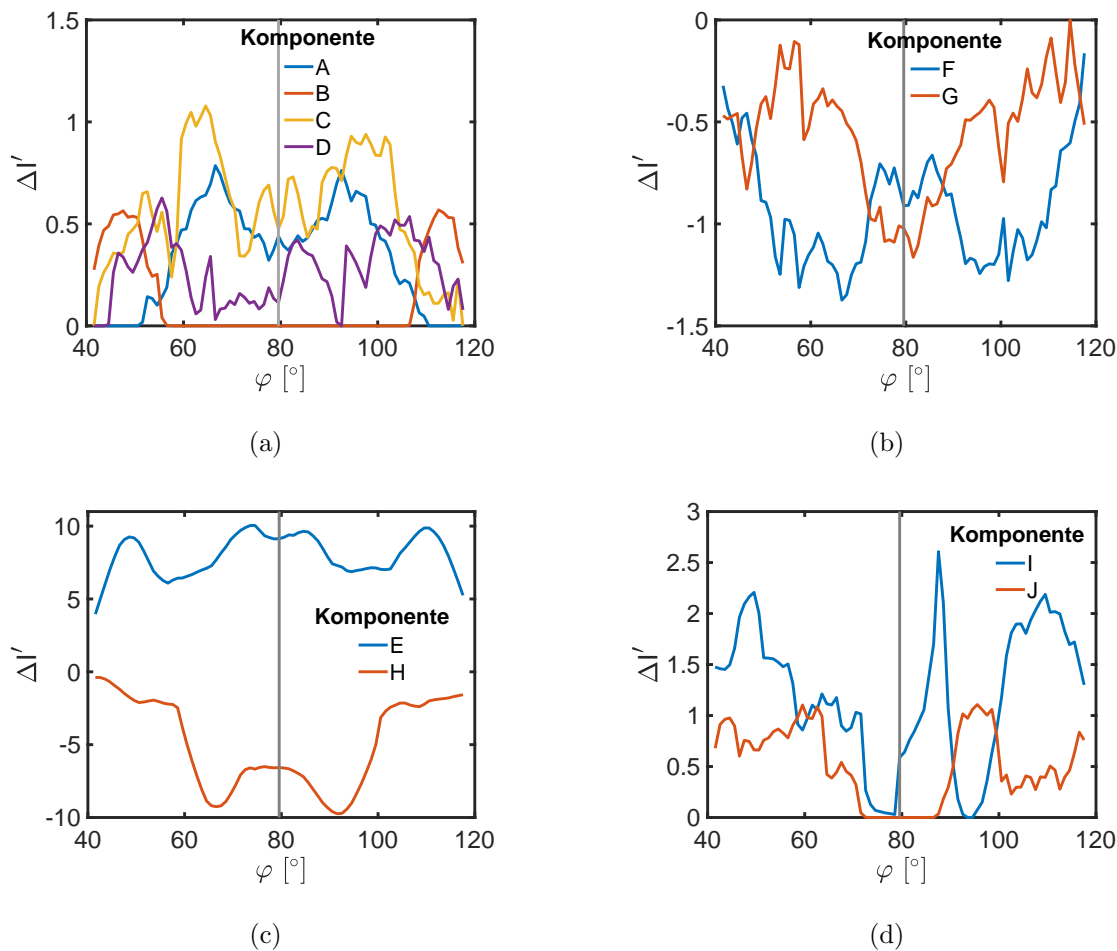


Abbildung 4.49: Beiträge der verschiedenen Komponenten A bis J zur Intensitätsänderung $\Delta I'$ für verschiedene Polarwinkelorientierungen der primären hkl -Achsen. Die globale, mittlere Orientierung der primären hkl -Richtung ist durch die graue vertikale Linie markiert.

in den Richtungen zu, in denen tendenziell hohe Scherspannungen an den 111-Ebenen angreifen. Die Zunahme der 200-Intensitäten erfolgt zwischen diesen ausgezeichneten Richtungen, wobei die Zunahme im Bereich der Zugspannungen höher ist als im Bereich der Druckspannungen. In Summe erfolgt diese Umorientierung bzw. das Wachstum der Körner derart, dass eine minimale Zunahme der elastischen Verzerrungsenergie während der Verformung/Belastung erreicht wird. Die vorherige Untersuchung der hkl und orientierungsabhängigen Spannungstensoren hat gezeigt, dass Druckspannungen in der Hauptdruckrichtung für alle Ebenen praktisch identisch sind (siehe Abb. 4.34c, S. 266). Die harten 111- und 220-Richtungen, die vornehmlich in diesem Bereich an Intensität zunehmen, erfahren daher die geringsten Dehnungen, wodurch die geringsten elastischen Verzerrungsenergien erzeugt werden. In Zugrichtung gibt es eine Kompensation von Spannungen und Dehnungen (siehe

Abb. 4.35c, S. 267), sodass der Effekt hier vernachlässigbar ist. Im Fall der Scherspannungen zeigt ein Blick auf Abb. 4.36 (S. 268), dass die Argumentation hier umgedreht werden muss, da entlang aller Ebenen die gleiche Scherung auftritt. Die entsprechend orientierten 111-Ebenen besitzen den geringsten Schermodul und erzeugen daher die geringsten Spannungen und damit den kleinsten Zuwachs an Verzerrungsenergie. Die gleiche Argumentation kann in ähnlicher Weise auf die Komponenten F und G angewandt werden. Anders als vorher, wird hier die Anzahl ungünstig orientierter Ebenen reduziert, es gibt also hauptsächlich weniger 200-Ebenen in Druck und Scherrichtung. Wie zu erwarten, fallen auch I und J in das gleiche Schema.

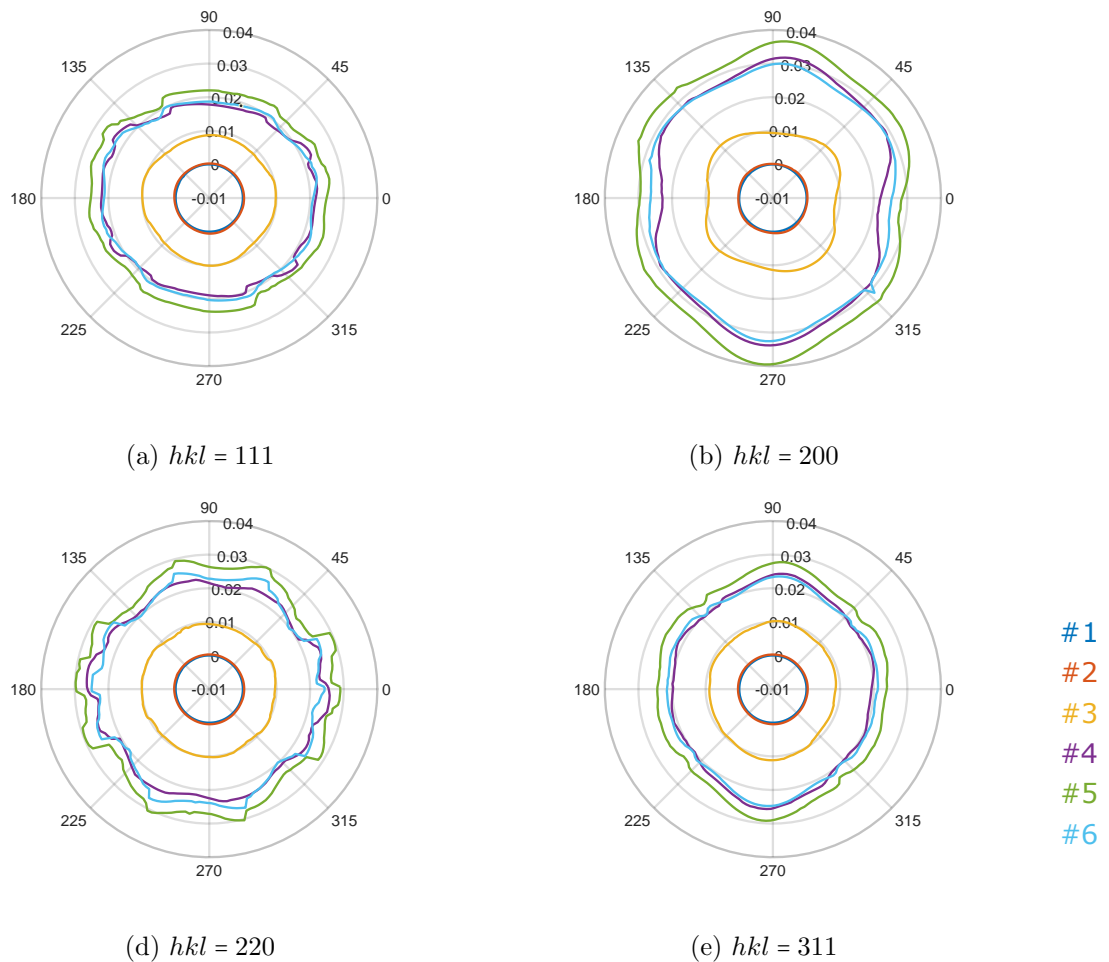


Abbildung 4.50: Verzerrungsenergiedichte für alle Orientierungen der primären hkl -Richtung zu den Zeitpunkten #1 bis #6.

Mit Hilfe der ungemittelten Spannungs- und Dehnungstensoren aus dem vorangegangenen Abschnitt, lassen sich diese Ausführungen zu den Unterschieden in der Verzerrungsenergie quantifizieren. Dazu wird aus den Spannungs- und Dehnungstensoren für jede Orientierung

der primären hkl -Richtung zu jedem Zeitpunkt die Verzerrungsenergiedichte $w_{hkl}(\varphi)$ berechnet. Für die Zeitpunkte #1 bis #6 ist das in Abb. 4.50 gezeigt. Bis #3 ist die Zunahme relativ gleichmäßig über alle Orientierungen für alle primären hkl -Richtungen verteilt. Es zeichnen sich aber bereits energetisch günstigere Orientierungen ab, z.B. 111 und 220 in Druckrichtung und 311 in Zugrichtung. Ab #4 treten die Unterschiede zwischen den verschiedenen primären Richtungen aber deutlich zu Tage. Diese Unterschiede in der Verzerrungsenergie liefern die treibende Kraft für die beobachteten Umorientierungen der Körner und die sich daraus ergebende Umverteilung von Peakintensitäten. Zudem wird hier deutlich, dass die Variation der Verzerrungsenergiedichten in Zugrichtung wesentlich kleiner ist als in Druckrichtung. Diese Darstellung stellt jedoch eine massive Vereinfachung des tatsächlichen Sachverhaltes dar, da nur noch primäre Richtungen betrachtet werden. Tatsächlich ist diese Energieminimierung, wie auch die Texturbildung zuvor, ein dreidimensionales Problem.

Zur Vollständigkeit sei hier noch erwähnt, dass der isotrope Intensitätszuwachs 0.98 beträgt; er ist also relativ gering, aber keineswegs vernachlässigbar.

Schließlich ist in Abb. 4.51 die Summe über alle hkl -spezifischen Beiträge der Intensitätsänderungen zum Ende der Verformung gezeigt, womit die gesamte Zunahme der Anzahl der in einem Winkelbereich φ streuenden Atome erfasst ist. Das bietet sich an, da das Korngrößenmodell in der WPPM-Anpassung keine hkl -Abhängigkeit enthält und dadurch auch nicht die hkl -spezifischen Intensitätsänderungen erklären könnte. Stattdessen sind die in Abb. 4.51 dargestellten, kumulierten Intensitätsänderungen die passende Vergleichsgröße.

Die komplette zeitliche Entwicklung der Intensitäten aller diskutierten Proben kann in dem Programm *Intensity Viewer* dargestellt werden (siehe Anhang A.3, S. 394).

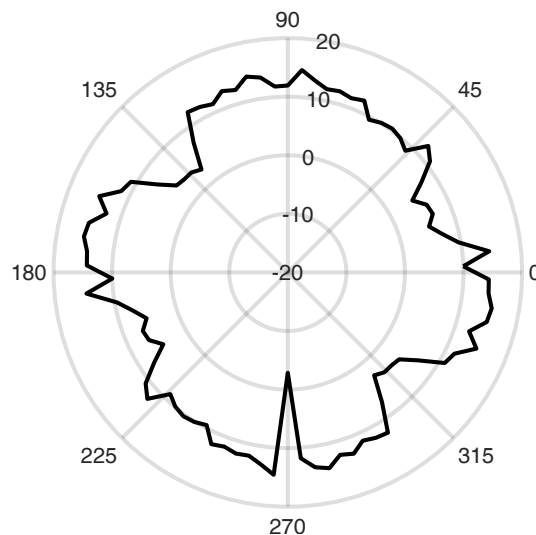


Abbildung 4.51: Summe über die skalierten Intensitätsänderungen $\Delta I'$ der Peaks 111, 200, 220 und 311 zum Zeitpunkt #5 (Summe über alle Kurven in Abb. 4.47, S. 281, links). Die Ebenenmultiplizitäten sind hier bereits implizit berücksichtigt.

4.2.5 Korngröße

Die Korngrößen, die durch die WPPM-Anpassung bestimmt werden, folgen immer einer logarithmischen Normalverteilung und können daher durch zwei Parameter beschrieben werden. Hier wird dazu die volumengewichtete Korngröße $\langle D \rangle_{vol}$ und die Verteilungsbreite σ' genutzt. Die Verwendung von $\langle D \rangle_{vol}$ hat den Vorteil, dass durch die Berücksichtigung des Volumenanteils automatisch auch eine Gewichtung mit der Anzahl der Atome in den Körnern erfolgt, wodurch diese Größe direkt mit den modifizierten Intensitäten aus dem vorherigen Abschnitt vergleichbar ist. Das Korngrößenmodell der WPPM-Anpassung kennt keine hkl -Abhängigkeit und bestimmt daher immer mittlere Korngrößen in den Richtungen in der x-y-Ebene, die durch den Polarwinkel φ festgelegt sind.

Prinzipiell wäre eine Modifikation dahingehend möglich, dass zu jedem Peak eine getrennte Korngrößenverteilung bestimmt wird, wodurch jedoch die Anzahl der Parameter um sechs zunehmen würde und so die Komplexität des Modells stark erhöht wäre. Da die Anpassungen mit dem vorhandenen Modell zufriedenstellend gelingen, wurde davon abgesehen.

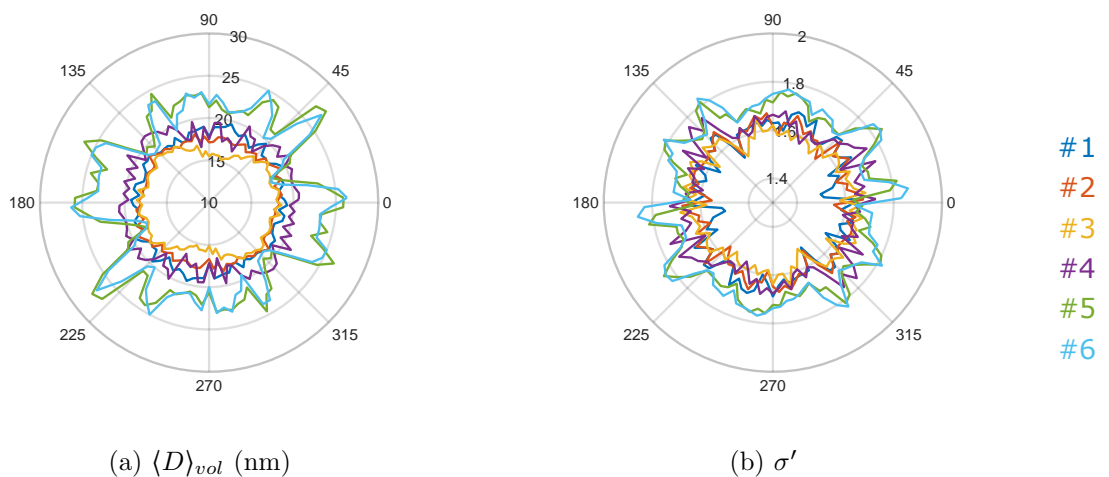


Abbildung 4.52: a) Polardarstellung der volumengewichteten Korngröße $\langle D \rangle_{vol}$ in nm aus der WPPM-Anpassung. b) Verteilungsbreite σ' der Korngrößenverteilungen. Beide Größen werden zu den Zeitpunkten #1 bis #6 gezeigt.

In Abb. 4.52 sind sowohl $\langle D \rangle_{vol}$ als auch σ' zu den Zeitpunkten #1 bis #6 dargestellt. Zwischen #1 und #3 bleibt die Änderung von $\langle D \rangle_{vol}$ auf den Bereich der maximalen Druckspannung ($\approx 80^\circ$) beschränkt, wo es zu einer signifikanten Abnahme um 3 nm kommt. Die Verteilungsbreite σ' weist zwischen #1 und #3 keine nennenswerten Veränderungen auf. Dieser Befund abnehmender Korngrößen ist unerwartet und nicht mit den zu diesem Zeitpunkt praktisch unveränderten Peakintensitäten vereinbar (siehe Abb. 4.42, S. 276).

Eine nähere Betrachtung zeigt, dass es auch hier wieder zu einer ungewollten Wechselwirkung zwischen verschiedenen Modellbestandteilen der WPPM gekommen ist. In diesem Fall

übernimmt das Modell zur Korngrößenverteilung im Bereich zwischen #2 und #3 die Aufgabe des Modells zur heterogenen Verzerrung unter Last. Konkret werden die Parameter e_{111} , e_{200} und e_{311} in diesem Zeitbereich praktisch null, sodass die inhomogenen Dehnungsverteilungen zu diesen Peaks aus dem Modell praktisch ausgeschaltet sind. Jenseits von #3, im Bereich der höchsten Spannungswerte und damit der höchsten Wirksamkeit dieses Modells, steigen die Parameter e_{hkl} sprunghaft an und das Modell wird aktiv; ab dann erfüllt es seine eigentlich vorgesehene Aufgabe. Um dieses Verhalten zu veranschaulichen ist als Beispiel der Parameter e_{111} in Abb. 4.53 gegen die Zeit dargestellt.

Die Zunahme der Breiten des 111-, 200- und 311-Peaks wird bis #3 also durch die abnehmende Korngröße abgebildet, was in diesem Bereich offenbar effektiver ist als das Modell zur heterogenen Verzerrung unter Last.

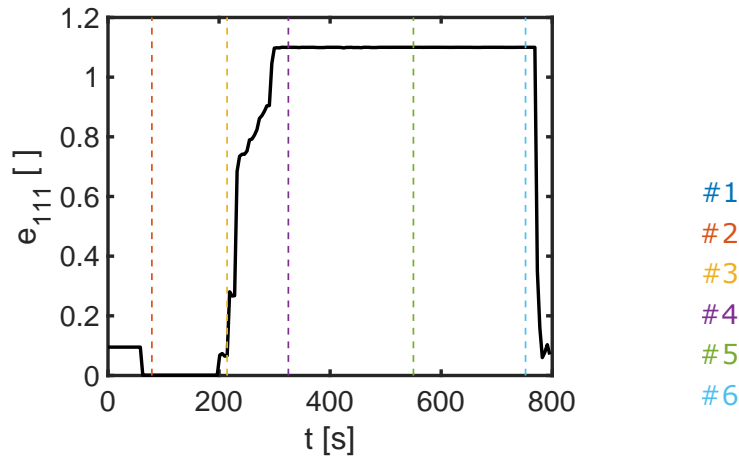


Abbildung 4.53: Zeitliche Entwicklung des Parameters e_{111} aus dem Modell zur heterogenen Verzerrung unter Last für $\varphi = 82^\circ$. Zwischen #4 und #6 nimmt der Wert seinen Maximalwert an, womit die maximale Wirksamkeit des Modells hergestellt wird.

Daraus folgt, dass zu Beginn der Belastung in Druckrichtung keine stark asymmetrische Dehnungsverteilung in Druckrichtung bei 111, 200 und 311 induziert wird, sondern eine weitestgehend symmetrische⁷, was durch das Modell zur heterogenen Verzerrung unter Last nicht beschrieben werden kann. Als Alternative zur Absenkung der Korngröße könnte das MS Mikroverzerrungsmodell symmetrische Verbreiterungen erzeugen, allerdings gleichzeitig bei allen Peaks in festgelegter Weise. Diese Kopplung der Peakverbreiterungen passt beim MS Mikroverzerrungsmodell offenbar schlechter als beim Korngrößenmodell, sodass in der

⁷Die Aussage bezieht sich nur auf die durch die Belastung induzierte Verbreiterung. Stapelfehler und Zwillinge können ungeachtet dessen zu einer asymmetrischen Peakform beitragen.

WPPM in diesem Winkelbereich bis #3 immer die Anpassung über die Korngrößen bevorzugt wird. In Zugrichtung besteht das Problem praktisch nicht, was teilweise auf die Tatsache zurückgeführt werden kann, dass hier Dehnungen betragsmäßig kleiner sind und der Effekt dadurch bereits abgemildert wird.

Vermutlich liegt der Grund für die anfänglich symmetrischere Dehnungsverteilung wieder in den verschiedenen Verzerrungsenergien unterschiedlich orientierter Kristallite. Wenn 200-Richtungen in Druckrichtung orientiert sind, ist diese besonders hoch, sodass hier bereits früh eine Abnahme der Intensität gezeigt werden konnte. Entweder geschieht das, indem die Körnern aus dieser Richtung rotieren, oder zu Gunsten anders orientierter Körner schrumpfen. In beiden Fällen bewirkt die 200-Richtung einen Bruch der statistischen Isotropie in Bezug auf die Korngröße, was prinzipiell ein Problem für das genutzte Korngrößenmodell darstellt.

Darüber hinaus ist zu erwarten, dass die Körner mit der höchsten Verzerrungsenergie (d.h. hier Dehnung) die ersten sind, die aus der Druckrichtung herausdrehen, wodurch die Flanke der Dehnungsverteilung auf Seite der hohen Dehnungswerte ausschmiert. Dadurch wird die rechte Seite beim 200-Peak flacher und die gesamte Peakform symmetrischer.

Des Weiteren ist die Verzerrungsenergie von Körnern mit primären 111-Richtungen in Druckrichtung besonders gering, wodurch größere Dehnungswerte in einer Verteilung hier besonders wenig Energiezuwachs bewirken. Es ist daher zu erwarten, dass Körner mit der 111-Richtung besonders früh in Druckrichtung drehen und einen Ausläufer in der Dehnungsverteilung auf der Kompressionsseite erzeugen. Auch das hat eine symmetrischere Peakform zur Folge, als sie durch das Modell zur heterogenen Verzerrung unter Last vorhergesagt werden würde.

Für die Korngrößen in Druckrichtung aus der WPPM-Anpassung ergibt sich daraus die Konsequenz, dass sie im Bereich zwischen #2 und #3 unzuverlässig sind. Vorher sind die Gitterdehnungen so gering, dass keine nennenswerte Beeinflussung stattfindet, danach entsprechen sich die Beobachtungen und die Modellannahmen soweit, sodass die relativen Änderungen der Korngrößen im Bereich zwischen #4 und #6 wieder aussagekräftig sind. Zukünftige Versionen der WPPM-Anpassung müssen sich dieses Problems unbedingt annehmen. Wie die hier beobachtete Wechselwirkung jedoch verhindert werden kann, ist zum jetzigen Zeitpunkt noch unklar. Ein Verzicht auf das Modell zur heterogenen Verzerrung unter Last würde die Anpassung spätestens ab #4 deutlich verschlechtern und stellt daher keinen erfolgversprechenden Lösungsansatz dar. Ein Vergleich zwischen der Änderung der Korngröße $\Delta\langle D \rangle_{vol}$ und der über alle hkl summierten Intensität I' aus dem vorherigen Abschnitt unterstützt die obige Analyse. Sofern die Intensitätsänderung durch Kornwachstum während der Verformung erklärt werden kann, sollten beide Größen jederzeit proportional zueinander sein. Dieser Vergleich wird in allen Polarwinkeln zu den Zeitpunkten #1 bis #6 durchgeführt, indem die kumulierten Intensitäten I' und die passend skalierte Korngrößenänderung $\Delta\langle D \rangle_{vol}$ dazu im gleichen Polardiagramm dargestellt werden (siehe Abb. 4.54). Die Skalierung der Korngrößenänderung erfolgt für alle Zeiten und Winkel mit dem konstanten Faktor $2 \cdot 10^9 \text{ nm}^{-1}$,

der nur dazu dient, die Einheit der Korngröße in die Intensitätseinheit umzuwandeln und so zu skalieren, dass beide Größen in ähnlichen Wertebereichen liegen.

Zu den Zeitpunkten #1 und #2 sind beide Größen nahe null, sodass die Proportionalität auf triviale Weise besteht. Zum Zeitpunkt #3 zeigt sich in Druckrichtung die diskutierte Abweichung, die bis zum Zeitpunkt #4 Bestand hat. Allerdings nimmt die Korngröße in Druckrichtung zwischen #3 und #4 im gleichen Maße zu wie die Intensität – es bleibt also nur die zuvor entstandene Differenz bestehen. In Zugrichtung entsteht eine kleine Diskrepanz zwischen beiden Größen, was durch die dominante Zunahme der Intensität der 311-Peaks in dieser Richtung erklärt werden kann. Durch die fehlende hkl -Abhängigkeit kann das Korngrößenmodell eine stärkere Zunahme des Korndurchmessers in 311-Richtung nur schlecht abbilden, da das Residuum durch die Abweichung beim stärker ausgeprägten 111-Peak dominiert werden würde. Zum Zeitpunkt #5 hat sich die Abweichung beider Größen voneinander in allen Richtungen weitestgehend abgebaut. In Zugrichtung besteht die kleine Diskrepanz aus eben genanntem Grund weiterhin und in Druckrichtung bleibt noch ein Rest der Abweichung vom Beginn der Verformung bestehen. Beide Abweichungen nehmen während der Spannungsrelaxation bis #6 noch weiter ab.

Diese Beobachtungen lassen zwei Schlüsse zu. Zum einen scheint ein entscheidender Teil der Intensitätszunahme durch eine richtungsabhängige Zunahme der Korngrößen zustande zu kommen. Zum anderen befindet sich die Abweichung zwischen $\Delta\langle D \rangle_{vol}$ und I' zeitlich und räumlich in einem begrenzten Bereich, wodurch eine Korrektur dieses Effekts möglich wird. Ab #4 stabilisieren sich die Ergebnisse für das Korngrößenmodell in der WPPM-Anpassung wieder, weisen aber den bis #3 ausgebildeten Versatz zu kleineren Werten von $\Delta\langle D \rangle_{vol}$ auf. Die symmetrische Dehnungsverteilung in Druckrichtung, die sich bis #3 ausgebildet hat, wird also in Form kleinerer Korngrößen im Verlauf der weiteren Anpassung mitgeschleppt.

Ein Blick auf die zeitliche Entwicklung von $\langle D \rangle_{vol}$ in Druckrichtung veranschaulicht diesen Sachverhalt (siehe Abb. 4.55a). Die schwarze Linie zeigt hier den Verlauf von $\langle D \rangle_{vol}$, wie er aus der WPPM-Anpassung bestimmt wird. Dieser zeichnet sich durch den ausgeprägten, anfänglichen Abfall bis #3 aus, dem ein kontinuierlicher Anstieg folgt. Der Anstieg ist klar erkennbar um den vorherigen Abfall nach unten versetzt, mit Ausnahme des letzten Datenpunktes. Hier ist zu beachten, dass der letzte Datenpunkt aus einer unabhängigen WPPM-Anpassung des letzten Detektorbildes stammt, bei dem keine Last mehr an der Probe anliegt. Dieser Datenpunkt sollte daher nicht durch den vorherigen Versatz beeinflusst sein.

Die rote Kurve zeigt ein sehr einfaches Korrekturmodell, in dem die anfängliche Abnahme von $\langle D \rangle_{vol}$ linear angepasst wurde, gefolgt von einem konstanten Verlauf bis zur Entlastung. Zum letzten Bild hin springt das Korrekturmodell wieder auf den Anfangswert. Die Änderung der Werte im Korrekturmodell werden von den Rohdaten subtrahiert und bilden die blaue Kurve. Unter der Annahme, dass die Änderung von $\langle D \rangle_{vol}$ bis #3 ausschließlich von dem oben diskutierten Effekt verursacht wurde, stellt die blaue Kurve damit den korrigierten Verlauf von $\langle D \rangle_{vol}$ dar. Tatsächlich entspricht dieser viel eher der physikalischen Intuition, da die

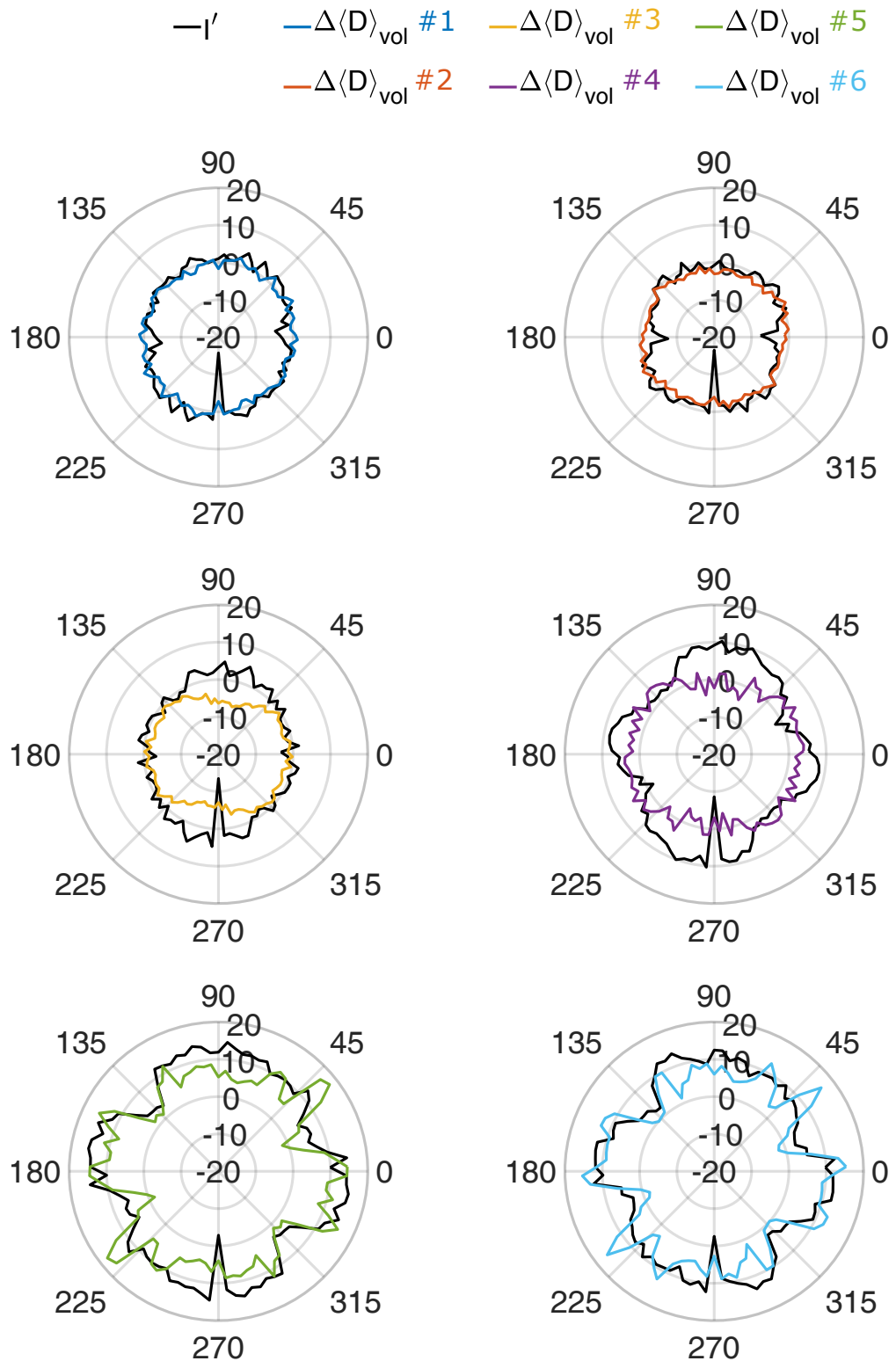


Abbildung 4.54: Intensitätsänderung $\Delta I'$ und Änderung der volumengewichteten Korngröße $\Delta\langle D \rangle_{vol}$ zu den Zeitpunkten #1 bis #3. Die Korngrößenänderung $\Delta\langle D \rangle_{vol}$ wurde hier so skaliert, dass sie sich leicht mit $\Delta I'$ vergleichen lässt.

Korngröße hier bis #3 konstant bleibt und erst ab diesem Zeitpunkt zunimmt. In diesem Bereich liegen ausreichend hohe Spannungen an, um spannungsgetriebenes Kornwachstum zu begünstigen, durch welches eine signifikante Absenkung der Verzerrungsenergie erfolgen kann. Außerdem ist der korrigierte $\langle D \rangle_{vol}$ Wert am Ende der Verformung praktisch identisch zu dem Wert von $\langle D \rangle_{vol}$ aus der Anpassung des letzten Detektorbildes. Dieser Befund liefert ein starkes Indiz dafür, dass die anfängliche Abnahme von $\langle D \rangle_{vol}$ ein technisch begründbares Artefakt der Anpassung darstellt.

Als Ergänzung sei hier noch der Verlauf von $\langle D \rangle_{vol}$ in Zugrichtung angeführt (siehe Abb. 4.55b), die nicht oder nur schwach von dem Problem betroffen sein sollte und einen sehr ähnlichen Verlauf wie der in Druckrichtung nach der Korrektur aufweist. Das liefert ein weiteres Indiz für die prinzipielle Richtigkeit der Problemanalyse und der Korrektur. Außerdem fällt auf, dass der Verlauf von $\langle D \rangle_{vol}$ sowohl in Zug- als auch in Druckrichtung der zeitlichen Entwicklung der Texturentwicklung (siehe Abb. 4.43b, S. 277) ähnelt, wobei der Anstieg von $\langle D \rangle_{vol}$ etwas früher einsetzt. Das deutet auf eine gemeinsame Voraussetzung für die Aktivierung von Kornrotation und Kornwachstum hin.

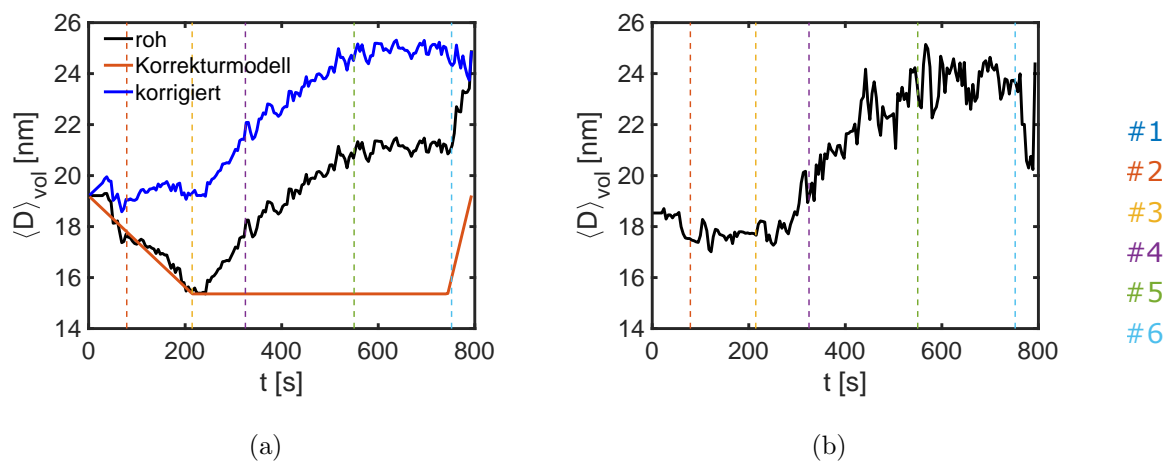


Abbildung 4.55: a) Verlauf der volumengewichteten mittleren Korngröße in Druckrichtung und ihre Korrektur. b) Verlauf der volumengewichteten mittleren Korngröße in Zugrichtung.

Um ein vollständiges Bild von der Entwicklung der Korngrößenverteilungen zu erhalten, müssen $\langle D \rangle_{vol}$ und σ' immer gemeinsam betrachtet werden. Dazu kann man die Entwicklung der logarithmischen Normalverteilungen zu verschiedenen Zeiten aus dem gleichen Polarwinkel analysieren. In Abb. 4.56a ist das beispielhaft für die Zugrichtung ($\varphi = 174^\circ$) zu den Zeiten #1 bis #6 getan. Leider zeigt sich hier direkt, dass die einzelnen Verteilungen in dieser Darstellung über den Verlauf der Verformung schwer zu unterscheiden sind. Werden die Wahrscheinlichkeiten der logarithmischen Normalverteilung (P) mit D^3 , also dem

Volumen⁸ der entsprechenden Kristallite, gewichtet, so erhält man die volumengewichtete logarithmische Normalverteilung, wie sie in Abb. 4.56b dargestellt ist. Abgesehen davon, dass der Volumenanteil der unterschiedlich großen Kristallite die physikalisch relevantere Größe darstellt, sind in Unterschieden zwischen den Verteilungen zu unterschiedlichen Darstellungen so etwas besser zu erkennen. Hier erkennt man, dass mit fortlaufender Verformung ab #3 eine Verlagerung hin zu größeren Körnern stattfindet, bei der gleichzeitig die Verteilungsbreite zunimmt. Die Verlagerung hin zu größeren Körnern erfolgt hier hauptsächlich auf Kosten mittelgroßer Körner ($D > 10$ nm), ihr Anteil am Gesamtvolumen nimmt aber weniger stark ab, als die einfache logarithmische Normalverteilung in Abb. 4.56a zunächst suggeriert.

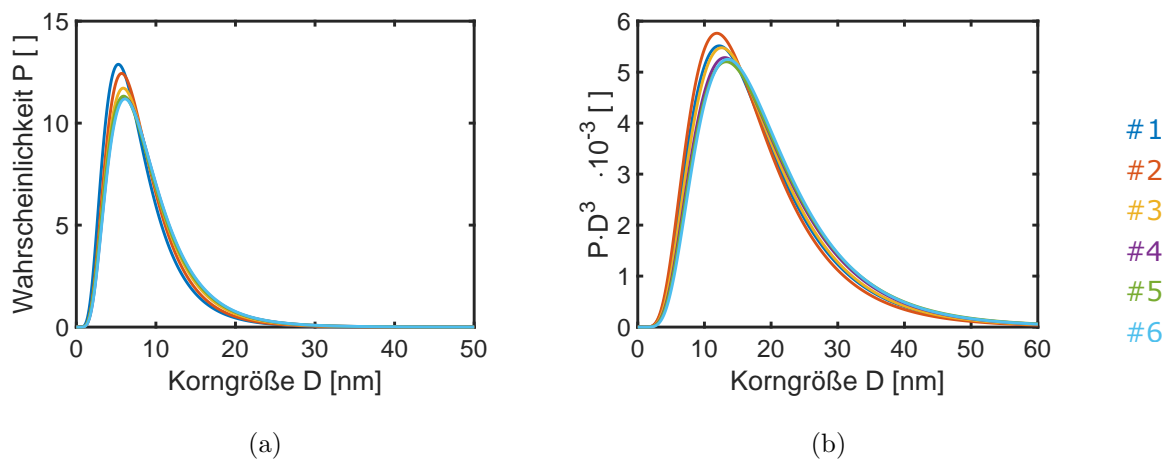


Abbildung 4.56: a) Logarithmische Normalverteilungen in Zugrichtung ($\varphi = 174^\circ$) zu den Zeitpunkten #1 bis #6. b) Volumengewichtete logarithmische Normalverteilungen in $\varphi = 174^\circ$ zu den Zeitpunkten #1 bis #6.

Als nächstes bietet sich der Blick in Druckrichtung an ($\varphi = 80^\circ$). Ohne Korrektur von $\langle D \rangle_{vol}$ sehen die Verteilungen so wie in Abb. 4.57a aus. Hier scheint es, als würde ab #2 praktisch keine Änderung der Korngrößenverteilung mehr stattfinden. Nutzt man stattdessen die korrigierten Daten für $\langle D \rangle_{vol}$ in Druckrichtung (siehe Abb. 4.55a), ergibt sich ein anderes Bild. Wie in der Zugrichtung gibt es auch hier im Verlauf der Verformung mehr große Körner. Diese Zunahme an großen Kristallen ist sogar noch ausgeprägter als die, die in Zugrichtung beobachtet wurde und lässt sich in drei Abschnitte einteilen. Zwischen #1 und #2 ergibt sich für die Verteilung keine Änderung. Danach nimmt der Volumenanteil großer Körner bis #3 zu und verändert sich zu #4 hin nur schwach. Zwischen #4 und #5 erfolgt dann erneut eine große Zunahme des Volumenanteils großer Körner. Währenddessen nimmt der Anteil mittelgroßer Körner über die gesamte Verformung hinweg relativ gleichmäßig ab.

⁸Für das korrekte Volumen ist ein von der Form abhängender, konstanter Faktor notwendig. In diesem Zusammenhang bewirkt dieser aber nur eine konstante Skalierung der Kurven, sodass darauf verzichtet werden kann.

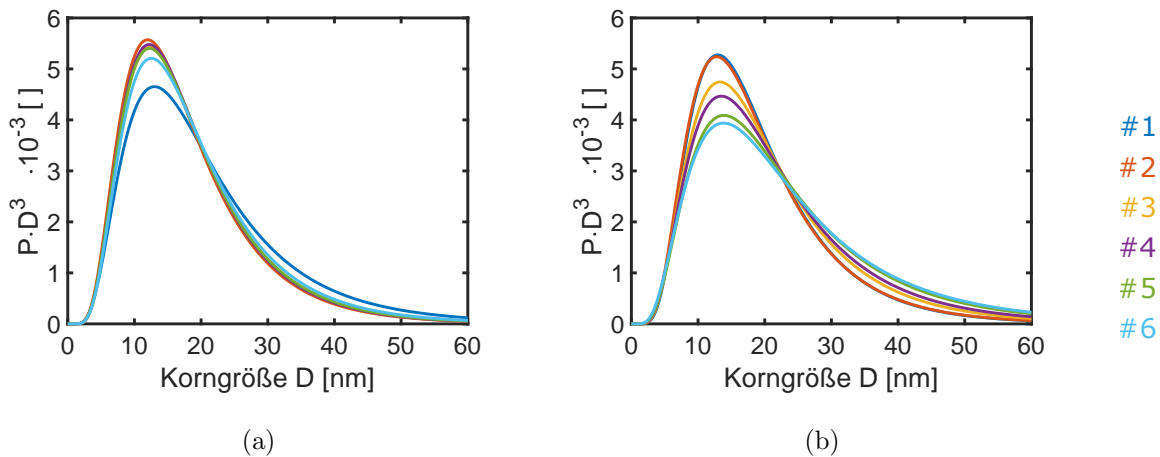


Abbildung 4.57: a) Volumengewichtete logarithmische Normalverteilungen in Druckrichtung ($\varphi = 80^\circ$) zu den Zeitpunkten #1 bis #6 ohne Korrektur. b) Wie a), aber mit Korrektur.

Neben Zug- und Druckrichtung gibt es noch zwei markante Polarwinkel für $\langle D \rangle_{vol}$. Zum einen gibt es ein deutliches Minimum im Verlauf der Verformung entlang des Steges ($\varphi \approx 130^\circ$), zum andern ein Maximum bei $\varphi \approx 40^\circ$. In letztere Richtung sind ungefähr die Normale zu den Ebenen orientiert, an denen die größten Scherspannungen angreifen (siehe Abb. 4.25b, S. 254).

In der Entwicklung der Korngrößenverteilungen entlang des Steges (siehe Abb. 4.58a) zeigt sich eine Abnahme des Volumenanteils mittelgroßer Kristallite ($10 \text{ nm} < D < 20 \text{ nm}$) bei relativ geringer Zunahme von großen Kristalliten. In Richtung $\varphi \approx 40^\circ$ (siehe Abb. 4.58b), also fast normal zum Steg, zeigt sich im Bereich mittelgroßer Körner ab #4 keine weitere Änderung während der Verformung. Das Volumen großer Kristallite nimmt bis #4 zu, allerdings weniger stark als in Druckrichtung.

Zusammen mit den vorherigen Beobachtungen kann nun eine Hypothese zu den ablaufenden Mechanismen formuliert werden. Normal zu den Ebenen, an denen die größten Scherspannungen anliegen ($\varphi \approx 40^\circ$ und $\varphi \approx 130^\circ$), kommt es zu spannungsgetriebenem Kornwachstum (SGKW)/Coupling. Im Verlauf der Verformung drehen diese gewachsenen Körner ihre lange Achse in die Druck- bzw. Zugrichtung. Da die Scherung des Steges eine makroskopische Drehung im Uhrzeigersinn verursacht, ist diese Richtung vermutlich auch die bevorzugte Drehrichtung für die Kornrotation. Dadurch kommt es, wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, bei entsprechender Orientierung der Kristallrichtungen zur Absenkung der elastischen Verzerrungsenergie. Das Weiterdrehen der Körner über die Zug- und Druckrichtung hinaus ist daher energetisch ungünstig, sodass sich die langen Achsen der Körner in diesen beiden Richtungen ansammeln. Daher steigt hier der Volumenanteil großer Körner besonders stark an, verbunden mit einer Zunahme der Verteilungsbreite in diesen Richtungen.

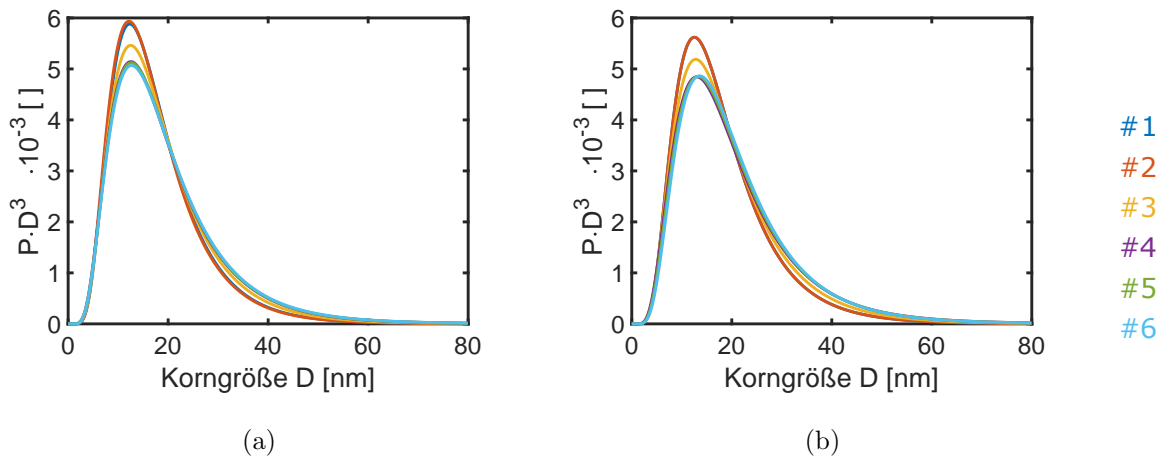


Abbildung 4.58: a) Volumengewichtete logarithmische Normalverteilungen in $\varphi = 130^\circ$ zu den Zeitpunkten #1 bis #6 (\approx Stegrichtung). b) Volumengewichtete logarithmische Normalverteilungen in $\varphi = 40^\circ$ zu den Zeitpunkten #1 bis #6 (\approx Stegnormalen).

Entlang des Steges ($\varphi \approx 130^\circ$) steigt die Intensität der Peaks im Mittel durch diesen Prozess nicht an (vgl. Abb. 4.54, S. 291). Passend dazu nimmt der Volumenanteil großer Kristalle im Mittel ebenfalls nicht signifikant zu (vgl. Abb. 4.58a). Allein die 220-Richtung nimmt hier eine Sonderrolle ein, da deren Intensität in dieser Richtung während der Verformung zunimmt. Das könnte seine Ursache darin haben, dass die Gleitrichtungen von Versetzungen auf 111-Ebenen sind, wodurch Verzerrungsenergie durch Versetzungsgleiten dissipiert werden könnte und dadurch die treibende Kraft für die Drehung bereits passend orientierter Körner verschwindet.

Die Richtung normal zum Steg zeigt ein etwas anderes Verhalten. Hier gibt es durch das SGKW einen kleinen Zuwachs von Verteilungsbreite und vom Volumenanteil großer Körner. Das heißt, dass das Ausdrehen der langen Achsen hin zur Zugrichtung (in der bevorzugten Rotationsrichtung) nicht so effizient stattfindet, wie im zuvor beschriebenen Fall. Eine Ursache davon könnte die geringere Absenkung der Verzerrungsenergie in Zugrichtung sein. Entsprechend ist die Zunahme des Volumenanteils großer Körner in Zugrichtung weniger stark als in Druckrichtung.

Dieser Effekt macht sich auch in der Intensitätsverteilung bemerkbar. Geht man vom Minimum bei $\varphi \approx 130^\circ$ aus in negative φ -Richtung, ergibt sich ein stärker ausgeprägtes Intensitätsmaximum, als wenn man äquivalente Bereiche von $\varphi \approx 40^\circ$ aus betrachtet (vgl. Abb. 4.54, S. 291). Zudem nimmt die Intensität in den breiten Intensitätsmaxima in Zug- und Druckrichtung in negative φ -Richtung tendenziell ab, was darauf zurückgeführt werden kann, dass größere Drehwinkel schwieriger zu realisieren sind als kleinere und die negative φ -Richtung in der Tat die bevorzugte Drehrichtung darstellt. Es fällt außerdem auf, dass die

Intensitätszunahme in Druckrichtung früher einsetzt (ab #3) und anfänglich deutlich ausgeprägter ist (siehe #4) als in Zugrichtung, was ein deutliches Indiz für eine höhere Rate von rotierenden Körnern aus $\varphi \approx 130^\circ$ als aus $\varphi \approx 40^\circ$ ist.

Bei $\varphi \approx 25^\circ$ gibt es sowohl in der Intensität als auch in der Korngröße ab #4 ein auffälliges Minimum. Dieses Minimum liegt zwischen der Richtung mit der größten Scherspannung und der Richtung mit der größten Zugspannung in dem Bereich, in dem die (positiven) Normalspannungen die geringsten Werte aufweisen. Die Normalspannungen sind hier betragsmäßig besonders gering, weil Scherspannungen und isotrope Spannungen unterschiedliche Vorzeichen haben und sich daher destruktiv überlagern. Dieser Bereich ist für den Zeitpunkt #5 in Abb.4.59 anhand der Spannungen und der Intensität/Korngröße eingezeichnet. Eine Ausrichtung von Körnern in diese Richtung, insbesondere mit ihren langen und elastisch harten Richtungen, würde einer Erhöhung der Verzerrungsenergie gleichkommen, denn die energetisch günstige Ausrichtung dieser langen und/oder harten Richtungen entlang der größten Normalspannungen wäre damit ausgeschlossen. Folglich rotieren die Körner entweder gar nicht erst in diesen Bereich, oder, bei genügend hohen Spannungen, darüber hinaus. Die volumengewichteten Korngrößenverteilung bleibt in diesem Winkelbereich eine über den Verlauf der Verformung nahezu konstant (siehe Abb. 4.59c). Für die Rotation von Körnern aus $\varphi \approx 130^\circ$ hin zur Druckrichtung existiert dieser Bereich nicht in derselben Ausprägung, da sich hier die Scherspannungskomponente und die isotrope Spannungskomponente konstruktiv überlagern und so bei Rotation in negative Richtung betragsmäßig größere Normalspannungen auftreten. Diese Hypothese liefert eine konsistente Erklärung der bisherigen Beobachtungen. Im Folgenden wird sie auf Anschlussfähigkeit zu den verbleibenden Parametern aus der WPPM getestet und gegebenenfalls erweitert.

Die Größen $\langle D \rangle_{vol}$ und σ' und die daraus abgeleiteten logarithmischen Normalverteilungen können für alle Zeitpunkte und in allen Richtungen jeweils mit und ohne Korrektur in dem Programm *Size Viewer* für alle diskutierten Proben betrachtet werden (siehe Anhang A.3, S. 394).

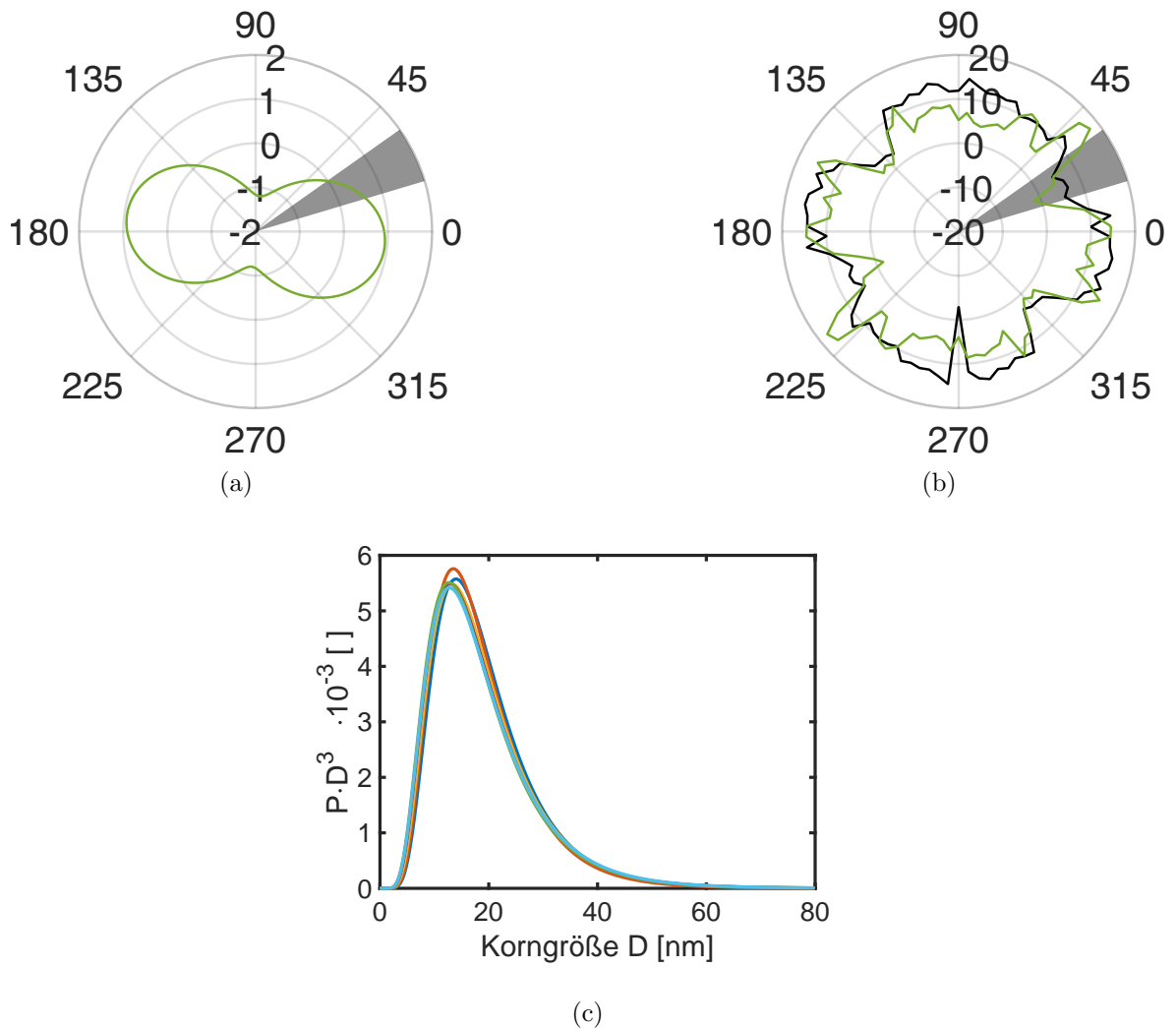


Abbildung 4.59: a) Spannungstensor zum Zeitpunkt #5. Der grau markierte Bereich ist der Bereich geringster positiver Spannungen. b) Intensität I' (schwarz) und $\langle D \rangle_{vol}$ (grün) zum Zeitpunkt #5. Der graue Bereich wurde aus a) übernommen und schließt das globale Minimum beider Größen ein. c) Volumengewichtete logarithmische Normalverteilungen aus dem grau markierten Bereich zu den Zeitpunkten #1 bis #6.

4.2.6 Versetzungen

Die Versetzungsdichten werden hier zu den Zeitpunkten #1 bis #6 in Abb. 4.60 in der stereographischen Projektion dargestellt, wie sie in Abschnitt 3.11.1 (S. 227) beschrieben wurde. Die Positionen der farbigen Punkte, welche die Farbflächen in Abb. 4.60 bilden, entsprechen also den Richtungen der Burgers-Vektoren und damit den Richtungen der durch die Versetzungen verursachten Verschiebung im Kristall. Die Farbe kennzeichnet die Versetzungsdichte dieser entsprechend ausgerichteten Versetzungen. Hier konzentriert sich die Diskussion auf den äußeren Ring der stereographischen Projektionen, da die Unsicherheit zur Mitte hin zunimmt, sodass die Daten dort mit entsprechender Vorsicht zu betrachten sind. Zu Beginn (#1 und #2) ist die Versetzungsdichte isotrop in allen Richtungen verteilt und hat Werte um $1.5 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$. Bis #3 nimmt dieser Wert leicht auf $1.8 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ zu, wobei in Zug- und Druckrichtung schwache Maxima sich abzuzeichnen beginnen. Zwischen #3 und #4 bilden sich diese Maxima deutlicher aus, während insgesamt die Versetzungsdichte auf über $2 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ ansteigt. Dieser Zustand bleibt im Prinzip bis #6 bestehen, wobei die Versetzungsdichte im Mittel weiter zunimmt. Außerdem werden die Bereiche hoher Versetzungsdichten in φ -Richtung breiter. In Abb. 4.61 ist ergänzend die Situation nach der Verformung und nach der Entlastung gezeigt. Hier hat die Versetzungsdichte in allen Richtungen wieder deutlich abgenommen, liegt aber über dem Anfangswert. Zudem sind die ehemaligen Bereiche niedriger Versetzungsdichten noch schwach erkennbar.

Zwei Schlussfolgerungen können bereits aus dieser Betrachtung abgeleitet werden. Zum einen nimmt die Versetzungsdichte bei hohen Spannungen deutlich zu, was auf Versetzungsgleiten als Plastizitätsmechanismus und/oder Akkommodationsmechanismus hinweist. Nach Entlastung der Probe sinkt die Versetzungsdichte wieder deutlich bis fast auf den Anfangswert ab. Die Versetzungsdichten bei hohen Spannungen stellen also einen Momentanwert von statischen und gleitenden Versetzungen dar, wobei die neuen Versetzungen an Korngrenzen emittiert und absorbiert werden können. Nachdem die von außen angelegten Spannungen wegfallen, werden die zuvor neugebildeten Versetzungen zum Großteil wieder in/an die Korngrenzen gezogen und absorbiert, bis sich das Gleichgewicht zwischen Versetzungsdichte und den übrigen Defekten erneut eingestellt hat.

Eine alternativer Vorgang besteht darin, dass die Versetzungen an den Korngrenzen nukleiert und in das Korn emittiert werden, dann aber die Spannung nicht mehr ausreicht um sie komplett durch das Korn zu schieben, etwa weil bei einem kugelförmigen Korn die Versetzungslinienlänge in der ersten Hälfte stetig zunimmt und dadurch der Scherwiderstand τ ansteigt. Vorwärtsgleiten geschieht dann nur noch langsam (z.B. über Kink(-Paar)-Bildung) oder gar nicht mehr, Rückwärtsgleiten ist aber durch die angelegte Spannung nicht möglich. Die Versetzungen bleiben also solange statisch im Korn stecken, wie die Spannung von außen angelegt bleibt. Ein Beitrag im Sinne eines Plastizitätsprozesses wird in diesem Fall nicht erbracht, allerdings kann dadurch eine Akkommodation des betroffenen Kornes an andere Plastizitätsprozesse erreicht werden.

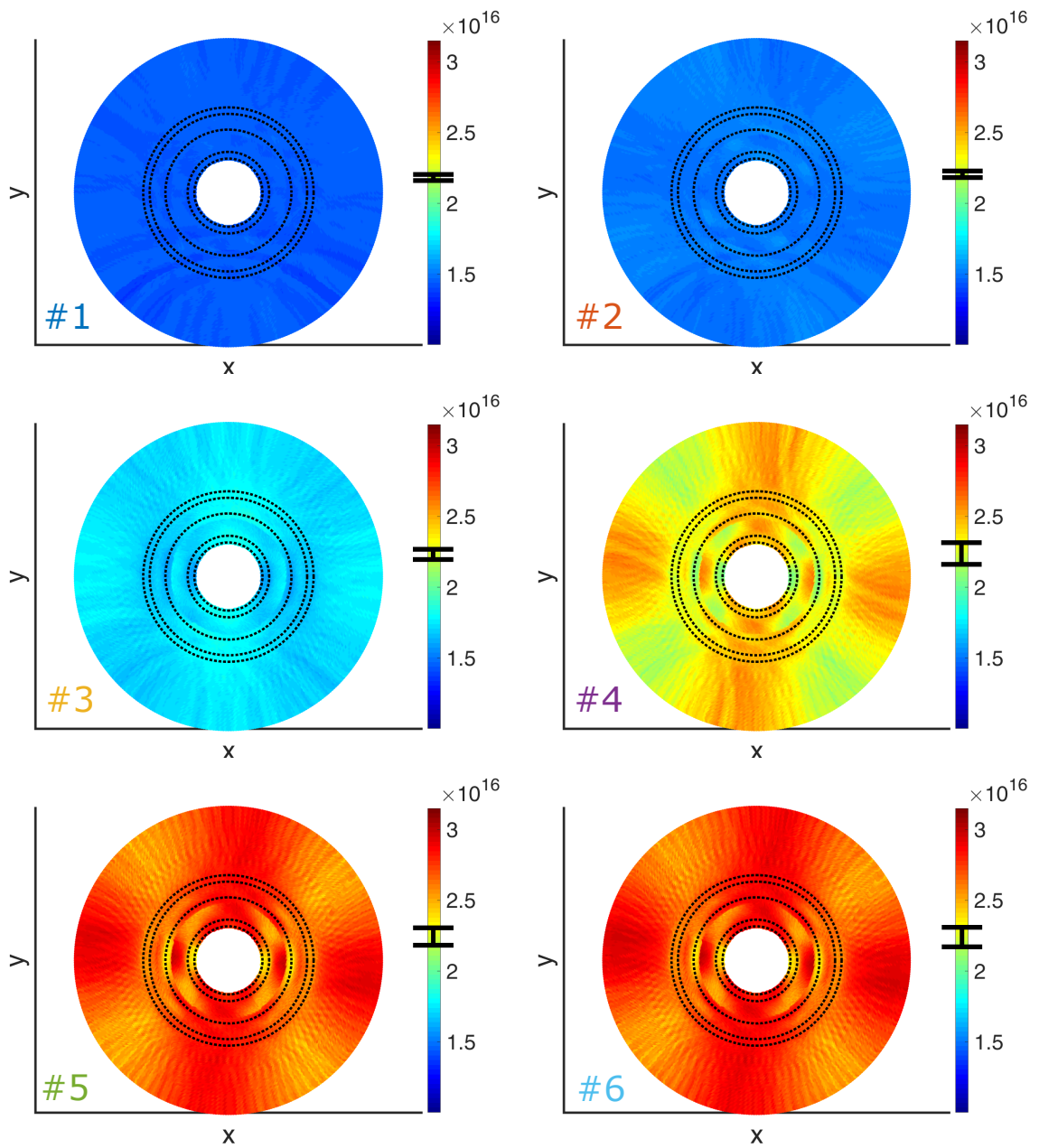


Abbildung 4.60: Stereographische Projektion der Versetzungsdichten ρ_Ω zu verschiedenen Zeitpunkten (angegeben jeweils unten links). Die Versetzungsdichte ist farblich kodiert, der Ort in der Projektion gibt die Orientierung des Burgers-Vektors zur entsprechenden Versetzungsdichte an. Unsicherheiten sind jeweils in den Farbskalen markiert.

Zum andern bildet sich während der Verformung eine anisotrope Verteilung von Versetzungsdichten aus. Es bietet sich also an, die Änderung der Versetzungsdichten in einen homogenen Anteil und einen anisotropen Anteil zu zerlegen. Der homogene Anteil kann durch die über

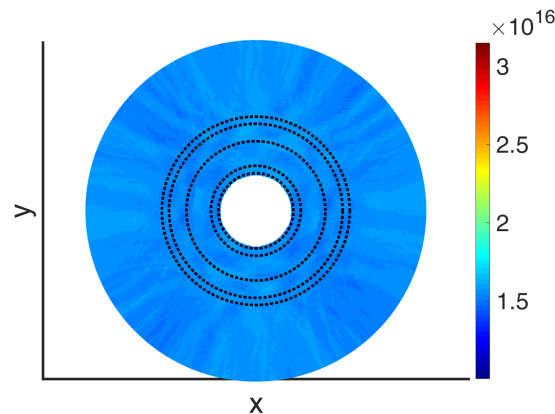


Abbildung 4.61: Stereographische Projektion der Versetzungsdichten ρ_Ω nach der Entlastung (vgl. Abb. 4.60).

alle Richtungen Ω gemittelte mittlere Versetzungsdichte $\langle \rho \rangle_\Omega$ dargestellt werden. Da diese nur noch eine skalare Größe ist, kann sie in einem Diagramm gegen die Zeit dargestellt werden, wie in Abb. 4.62a geschehen. Die Versetzungsdichte nimmt im Mittel von Anfang an zu. Bei #3 gibt es aber eine deutliche Zunahme in der Steigung von $\langle \rho \rangle_\Omega$ (siehe Abb. 4.62b), die ab #4 kontinuierlich abnimmt und zwischen #4 und #5 einen konstanten Wert annimmt. Ab dann nimmt die Versetzungsdichte annähernd linear und langsam bis #6 zu.

Wie es sich bereits bei der Intensität angedeutet hat (vgl. Abb. 4.38b, S. 270), zeichnet sich zwischen #4 und #5 ein weiterer, kontinuierlicher Übergang in den Verformungsmechanismen ab, der in Spannung und Dehnung keine auffällige Signatur hinterlässt. Gleichzeitig scheint die Versetzungsaktivität für die Verlangsamung der Spannungszunahme in der Spannungs-Dehnungs-Kurve ab #3 verantwortlich zu sein und damit auch die maximalen Spannungen zu bestimmen (vgl. Abb. 4.28, S. 258). Die Änderungsrate der mittleren Versetzungsdichte liefert einen Anhaltspunkt für die Zunahme der mittleren Versetzungsaktivität. Dabei bedeutet eine Änderungsrate von null nicht, dass keine Versetzungsaktivität stattfindet; für die weitere Diskussion dieses Aspekts muss aber zunächst der anisotrope Anteil der Versetzungsdichte $\Delta\rho_\Omega$ betrachtet werden.

Dieser ergibt sich einfach aus der Differenz der richtungsabhängigen Versetzungsdichte ρ_Ω und der mittleren Versetzungsdichte $\langle \rho \rangle_\Omega$; die Größe $\Delta\rho_\Omega$ ist analog zu Abb. 4.60 in Abb. 4.64 (S. 303) dargestellt. Zum Zeitpunkt #1 ist die Verteilung isotrop. Bei #2 bilden sich Bereiche höherer Versetzungsdichte aus, deren Burgers-Vektoren auf den Ebenen liegen, an denen die maximalen Scherspannungen angreifen. Die Richtungen der Normalenvektoren dieser Ebenen entsprechen den Nulldurchgängen des Spannungsdeviators in Polardarstellung in der x-y-Ebene. Eine detailliertere Darstellung der mittleren Scherspannungen ist in Abb. 4.63 gegeben, wo die Beträge der Scherspannungen in der x-y-Ebene zu den Zeitpunkten #1 bis

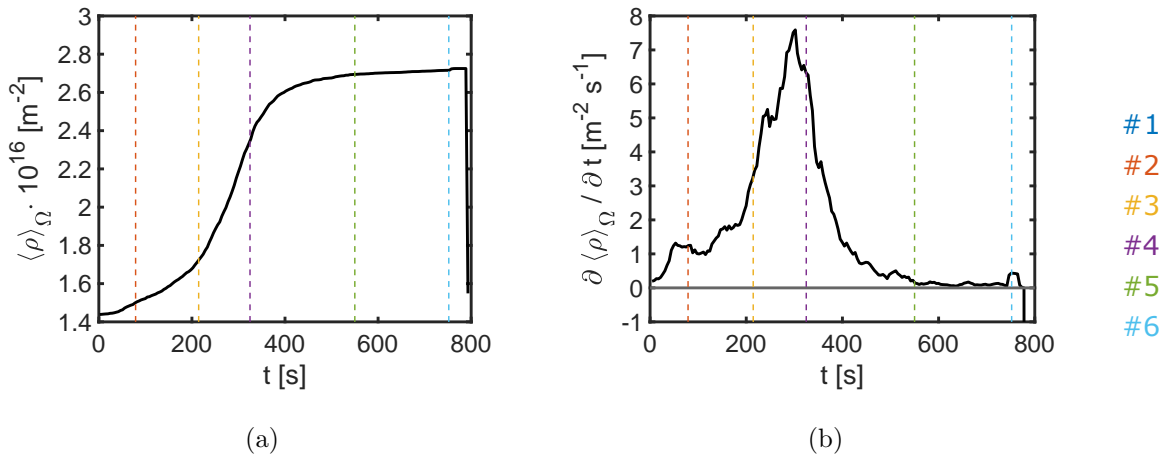


Abbildung 4.62: a) Mittlere Versetzungsdichte $\langle \rho \rangle_{\Omega}$. b) Änderungsrate der mittleren Versetzungsdichte.

#6 angegeben sind. Man erhält diese Polardarstellung formal wie bei den Normalspannungen, indem man den zweiten radialen Einheitsnormalenvektor \vec{n} durch einen tangentialen Einheitsvektor \vec{t} ersetzt, also $\sigma_{scher} = \vec{t} \cdot (\vec{\sigma} \cdot \vec{n})$ (vgl. S. 33). Der Vektor \vec{t} liegt hier immer in der x-y-Ebene. Damit sind jetzt zusätzlich zu den Orientierungen der Ebenen maximaler Scherspannung auch die Beträge dieser Spannungen dargestellt. Die Spannung τ , die benötigt wird um eine Versetzung zu emittieren, ist nach [217]

$$\tau = G \frac{b}{D}, \quad (4.9)$$

wobei G der Schermodul, b die Burgers-Vektorlänge und $D \approx 10 \text{ nm}$ der Korndurchmesser sind. Der Schermodul für Scherungen entlang von 111-Ebenen beträgt $\approx 37 \text{ GPa}$, sodass man für τ Werte von $\approx 1 \text{ GPa}$ erhält; die benötigten Spannungen für Partialversetzungsemission liegt etwas darunter (siehe [217]). Spätestens ab #4 ist also im Mittel⁹ die Scherspannung ausreichend, um vollständige Versetzungen zu emittieren.

Die Lagen der Ebenen maximaler Scherspannung sind in Abb. 4.64 durch Linien markiert, sodass die Burgers-Vektoren der meisten gleitenden Versetzungen entlang dieser Linien orientiert sein sollten. Zwischen #2 und #3 beginnt eine Drehung des Musters aus hohen und niedrigen Versetzungsdichten in negative φ -Richtung, die zum Zeitpunkt #4 abgeschlossen ist. Jetzt liegen die Bereiche niedriger Versetzungsdichte dort, wo die maximalen Scherspannungen anliegen. Gleichzeitig hat die Differenz zwischen den Bereichen zugenommen. Ab #4 gibt es an diesem Zustand keine signifikanten Änderungen mehr bis einschließlich #6. Nach der Entlastung (siehe Abb. 4.65) nimmt der Unterschied zwischen hohen und niedrigen

⁹Also nicht als lokale Ausnahmeerscheinung, z.B. durch Spannungskonzentration an Tripellinien.

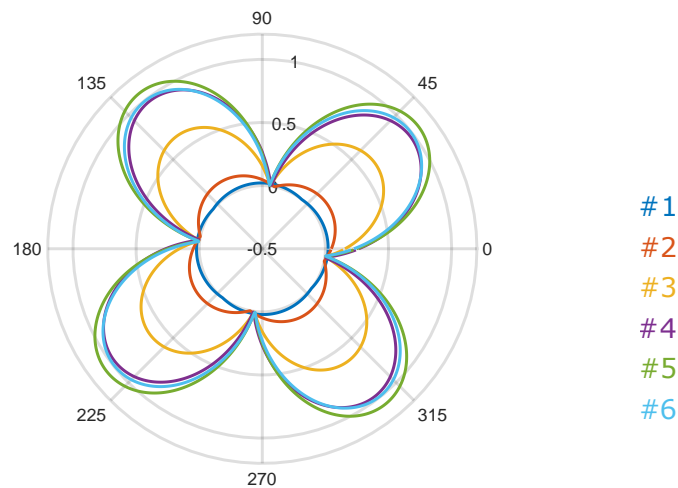


Abbildung 4.63: Betrag der mittleren Scherspannungen in der x-y-Ebene $|\sigma_{scher}|$ in GPa zu den Zeitpunkten #1 bis #6.

Versetzungsdichten wieder ab, die Orientierung entspricht aber in etwa der zum Zeitpunkt #3.

Folgender Ablauf erscheint plausibel und ist widerspruchsfrei zu den bisherigen Ergebnissen: Relativ früh während der Verformung können Versetzungen in passend orientierten Körnern nukleiert werden und gleiten durch/in die Körner. Das geschieht entlang von Ebenen, an denen die größten Scherspannungen auftreten. Nachdem die Versetzungen die Körner durchlaufen haben, werden sie an der gegenüberliegenden Korngrenze wieder absorbiert. Die durch das Korn laufenden Versetzungen bewirken eine Zunahme der Versetzungsdichte im zeitlichen Mittel. Im weiteren Verlauf nehmen Spannungen und damit die Nukleationsraten zu, wodurch eine ansteigende Versetzungsdichte detektiert wird. Außerdem setzt die zuvor beschriebene Rotation von Körnern ein. Die Kornrotation bewirkt eine Abnahme der Scherspannung auf den Gleitebenen der rotierenden Körner, auf denen zuvor Versetzungen nukleiert wurden. Das führt dazu, dass die Versetzungen auf diesen Ebenen stecken bleiben und ihre Burgers-Vektoren in Zug- bzw. Druckrichtung rotieren. Bis #4 führt dieser Prozess zu einer Zunahme der Versetzungsdichteunterschiede, ab dann ist offenbar ein stabiler Zustand für $\Delta\rho_\Omega$ erreicht; $\langle\rho\rangle_\Omega$ nimmt aber weiter zu.

Die höchsten Versetzungsdichten treten also in den Richtungen auf, in denen das geringste Versetzungsgleiten stattfindet. Umgekehrt sind die Richtungen mit den geringsten Versetzungsdichten diejenigen, auf denen Versetzungsgleiten als Plastizitätsmechanismus am aktivsten ist, da die Versetzungen an den gegenüberliegenden Korngrenzen wieder absorbiert werden können. Wenn die äußere Belastung wegfällt, wird ein Großteil aller nukleierten Versetzungen wieder absorbiert. Durch die gleichzeitig auf null sinkende Nukleationsrate, nimmt

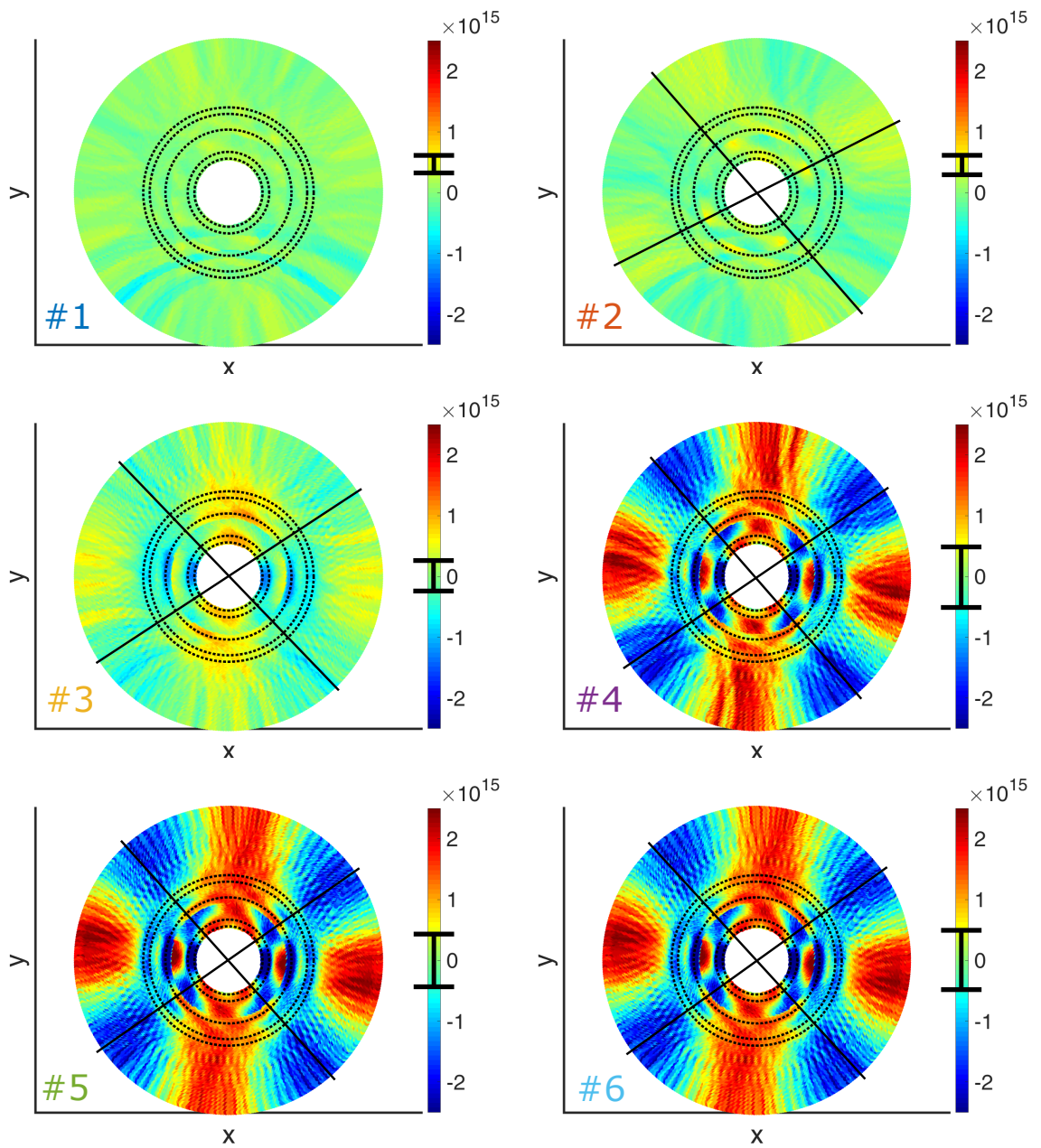


Abbildung 4.64: Stereographische Projektion des anisotropen Teils der Versetzungsdichten $\Delta\rho_\Omega$ zu verschiedenen Zeitpunkten (angegeben jeweils unten links). Darstellung analog zu Abb. 4.60 (S. 299). Zusätzlich sind die Ebenen markiert, an denen die größten Scherspannungen anliegen.

die Versetzungsdichte wieder ab. Da die Bereiche hoher Versetzungsdichten auch nach der Entlastung noch sichtbar sind, werden offenbar nicht alle stecken gebliebenen Versetzungen

während der Entlastung wieder aus den Körnern getrieben. Der gleiche Befund ergibt sich für $\langle \rho \rangle_{\Omega}$: Hier liegt der Wert nach der Entlastung über dem Anfangswert.

Eine Änderungsrate der mittleren Versetzungsdichte von null bedeutet also nicht, dass keine Versetzungsaktivität entlang günstig orientierter Körner stattfindet. Sie liefert aber einen Indikator für die Änderung des gekoppelten Versetzungs-Rotations-SGKW-Mechanismus (bzw. Versetzungs-Rotations-Coupling-Mechanismus), der sich zwischen #4 und #5 offenbar in einen stabilen Zustand einpendelt, bei dem insbesondere Kornwachstum zugunsten der Rotation eine abnehmende Rolle spielt. Das deckt sich mit den Beobachtungen zur Intensität und Kornwachstum.

Sowohl Kornrotation als auch SGKW/Coupling können über die Bildung und Verschiebung von Disconnections in Korngrenzen beschrieben werden. Emission und Absorption von Versetzungen in/an den Korngrenzen stellt einen Mechanismus zur Bildung und zum Transport von Burgers-Vektoren durch die Kristalle dar. Die Versetzungsaktivität könnte also ein notwendiger Mechanismus für Kornrotation und SGKW sein. Betrachtet man nur die skalaren Indikatoren für das globale Auftreten dieser Mechanismen (siehe Abb. 4.62, S. 301, Abb. 4.55, S. 292 und Abb. 4.43b, S. 277), so setzt die Versetzungsaktivität von allen am frühesten ein, gefolgt von Kornwachstum und der Texturbildung/Rotation. Diese Reihenfolge ist vereinbar mit der Bewegung von Disconnections in Korngrenzen als Träger von Kornrotation und SGKW.

Die Entstehung der endgültigen Textur fällt mit dem Bereich größter Versetzungsaktivität zusammen. Das legt den Schluss nahe, dass der Wechsel von der Übergangstextur auf die Endtextur durch eine Änderung der Kornrotation in der Art erzeugt wird, dass die Gleitwiderstände für Versetzungen möglichst gering sind. Die resultierende Kornrotation stellt also einen Kompromiss aus geringem Gleitwiderstand und Absenkung der elastischen Verzerungsenergie dar.

Darüber hinaus besteht natürlich jederzeit und in jede Richtung die Möglichkeit, dass geometrisch notwendige Versetzungen [270] in die Kristallite eingebaut werden, um deren Kohäsion aufrecht zu erhalten. Allerdings nur, sofern alternative Möglichkeiten nicht energetisch günstiger sind, wie z.B. Kornrotation, Schertransformationen in Korngrenzen, Korngrenzgleiten oder lokale Zunahme der Korngrendicke bzw. des Exzessvolumens in der Grenze.

Die zeitlichen und räumlichen Entwicklungen der Versetzungsdichten sind in dem Programm *DiStaTwi Viewer* für alle diskutierten Proben enthalten (siehe Anhang A.3, S. 394).

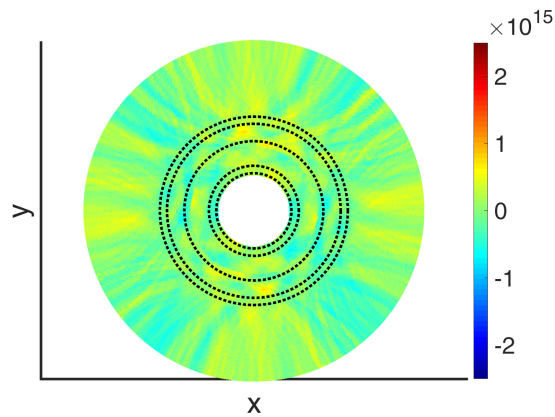


Abbildung 4.65: Stereographische Projektion des anisotropen Teils der Versetzungsdichten $\Delta\rho_\Omega$ nach Entlastung (vgl. Abb. 4.64).

4.2.7 Debye-Temperatur und TDS

In Abb. 4.66 sind für die Zeitpunkte #1 bis #6 die Debye-Temperatur T_D , sowie die TDS-Intensität I_{TDS} aus der WPPM-Anpassung in allen φ -Richtungen angegeben. Beide Größen stellen ein Maß für die mittleren quadratischen Schwankungen der Atompositionen in Streuvektorrichtung $\langle u_S^2 \rangle$ dar¹⁰. Darin können sowohl statische \bar{u}_{stat} , als auch dynamische Anteile \bar{u}_{dyn} enthalten sein, diese lassen sich jedoch mit den hier benutzten Mitteln nicht voneinander trennen.

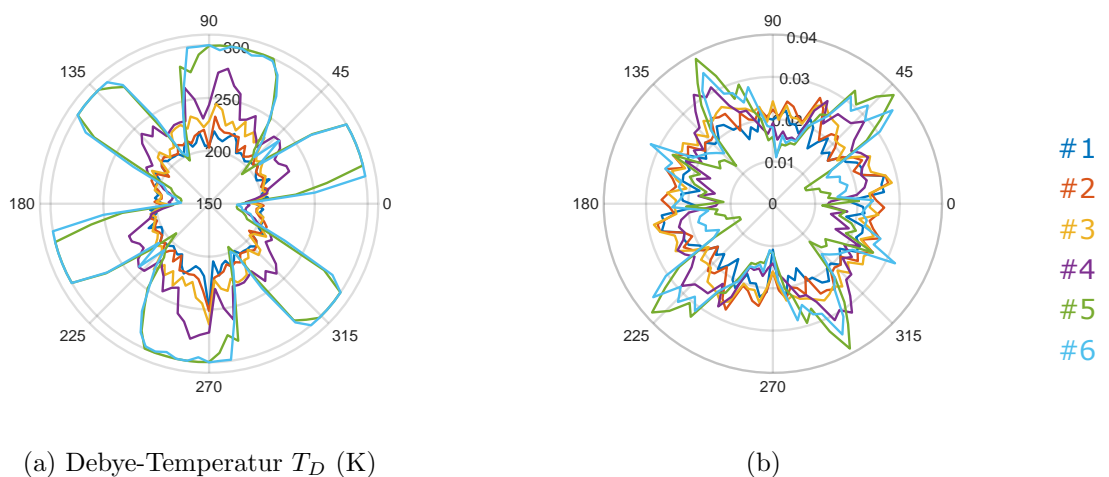


Abbildung 4.66: a) Debye-Temperatur T_D [K] zu den Zeitpunkten #1 bis #6. b) TDS-Intensität I_{TDS} zu den Zeitpunkten #1 bis #6.

¹⁰ $\langle u_S^2 \rangle$ wird auch Varianz von u_S genannt.

Die Debye-Temperatur geht in den Vorfaktor der WPPM-Anpassung ein und wirkt sich daher auf alle Teile des Diffraktogramms aus. Dynamische und statische Atompositionsschwankungen im Kristallgitter werden dadurch also genauso abgebildet, wie die in/an den Korngrenzen. Eine Zunahme von T_D entspricht dabei einer Abnahme von $\langle u_S^2 \rangle$ in der entsprechenden Richtung.

Die T_D Werte aus der WPPM-Anpassung (siehe Abb. 4.66a) zeigen zu Anfang eine uniforme Verteilung von T_D entlang φ mit Werten von ≈ 205 K, also deutlich unter dem grobkristallinen Erwartungswert (≈ 275 K). Das lässt sich dadurch erklären, dass die Atome in den weniger dicht gepackten Korngrenzen höhere nächste Nachbarabstände aufweisen, wodurch der statische Anteil von $\langle u_S^2 \rangle$ erhöht wird. Zusätzlich können dadurch weitere statische Verzerrungen in den Kristallen in der Nähe der Korngrenzen erzeugt werden.

Außerdem ist davon auszugehen, dass die Nichtgleichgewichtsstruktur in/an Korngrenzen mit erhöhtem Exzessvolumen eine Änderung der interatomaren Kraftkonstanten im Vergleich zum Kristall bewirkt. Das wird durch die Ultraschallmessungen bestätigt, die für das wiederhergestellte, nanokristalline Material relativ stark abgesenkte elastische Konstanten ausweisen (siehe Anhang A.1, S. 387 oder [6, 233]), welche gemäß Kapitel 2.3 direkt mit niedrigeren interatomaren Kraftkonstanten korrelieren. Daher muss in diesem Bereich ein anderes Phononenspektrum vorliegen, einschließlich größerer Schwingungsamplituden, wodurch zusätzlich zum statischen auch eine Erhöhung des dynamischen Anteils von $\langle u_S^2 \rangle$ im Bereich der Korngrenzen zu erwarten ist.

Im Verlauf der Verformung (bis #4) nimmt T_D in Druckrichtung kontinuierlich zu, sodass die Verdichtung der Probe in Druckrichtung offensichtlich eine Abnahme von $\langle u_S^2 \rangle$ (Zunahme von T_D) bewirkt. Zusätzlich nimmt T_D zwischen #3 und #4 senkrecht zum Steg und entlang des Steges zu, also normal zu den Ebenen, an denen die größten Scherspannungen anliegen. Das legt den Schluss nahe, dass Scherprozesse in/an Korngrenzen dazu führen, dass die Verzerrungen durch die Scherungen abgebaut werden.

In Zugrichtung lässt sich dagegen ab #3 eine Abnahme von T_D beobachten. Die in diese Richtung wirkende Dilatanz bewirkt offenbar eine Zunahme von $\langle u_S^2 \rangle$ (Abnahme von T_D) in Richtung der größten Zugspannungen. Vermutlich werden in dieser Richtung die Korngrenzen als schwächstes Glied lokal auseinander gezogen und so neues Exzessvolumen aufgebaut. Eventuell entstehen hier bereits Mikrorisse als Vorläufer des schlussendlich auftretenden Materialversagens (vgl. [30]).

Das unterschiedliche Verhalten der Korngrenzen unter Zug und Druck könnte außerdem die Ursache für die Unterschiede im beobachteten Spannungs- und Dehnungsverhalten der Körner in Zug- und Druckrichtung sein. Unter Druck werden die Korngrenzen so lange verdichtet, bis eine weitere Verdichtung höhere Spannungen benötigt als andere elastische und plastische Prozesse. Die Korngrenzen sind dann gegenüber Normalspannungen steif und liefern keinen eigenen Dehnungsbeitrag mehr. In Zugrichtung gibt es keinen vergleichbaren Grund für eine

Erschöpfung der Dehnung der Korngrenzen, was im Einklang mit der makroskopisch beobachteten, anhaltenden Dilatanz ist. Damit können die Korngrenzen bis zur Rissbildung in dieser Richtung Dehnungen normal zur Korngrenzenfläche beitragen.

Für #5 und #6 liefert T_D aus den oben genannten, ungünstigen Wechselwirkungen mit den i_{hkl} keine sinnvollen Werte mehr, weshalb diese Fälle nicht weiter betrachtet werden.

Die TDS-Intensität I_{TDS} (siehe Abb. 4.66b) verhält sich in Bezug auf $\langle u_S^2 \rangle$ umgekehrt zu T_D . Höhere Werte von I_{TDS} bei konstanter Temperatur entsprechen einer größeren Varianz von u_S , also größeren Positionsschwankungen. Im Unterschied zur Debye-Temperatur, macht I_{TDS} aufgrund der Art der Modellierung primär nur eine Aussage zum kristallinen Anteil des Materials und muss daher weder qualitativ noch quantitativ der invertierten Debye-Temperatur entsprechen. Das ist auch nicht der Fall, da bis zum Zeitpunkt #3 keine signifikante Änderung der anfänglich in φ -Richtung gleichverteilten TDS-Intensität zu beobachten ist, insbesondere auch keine Abnahme in Druckrichtung. Die anfängliche durch T_D beobachtete Abnahme von $\langle u_S^2 \rangle$ in Druckrichtung ist also primär ein Effekt der Korngrenzen.

Erst zum Zeitpunkt #4 ist in Druckrichtung ein leichter Rückgang der TDS-Intensität zu verzeichnen, der möglicherweise durch die Relaxation der Korngrenzen unter Druck verursacht wird, indem durch die mechanische Kopplung von Grenzen und Körnern die Verzerrungen in letzteren in dieser Richtung teilweise abgebaut werden. Viel auffälliger sind aber die Maxima in 40° - und 130° -Richtung, also entlang der Ebenen maximaler Scherspannung. Eine plausible Ursache dafür ist, dass Bewegungen von Versetzungen mit Burgers-Vektoren in diesen Richtungen eine zeitlich veränderliche, lokale Verschiebung von Atompositionen entlang dieser Richtungen erzeugt. Diese trägt zu einer Zunahme des dynamischen Anteils von $\langle u_S^2 \rangle$ und damit von I_{TDS} bei. Ruhende Versetzungen erzeugen keine höhere Varianz von u_S und werden vollständig vom Versetzungsmodell der WPPM-Anpassung beschrieben. Vergleicht man die Positionen der Maxima mit den Bereichen geringerer Versetzungsdichte¹¹ aus dem vorherigen Kapitel 4.2.6, findet sich eine gute Übereinstimmung der Ausrichtung beider Effekte (siehe Abb. 4.67a).

Zum Zeitpunkt #5 (siehe Abb. 4.67b) zeigt sich eine weitere Zunahme der vier Maxima in der TDS-Intensität. Diese konzentriert sich aber nur auf den Bereich, in dem der Spannungszustand in den Körnern und in den Korngrenzen negative Normalspannungen, also Druckspannungen, aufweist. In Richtung der Zugspannungen schließen an die TDS-Maxima jetzt deutlich zu erkennende Minima im Bereich des Vorzeichenwechsels der Normalspannung in den Korngrenzen an. Dort, wo die vier Maxima erhalten bleiben, ändert sich nichts an der vorherigen Interpretation. Im Zugspannungsbereich deutet der Einbruch der TDS-Intensität aber auf ein zum Erliegen kommen des Versetzungsgleitens hin. Dieses kommt vermutlich dadurch zustande, dass das Auseinanderziehen von Korngrenzen und/oder Schertransformationen bzw. Korngrenzengleiten unter diesem Belastungszustand leichtgängigere Verformungsmechanismen darstellen als Versetzungsnukleation und -gleiten. Die große Ähnlichkeit

¹¹Das sind die Richtungen, in denen die sich bewegenden Versetzungen ihre Burgers-Vektoren orientiert haben.

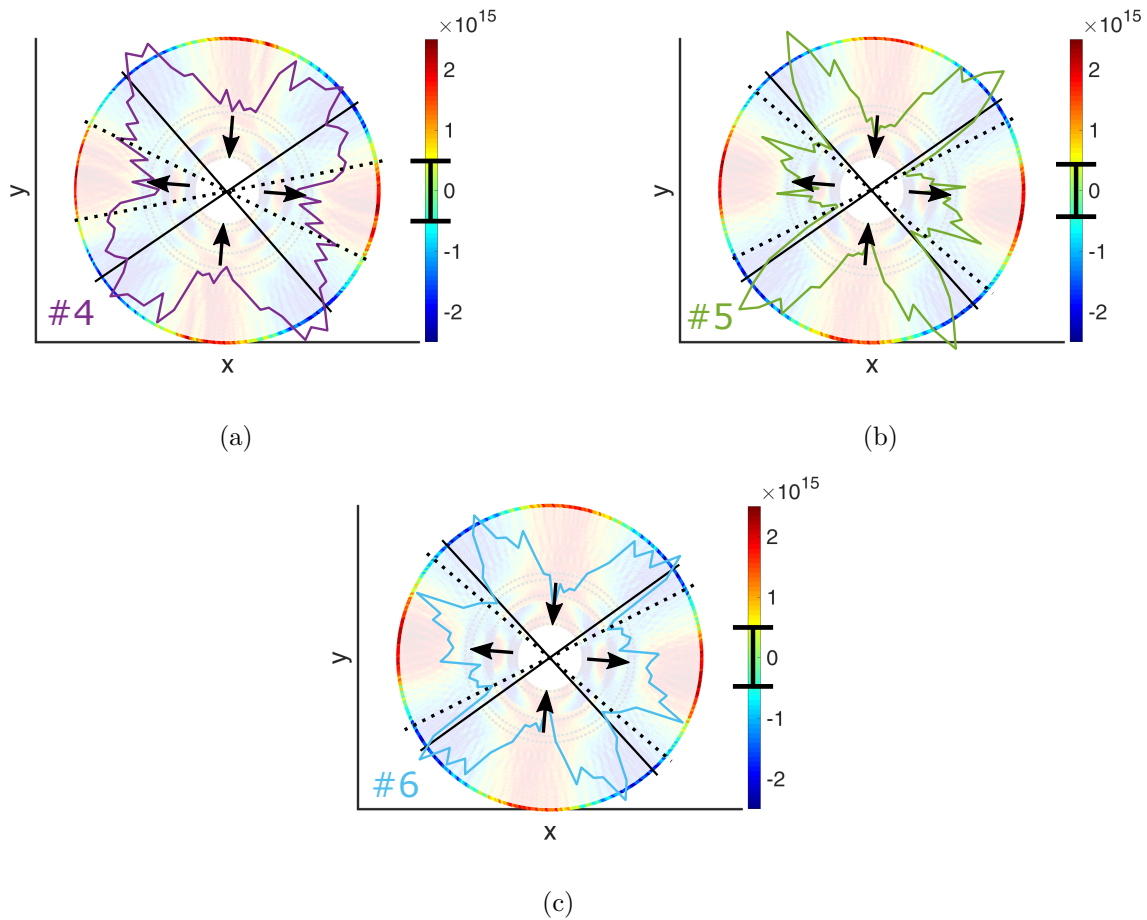


Abbildung 4.67: Vergleich des inhomogenen Versetzungsanteils $\Delta\rho_{\Omega}$ mit der TDS-Intensität zu den Zeitpunkten #4 (a) bis #6 (c). Die schwarzen Linien grenzen hier Bereiche positiver und negativer Normalspannungen in den Körnern ab, wobei negative Spannungen durch nach innen gerichtete Pfeile dargestellt sind, positive entsprechend umgekehrt. Die gepunkteten Linien beschreiben den gleichen Sachverhalt für die Normalspannungen in den Korngrenzen. Für den Vergleich des inhomogenen Versetzungsanteils und der TDS-Intensität ist nur der äußere Ring der Darstellung von $\Delta\rho_{\Omega}$ relevant.

der Signatur der TDS-Intensität zum Zeitpunkt #6 lässt darauf schließen, dass diese Interpretation auch nach dem Anhalten der Maschine anwendbar bleibt.

Darüber hinaus bildet sich bei #5 und #6 ein weiteres Maximum der TDS-Intensität etwa in Richtung der maximalen Zugspannung aus. Eine mögliche Ursache für dieses Maximum ist die Texturkomponente J (siehe Abb. 4.47, S. 281), bei der die 220-Richtung senkrecht auf den 111-Ebenen stehen, also ein Gleitsystem für Versetzungen darstellt. Die Orientierung dieser Komponente konzentriert sich zum größten Teil auf den Bereich $\varphi < 70^\circ$ (siehe Abb. 4.49, S. 284), wodurch vermehrt günstig orientierte Gleitsysteme mit Gleitrichtungen

entlang der Maxima der TDS in Zugrichtung existieren. Versetzungsgleiten auf diesen besonders günstigen Gleitsystemen wäre dann ein möglicher Plastizitäts- oder Akkommodationsmechanismus, der die Zunahme von I_{TDS} in dieser Richtung erklären könnte. Gleichzeitig wäre diese Erklärung konsistent mit der Beobachtung, dass dieses zusätzliche Maximum erst nach der Umorientierung der Körner und der Bildung der Endtextur auftritt.

Der Umstand, dass nicht alle Bereiche niedriger Versetzungsdichten (Bereiche starken Versetzungsgleitens) von den I_{TDS} Maxima erfasst werden, stellt übrigens keinen Widerspruch dar. Es liegt nämlich in der Natur der Berechnung der stereographisch dargestellten Versetzungsdichten, dass diese keine absoluten Aussagen machen können – sie haben eher den Charakter einer notwendigen Bedingung, nicht jedoch den einer hinreichenden Bedingung für die Charakterisierung von Versetzungsaktivität.

Die TDS-Intensität kann in dem Programm *DiStaTwi Viewer* für alle diskutierten Proben im Polardiagramm mit eingeblendet werden (siehe Anhang A.3, S. 394).

4.2.8 Stapelfehler

Die Stapelfehlerwahrscheinlichkeit α wird, wie schon die Versetzungsdichten zuvor, zu den Zeitpunkten #1 bis #6 in Abb. 4.69 in der stereographischen Projektion dargestellt. Zusätzlich ist der Mittelwert $\langle \alpha \rangle$ in Abb. 4.68 gegen die Zeit aufgetragen. Der naheliegendste Entstehungs- und Vernichtungsprozess von Stapelfehlern im vorliegenden Fall ist die Aktivität von Partialversetzungen. Vergleicht man also zunächst die zeitlichen Entwicklungen der mittleren Versetzungsdichte $\langle \rho \rangle_{\Omega}$ (siehe Abb. 4.62, S. 301) und von $\langle \alpha \rangle$, zeigt sich bereits eine Zusammenhang dieser beiden Größen. In den Bereichen, in denen $\langle \rho \rangle_{\Omega}$ eine geringe Steigung aufweist, nimmt $\langle \alpha \rangle$ ab. Zwischen #3 und #4, wo $\langle \rho \rangle_{\Omega}$ den größten Anstieg zeigt, nimmt auch $\langle \alpha \rangle$ zu. Die Stapelfehlerdichte wird also zu Beginn der Verformung durch die noch relativ geringe Versetzungsaktivität im Mittel verringert. Entweder werden Partialversetzungen gezielt so nukleiert, dass bestehende Stapelfehler durch deren Abgleiten abgebaut werden, oder die in den Körnern bereits existierenden Partialversetzungen, die bestehende Stapelfehler beranden, werden durch die angelegte Spannung in die Korngrenzen getrieben, sodass die Stapelfehler verschwinden. Letzterer Fall erscheint wahrscheinlicher, da in diesem nicht die hohen Nukleationsspannungen aufgebracht werden müssen. Zudem liefert der Abbau von Stapelfehlern eine zusätzliche treibende Kraft für die Versetzungsbewegung, da damit ein Abbau von Stapelfehlerenergie einhergeht.

Ab #3 nimmt die Stapelfehlerdichte zusammen mit $\langle \rho \rangle_{\Omega}$ bzw. der Änderungsrate von $\langle \rho \rangle_{\Omega}$ deutlich bis #4 zu. Das ist prinzipiell vereinbar mit dem zuvor beschriebenen Mechanismus der Kornrotation, wodurch Partialversetzungen in den gedrehten Körnern nicht mehr weiter abgleiten und damit einen Stapelfehler zurücklassen. Zusätzlich kann die höhere Nukleationsrate dazu führen, dass im zeitlichen Mittel mehr Stapelfehler erzeugt als abgebaut werden. Zwischen #4 und #5 erschöpft sich dieser Prozess und die Stapelfehlerdichte nimmt

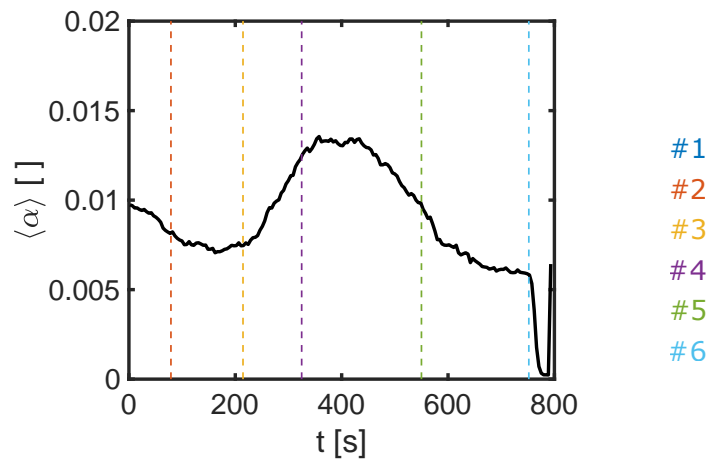


Abbildung 4.68: Über alle Orientierungen gemittelte Stapelfehlerdichte $\langle \alpha \rangle$.

wieder ab, nachdem sich bei den Versetzungen die Gleichgewichtsdichte für die äußere Belastung/Dehnrate eingestellt hat. Ab dann sind Nukleations- und Absorptionsraten scheinbar ähnlich groß, sodass im Mittel keine neuen Stapelfehler mehr erzeugt werden. Die bereits vorhandenen Stapelfehler können aber weiterhin abgebaut werden.

Dieses Zusammenspiel von Versetzungsaktivität und Stapelfehlern muss eine entsprechende räumliche Korrelation erfüllen, die nun anhand der räumlichen Verteilung von α (siehe Abb. 4.69) überprüft wird. Dazu wurden in Abb. 4.69 die Ebenen größter Scherspannungen aus Abb. 4.64 (S. 303), entlang derer die meisten Versetzungen gleiten, als gestrichelte Geraden eingezeichnet. Die Stapelfehler sollten senkrecht dazu auftreten, weshalb diese Richtungen mit durchgezogenen Geraden markiert wurden. Beide Angaben beziehen sich auf die x-y-Ebene, also den äußeren Rand der stereographischen Darstellung. Bis #3 ist die Änderung von α praktisch uniform, wie es auch bei der Versetzungsaktivität zu diesem Zeitpunkt der Fall war. Zum Zeitpunkt #4 gibt es dann klare Bereiche höherer Stapelfehlerwahrscheinlichkeit. Bereiche hoher Stapelfehlerdichte liegen also in den Bereichen, in denen sie von abgleitenden Partialversetzungen erzeugt werden können. In Richtung $\varphi \approx 40^\circ$ ist dieser Effekt besonders ausgeprägt, in $\varphi \approx 130^\circ$ etwas schwächer. Zuvor hat sich aber abgezeichnet, dass die Rotation von Körnern aus dieser Richtung schneller und effizienter erfolgt als aus der $\varphi \approx 40^\circ$ -Richtung. Die Maxima in α , die dazu in negative Richtung gedreht sind, können also von Kornrotationen herrühren. Das ist z.B. in Druckrichtung, oder in Richtung $\varphi \approx 145^\circ$ so (siehe auch Intensität in Abb. 4.42d, S. 276).

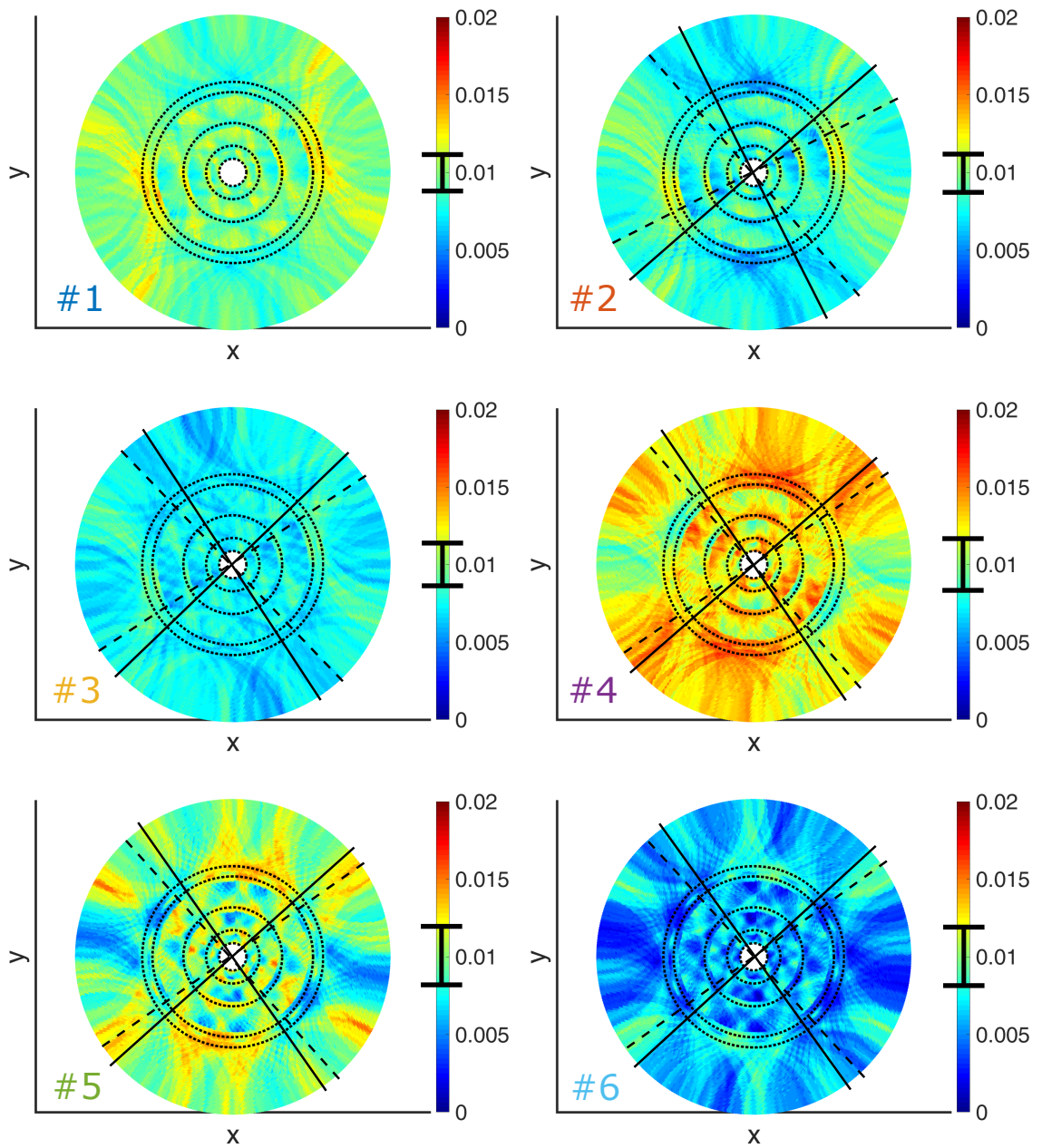


Abbildung 4.69: Stereographische Projektion der Stapelfehlerwahrscheinlichkeit α . Der Wert von α ist durch die Farbkodierung gegeben und die Position der Datenpunkte zeigt die Orientierung der Normalen auf die Stapelfehler. Ebenen größter Scherspannungen sind als gestrichelte Geraden eingezeichnet. Die Ebenen senkrecht dazu sind mit durchgezogenen Geraden dargestellt. Die Zeitpunkte wurden jeweils unten links angegeben.

Bei #5 sind die Maxima deutlich schärfer als bei #4. Dieser Effekt spiegelt zum einen die Fokussierung der Versetzungsaktivität auf den Bereich negativer Normalspannungen wieder (siehe auch Abb. 4.67, S. 308), was in Abb. 4.69 einer Verkippung der gestrichelten Geraden in Druckrichtung entspräche. Die dazu senkrechten, durchgezogenen Geraden würden entsprechend folgen und eine bessere Übereinstimmung zwischen durchgezogenen Geraden und Bereichen von hohen α Werten liefern. Zum anderen lassen sich in Druckrichtung die erwarteten Maxima in α durch die rotierten Körner beobachten, wobei eine Aufspaltung in zwei Maxima durch die Ausbildung der zwei 111-Intensitätsmaxima erfolgt¹². Es handelt sich hier also auch um einen Effekt der zwischen #4 und #5 entstehenden Endtextur.

Das Minimum in Hauptzugspannungsrichtung lässt sich mit diesem oberflächlichen Argument aber nicht verstehen und liefert hier sogar einen scheinbaren Widerspruch, da hier ebenfalls ein 111-Intensitätsmaximum auftritt, also viele 111-Ebenennormalen in dieser Richtung orientiert sind. Betrachtet man aber die möglichen Einzelkomponenten der Textur (siehe Abb. 4.47, S. 281), gibt es nur einen Kandidaten, der das Maximum der 111-Intensität in Zugspannungsrichtung erklären kann und gleichzeitig ein Gleitsystem für Versetzungen in der x-y-Ebene darstellt (d.h. $111 \perp 220$), nämlich Komponente D (siehe Abb. 3.17, S. 161). Genau diese Komponente hat aber ein Minimum in $\Delta I'$ im Bereich $\varphi < 80^\circ$ (siehe Abb. 4.49, S. 284). Das bedeutet, dass die Körner gerade so drehen, dass die 111-Ebenen in Zugrichtung nicht zu einem vorher aktiven Gleitsystem gehören, weshalb diese Ebenen auch keine erhöhte Stapelfehlerdichte aufweisen.

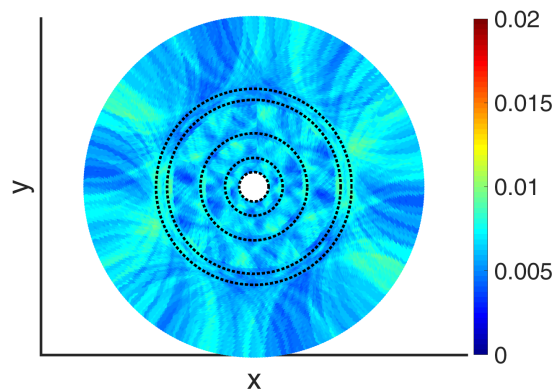


Abbildung 4.70: Stapelfehlerwahrscheinlichkeit α nach Entlastung (vgl. Abb. 4.69).

Zwischen #5 und #6 sinkt die Stapelfehlerdichte uniform weiter ab. Vermutlich bewirkt hier die Spannungsrelaxation einen Abbau der Stapelfehlerdichte in Druckrichtung. Trotzdem bleibt, solange die äußere Last angelegt ist, die grundsätzliche Verteilung von α bestehen. Nach der Entlastung stellt sich eine gleichmäßigere Verteilung von α ein, die wahrscheinlich

¹²Stapelfehler existieren nur auf 111-Ebenen.

durch das (Zurück-)Drehen von Körnern während der Entlastung zustande kommt (siehe Abb. 4.70).

Die zeitlichen und räumlichen Entwicklungen der Stapelfehlerwahrscheinlichkeiten sind in dem Programm *DiStaTwi Viewer* für alle diskutierten Proben enthalten (siehe Anhang A.3, S. 394).

4.2.9 Zwillinge

Die Zwillingswahrscheinlichkeiten β sind, analog zu den Stapelfehlerwahrscheinlichkeiten, als stereographische Projektionen in Abb. 4.71 dargestellt. Diese zeigen eine durchgängige Abnahme von β während der gesamten Verformung, die anfangs (bis #3) im Rahmen der Unsicherheit homogen erfolgt und dann ab #4 Minima in Druckrichtung und Maxima ca. $\approx 30^\circ$ aus der x-y-Ebene in Zugrichtung geneigt ausbildet. Ab #5 sind die Unterschiede zwischen Minima und Maxima allerdings nur noch gering.

Ein Blick auf die Werte für β nach der Entlastung (siehe Abb. 4.72a) zeigt jedoch, dass hier β im Mittel etwa den Wert von #3 erreicht aber eine komplett andere Verteilung aufweist. Die Entwicklung von β von #4 bis #6 und dann der plötzliche Sprung auf den Zustand aus Abb. 4.72a lässt sich physikalisch nicht erklären. Zur Klärung dieses Sachverhalts ist es nützlich, die Auswirkung von β auf die modellierten Diffraktogramme im Vergleich zu den Rohdaten zu untersuchen. Das ist am Beispiel des 111- und 200-Peaks in $\varphi = 82^\circ$ -Richtung zum Zeitpunkt #5 in Abb. 4.72b dargestellt. Der Wert aus der Anpassung ist hier $\beta = 0$ und entspricht der roten Kurve in Abb. 4.72b. Zusätzlich wurde das Modell mit weiteren Werten für β berechnet und dargestellt; alle anderen Parameter wurden nicht verändert. Tatsächlich ist es so, dass die Kurve zu $\beta = 0$ im Bereich des 111-Peaks die beste Übereinstimmung zwischen Messung und Modell erreicht. Beim 200-Peak, ist das aber nicht so. Speziell an der linken Flanke und im Bereich des Maximums würde durch höhere Werte von β eine bessere Übereinstimmung erzielt werden, obwohl für die veränderten Werte von β keine Optimierung durchgeführt wurde. Die schlechtere Reproduktion der Intensität des Minimums zwischen dem 111- und 200-Peak für $\beta = 0.03$ und $\beta = 0.05$ ist auf diese fehlende Optimierung zurückzuführen. Der gleiche Befund wiederholt sich beim 220- und 311-Peak. Das heißt, dass β hier offensichtlich hkl -abhängig ist und entsprechend modelliert werden müsste. Theoretisch ist das auch nicht anders zu erwarten, denn die Stapelfehler, welche die unterschiedlichen hkl -Peaks entlang der gleichen Richtung φ beeinflussen, liegen auf ganz unterschiedlich orientierten 111-Ebenen (siehe Abb. 3.59, S. 230). Das Modell zur Stapelfehlerwahrscheinlichkeit geht von statistischer Isotropie des Materials und seines Dehnungszustandes aus, was aber spätestens ab #3 in Bezug auf die Dehnungen in verschiedene Richtungen und für verschiedene hkl nicht mehr erfüllt ist. Zusätzlich beginnt die Ausbildung der Endtextur ab #4, wodurch die Isotropie noch weiter gestört wird. Die Entwicklung von β spiegelt also spätestens ab #3,

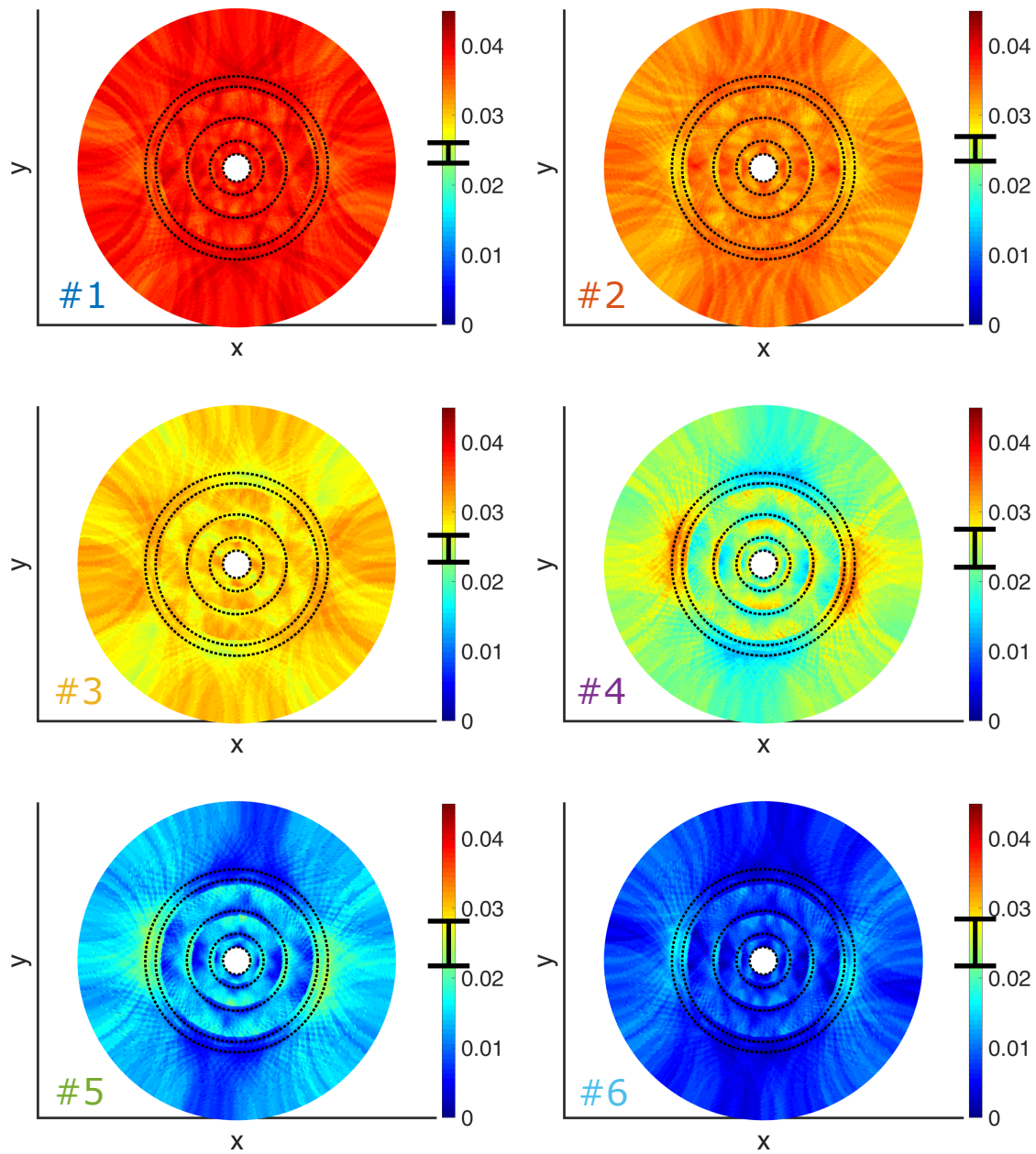


Abbildung 4.71: Stereographische Projektion der Zwillingswahrscheinlichkeiten β . Der Wert von β ist durch die Farbkodierung gegeben und die Position der Datenpunkte zeigt die Orientierung der Normalen auf die Zwillingsgrenze. Die Zeitpunkte sind jeweils unten links angegeben.

neben der Zwillingsgrenzenwahrscheinlichkeit, immer auch diese Effekte wieder. Eine Korrelation von β mit anderen Größen, die diesen Effekt im Sinne einer Wechselwirkung in der WPPM-Anpassung erklären könnte, konnte nicht gefunden werden.

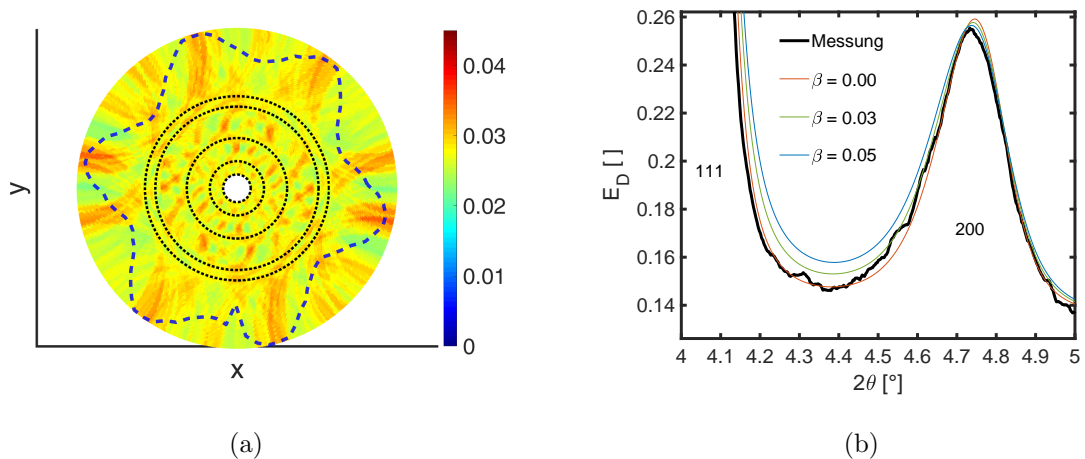


Abbildung 4.72: a) Stereographische Projektion der Zwillingswahrscheinlichkeiten β nach Entlastung (vgl. Abb. 4.71). Zusätzlich ist der Intensitätsverlauf der 111-Peaks als gestrichelte Linie dargestellt. In den Richtungen hoher Intensität liegen immer erhöhte Zwillingswahrscheinlichkeiten vor. b) Ausschnitt aus einem Diffraktogramm (Fuß 111- und 200-Peak) und Anpassungen mit unterschiedlichen Werten für β . Die übrigen Parameter sind bei allen Anpassungen gleich.

Das passende Vorgehen in diesem Fall wäre eine Anpassung aller Diffraktogramme zum selben Zeitpunkt in den verschiedenen φ -Richtungen mit einer globalen WPPM-Anpassung, die ein über alle Orientierungen hinweg konsistentes Modell zur Zwillingsgrenzwahrscheinlichkeit beinhaltet. Technisch ist das machbar, würde aber einen umfangreichen Umbau der hier verwendeten Programme erfordern, da diese auf die sequenzielle Anpassung der Diffraktogramme in einem Polarwinkelsegment ausgelegt sind.

Prinzipiell existiert dieses Problem auch für Stapelfehlerwahrscheinlichkeiten (α) und Versetzungsdichten (ρ). Dem Versetzungsmodell liegt aber der Dehnungsgradient zu Grunde, weshalb dieses prinzipiell robuster sein sollte – und offenbar auch ist – als das der Zwillingsgrenzwahrscheinlichkeit. Die Stapelfehlerwahrscheinlichkeiten sind aus Sicht des Modells hingegen eng verwandt mit den Zwillingsgrenzwahrscheinlichkeiten. Trotzdem scheint der kleine Unterschied in den Auswirkungen auf das Diffraktogramm auszureichen, um die Bestimmung von α in der WPPM-Anpassung wesentlich robuster zu machen als die Bestimmung von β . Im Zusammenhang damit sei erwähnt, dass auch in [143] eine wesentlich höhere Genauigkeit bei der Bestimmung von α durch WPPM-Methoden als für β nachgewiesen wurde. Ein Grund dafür wurde aber auch dort nicht angegeben.

Die Umverteilung der Zwillingsgrenzwahrscheinlichkeit in Maxima und Minima nach der Entlastung (siehe Abb. 4.72a) spiegelt in großen Teilen die 111-Textur wieder; letztere ist als gestrichelte Linie in Abb. 4.72a eingezeichnet. Da die Zwillingsgrenzen nur auf 111-Ebenen

existieren können, ist dieser Befund physikalisch nachvollziehbar und liefert ein Indiz dafür, dass die Probleme bei der Bestimmung von β hauptsächlich auf der Anisotropie beruht, die während der Verformung induziert wird. Die Textur besteht schließlich auch noch nach der Entlastung der Probe.

Die zeitlichen und räumlichen Entwicklungen der Zwillingswahrscheinlichkeiten sind in dem Programm *DiStaTwi Viewer* für alle diskutierten Proben enthalten (siehe Anhang A.3, S. 394).

4.2.10 Mikroverzerrung durch Fehlpassung

Die mittlere Mikroverzerrung durch Fehlpassung zeigt über den Verlauf der Verformung hinweg eine charakteristische zeitliche Entwicklung. Für #4 und #5 ergibt sich außerdem eine charakteristische Verteilung in φ -Richtung (siehe Abb. 4.73). Allerdings sind die Unsicherheiten der Mittelwerte für diese Größe ähnlich groß, wie die Werte selbst. Daher sind sämtliche Änderungen im strengen Sinne nicht signifikant und der Effekt scheint nur von geringer Bedeutung zu sein. Daraus lässt sich ableiten, dass die Mikroverzerrungen durch Fehlpassung in den Körnern im wie-hergestellten Zustand nur sehr gering sein können und die Spannungsschwankungen zwischen den Körnern daher auf einige 10 MPa bis wenige 100 MPa beschränkt sind. Wären sie größer, wäre der Effekt stärker. Trotz der großen Unsicherheit dieser Größe wird die Anpassung aber nachweisbar schlechter, wenn man diesen Modellteil entfernt. Es scheinen also im Bereich zwischen #4 und #5 tatsächlich entsprechende Spannungsschwankungen im Material aufzutreten. Für eine quantitative Untersuchung ist die Qualität der Daten aus der verwendeten Methode aber nicht ausreichend.

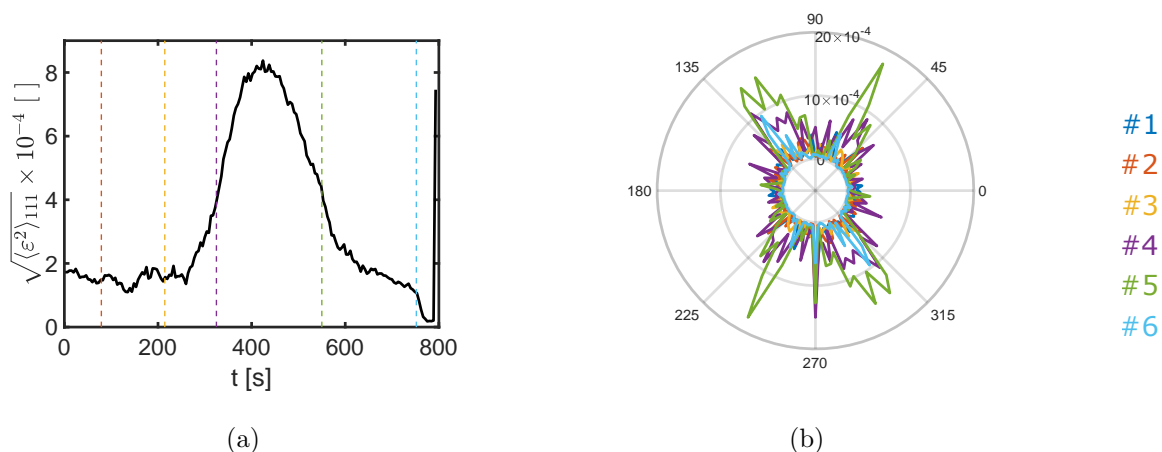


Abbildung 4.73: a) Mittlere Mikroverzerrung durch das MS Modell. b) Mikroverzerrung des MS Modells zu den Zeitpunkten #1 bis #6.

4.2.11 Zusammenfassung zur Referenzprobe

Damit sind die Ergebnisse zur Probe Y4-2 abschließend dargestellt und umfassend besprochen. Diskussionen und Analysen zu möglichen Plastizitätsmechanismen und ihren Wechselwirkungen wurden an den entsprechenden Stellen bereits vorgenommen und sollen jetzt abschließend in kompakter Form zusammengefasst werden. Die bisherige Einteilung in die Zeitpunkte #1 bis #6 und die dadurch definierten Intervalle werden dafür beibehalten. Die folgende Darstellung beschreibt ein mögliches Modell, das im Einklang mit allen Beobachtungen eine konsistente Beschreibung liefert. Zusätzlich ist in Abb. 4.74 das Auftreten der diskutierten Mechanismen anhand der Spannungs-Dehnungs-Kurven skizziert. Die Kurven unterhalb der Spannungs-Dehnungs-Kurve dienen nur der Veranschaulichung des Auftretens der verschiedenen Mechanismen und repräsentieren keine Messgrößen.

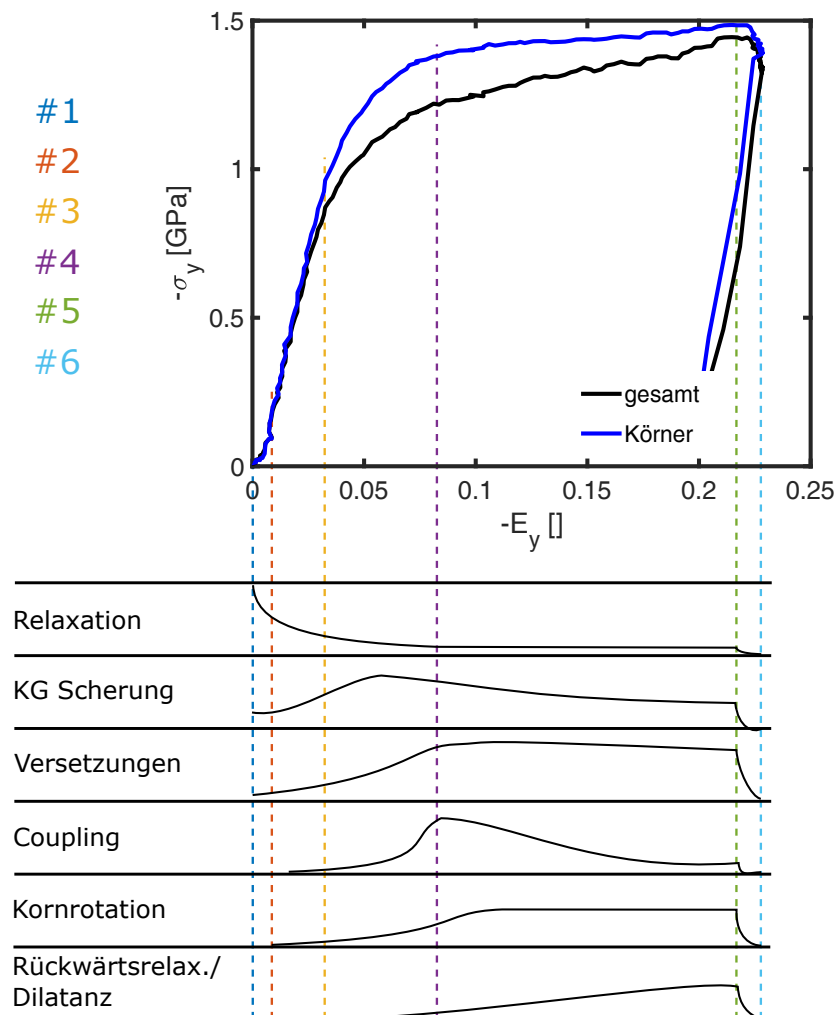


Abbildung 4.74: Spannungs-Dehnungs-Kurve und Illustration zum Auftreten der diskutierten Plastizitätsprozesse.

#1 → #2:

Die Verformung läuft zu Beginn bei sehr niedrigen Spannungen hauptsächlich über einen Prozess, welcher der thermischen Relaxation des Materials ähnlich ist [8, 31, 32]. Wie dort, ist auch hier die anfängliche Verformung mit einem Volumenabbau verbunden. Durch die von außen angelegte Spannung wird die benötigte Aktivierungsenergie soweit abgesenkt, dass bei Raumtemperatur zu Beginn relativ hohe Dehnraten erreicht werden. Die äußere Belastung stellt außerdem, ähnlich einem Kriechexperiment, eine Spannungsreservoir dar, wohingegen bei der rein thermischen Relaxation die internen Spannungen mit der Zeit abgebaut werden und sich dadurch die treibende Kraft im Verlauf der Relaxation erschöpft. Im Verformungsfall können somit höhere Dehnraten über größere Dehnungsbereiche aufrechterhalten werden als bei der thermischen Relaxation.

Außerdem eröffnet die zusätzliche Scherkomponente bei der Verformung die Möglichkeit, die Konfigurationen in den Korngrenzen abseits des Relaxationsprozesses zu ändern. Dadurch lassen sich auch solche Konfigurationen erreichen, die durch die rein thermische Relaxation nicht zugänglich wären, wodurch möglicherweise die Kapazität an erreichbarer, plastischer Dehnung durch die Relaxation vergrößert wird. Zusätzlich besteht immer die Möglichkeit, dass durch die Verformung lokal Konfigurationen hoher Energie/hohen Exzessvolumens neu erzeugt werden, die in der Folge relaxieren oder lokale Scherungen erzeugen und dadurch zur plastischen Dehnung beitragen. Letzterer Fall ist funktional identisch zu Schertransformationen in Gläsern, die hier jedoch auf die Bereiche der Korngrenze eingeschränkt sind.

Ergänzend können in geringem Maß Versetzungen durch die Körner gleiten und so plastische Dehnung erzeugen oder als Akkommodationsprozess für die Relaxation fungieren. Diese Versetzungen können sowohl von Anfang an in den Körnern vorhanden sein, als auch durch lokale Spannungskonzentration nukleiert werden.

#2 → #3:

Im anschließenden Zeit- und Dehnungsintervall ist die Kapazität des zuvor beschriebenen Prozesses in einem solchen Maß erschöpft, dass es zu einem starken Spannungsanstieg kommt. Das heißt nicht, dass dieser Prozess zum Erliegen kommt, sondern dass seine effektive Aktivierungsbarriere zunimmt, etwa weil die Konzentration von relaxierbaren Bereichen in der Korngrenze abnimmt und deren Neubildung zum limitierenden Faktor wird. Nach wie vor nimmt die Dichte im Stegbereich zu, wenn auch der Dilatanzfaktor stetig zunimmt und damit die Kontraktanz senkrecht zum Steg abnimmt. Möglicherweise ist die Ursache dafür eine Zunahme des Anteils von spannungsgetriebenen Scherverformungen in den Korngrenzen gegenüber dem Relaxationsprozess.

Durch die höheren Spannungen werden nun eine Reihe von weiteren Mechanismen zugänglich. Der offensichtlichste ist eine erhöhte Versetzungsaktivität – vor allem auf 111-Ebenen, die in Richtung der maximalen Scherspannungen ausgerichtet sind. Es erfolgt also eine teilweise Verlagerung der Plastizität ins Innere der Kristallite.

Zusätzlich zeigt sich hier der Beginn der Rotation von Körnern zum Abbau elastischer Verzerungsenergie, sowie von anisotropem Kornwachstum in Folge von Coupling. Beide Prozesse können durch Bildung und Bewegung von Disconnections in Korngrenzen erzeugt werden, welche ihrerseits durch die Versetzungsaktivität im Korninneren erzeugt, vernichtet und umverteilt werden können.

#3 \rightarrow #4:

Der Bereich zwischen #3 und #4 bildet in der Spannungs-Dehnungs-Kurve das Ende des stärksten Spannungsanstieges und den kontinuierlichen Übergang in den Bereich annähernd konstanter Spannungswerte in den Körnern. Gleichzeitig kommt die Dichtezunahme in diesem Bereich zum Erliegen, weshalb das Reservoir an relaxierbaren Konfigurationen in den Korngrenzen bis #4 aufgebraucht zu sein scheint.

In diesem Bereich liegt auch die größte Zunahme an Versetzungsdichte und damit vermutlich auch die größte Zunahme an Versetzungsaktivität. Das passt auch zu dem Befund, dass die maximalen Scherspannungen in den Körnern hier im Mittel Werte von ≈ 1 GPa annehmen, wodurch die Emission von vollständigen Versetzungen problemlos möglich sein sollte. Da das mit dem Ende des Spannungsanstieges in den Körnern korreliert, ist dieser Mechanismus möglicherweise der entscheidende für die Begrenzung der Maximalspannungen in den Körnern und damit auch in abgeschwächter Form im Gesamtmaterial.

Außerdem setzt zwischen #3 und #4 Kornwachstum (vermutlich durch SGKW/Coupling) in vollem Umfang ein. Die vermehrte Emission und Absorption von Versetzungen an den Korngrenzen mag diesen Prozess begünstigen, da dadurch Korngrenzenversetzungen und Stufen in den Korngrenzen erzeugt werden, sodass in diesem Zuge Disconnections gebildet oder abgebaut werden, die als Träger von Coupling fungieren können. Zusätzlich kann dadurch die, ebenfalls in diesem Bereich zunehmende, Kornrotation unterstützt werden.

In diesem Bereich fällt auch χ (siehe Gl. (4.4), S. 259) deutlich ab, was gleichbedeutend mit einer relativen Abnahme der Scherspannungen in den Korngrenzen im Vergleich zu den Körnern ist, was mit einer Abnahme des Scherwiderstandes der Korngrenzen gleichgesetzt werden kann. Auch diese Beobachtung kann einerseits mit der höheren Konzentration von Korngrenzenversetzungen bzw. Disconnections in den Grenzen erklärt werden, andererseits könnten auch Schertransformationen in den Korngrenzen aktiv werden. In jedem Fall steigt der Beitrag der Korngrenzenplastizität zur gesamten Scherverformung.

Insgesamt steigt die Scherspannung in den Korngrenzen aber weiterhin an, ohne dass noch eine nennenswerte Verdichtung des Stegbereiches stattfindet. Zum Zeitpunkt #4 geht die Kontraktanz sogar in eine Dilatanz über (Vorzeichenwechsel des Dilatanzfaktors). Die Dichtezunahme und Relaxation der Korngrenzen kann in diesem Bereich also nicht mehr für die Verfestigung der Korngrenzen verantwortlich sein, weshalb die übrigen, in der Korngrenze aktiven Prozesse eine Verfestigung herbeiführen müssen. In [114, 115] wurde dazu ein Modell

beschrieben, bei dem Korngrenzengleiten oder Coupling zur Bildung von Disklinationsdipolen an Tripellinien führt. Die von diesen Disklinationsdipolen verursachten Spannungen bewirken eine Verfestigung der Korngrenzen, bilden aber gleichzeitig den Keim für eine Rissbildung entlang der Korngrenze. Um große plastische Dehnungen zu erzielen, müssen laut [115] aus diesem Grund zusätzliche Plastizitätsmechanismen zu einer Spannungsrelaxation dieser Disklinationsdipole beitragen, wie z.B. Diffusionsprozesse, Versetzungsemission oder auch Schertransformationen.

#4 → #5:

Zwischen #4 und #5 erfolgt die weitere Verformung bei nur noch schwach ansteigenden Spannungen in den Körnern; im Gesamtmaterial steigen die Spannungen jedoch noch weiterhin deutlich an. Die bisher stattfindende Dichtezunahme stagniert in diesem Bereich, gleichzeitig treten in den Korngrenzen in der Hauptzugrichtung positive Normalspannungen auf und der Dilatanzfaktor nimmt positive Werte an. Der Verformungsmodus entspricht damit einer Scherdehnung mit Dilatanz, gleichzeitig nimmt der hydrostatische Druck im Steg durch die Zugspannungen in den Grenzen geringfügig ab. Die Dilatanz kann nur durch Prozesse außerhalb der Körner – also in den Korngrenzen – getragen werden; entweder durch Zunahme des Exzessvolumens (Rückwärtsrelaxation) oder durch die Entstehung von Mikrorissen zwischen den Körnern. In beiden Fällen wird dadurch das Versagen der Probe in Zugrichtung vorbereitet.

Die Zunahme der Versetzungsdichte endet in diesem Bereich, sodass sich eine Gleichgewichts-Versetzungsdichte in Abhängigkeit von der Dehnrates und dem Belastungszustand einstellt. Zusätzlich verengt sich der Winkelbereich, in dem Versetzungen gleiten, auf die Richtungen in denen eine negative Normalspannung vorliegt. In den Richtungen mit positiven Normalspannungen übernehmen vermutlich Kongrenzenmechanismen die plastische Dehnung.

Die Aktivitäten von Kornwachstum und Kornrotation sind jetzt maximal ausgeprägt und es bildet sich die endgültige Textur (Intensitätsmuster) aus. Dieser Endzustand der Intensitätsverteilung stellt einen Kompromiss für die Umorientierung der Körnern zwischen Absenkung der Verzerrungsenergie und möglichst geringer Hinderung des Versetzungsgleitens dar und ist damit eng an die Versetzungsaktivität gekoppelt.

In den Korngrenzen nehmen die Scherspannungen kontinuierlich zu, es findet also weiterhin eine Verfestigung der Korngrenzen statt. Trotzdem ist absehbar, dass die Probe durch die Dilatanz schlussendlich auf ein Versagen durch Rissbildung zusteuert.

Die Kornvergrößerung durch Coupling verlangsamt sich relativ schnell nach #4 und stagniert ab dann.

#5 → #6:

Bei #5 wurde die Prüfmaschine gestoppt und der Verformungsprozess geht in eine Spannungsrelaxation über, in deren Verlauf die Spannungswerte etwa auf das Niveau zum Zeitpunkt

#4 fallen. Die Dehnraten sinken währenddessen auf (nahe) null, alle Plastizitätsmechanismen kommen also praktisch zum Erliegen. Allerdings hat dieser Prozess die Form eines exponentiellen Abfalls und ist auch nach dem 200-sekündigen Haltesegment noch nicht vollständig abgeschlossen.

Die anliegende Spannung kompensiert weiterhin die Rückspannungen im Material, sodass die Versetzungsdichte in diesem Bereich nicht abnimmt. Das passiert erst nach Entlastung des Materials.

Damit ist die Zusammenfassung der Ergebnisse der Referenzprobe und einer möglichen Erklärung der ablaufenden Prozesse abgeschlossen. Nachfolgend werden die Auswirkung von Variationen der Stegwinkel, also des Spannungszustandes, sowie der Dehnrates untersucht und die Unterschiede zwischen nicht-relaxierten und relaxierten Proben beleuchtet.

4.3 Dehnrateneinfluss

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Variation der Dehnraten auf das Verformungsverhalten anhand dreier Proben mit Stegwinkeln von 45° untersucht. Bei diesen Proben handelt es sich um V2-2 (Nenndehnrate $\dot{E}_y = 1 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$), N1-2 (Nenndehnrate $\dot{E}_y = 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) und die Referenzprobe Y4-2 (Nenndehnrate $\dot{E}_y = 1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).

Da die Verformungszeiträume um mehrere Größenordnungen voneinander abweichen, ist die Zeit für den Vergleich dieser drei Experimente kein geeigneter Ordnungsparameter. Stattdessen wird in diesem Kapitel durchgängig die makroskopische Dehnung in y -Richtung (E_y) in allen Darstellungen genutzt. Diese ist in guter Näherung eine streng monoton steigende Funktion der Zeit und bietet daher eine ähnlich gute, aber vor allem vergleichbare Basis für die folgende Diskussion. Allerdings lassen sich die Änderungsraten der dargestellten Größen nicht mehr direkt erkennen und das Relaxationssegment am Ende der Verformung wird auf einen kleinen Dehnungsbereich gestaucht.

Die zuvor zur Einteilung genutzten Zeitpunkte #1 bis #6 werden hier weiterhin verwendet, beschreiben jetzt aber die Dehnungswerte E_y der Referenzprobe Y4-2 zu diesen Zeitpunkten. Zusätzlich werden die Dehnungswerte #V und #N eingeführt, die das Ende der Verformung (den Anfang des Relaxationssegmentes) von V2-2, bzw. N1-2 markieren.

Zunächst sind in Abb. 4.75 die tatsächlich erreichten Dehnraten aus der optischen Dehnungsmessung der drei Proben dargestellt. Die Nenndehnrate in y -Richtung entspricht in allen Fällen dem kleinsten Wert auf der y -Achse in den Darstellungen und wird jeweils nur zu ca. 60% erreicht. Ansonsten sind die Verläufe der Dehnraten in allen Fällen qualitativ ähnlich. Nur bei N1-2 gibt es eine auffällige Störung der Dehnraten bei einem Dehnungswert in y -Richtung von -0.195 , die sich vermutlich auf die Ausbildung von Rissen in der Probe zurückführen lässt. Diese sind in den Frontkamerabildern zu diesem Zeitpunkt noch nicht zu erkennen, zeigen sich aber im späteren Verlauf der Verformung deutlich (siehe Abb. 4.76). Der Riss verläuft genau senkrecht zur Richtung der maximalen Zugspannung, sodass es sich hier offenbar um einen Modus I Spaltbruch handelt [30]. In [30] wurde für das selbe Material bei SCS mit 45° -Stegwinkel ein Gleitbruch nach Modus II beschrieben. Allerdings lag dort die Nenndehnrate mit $3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ um den Faktor 20 höher als bei N1-2.

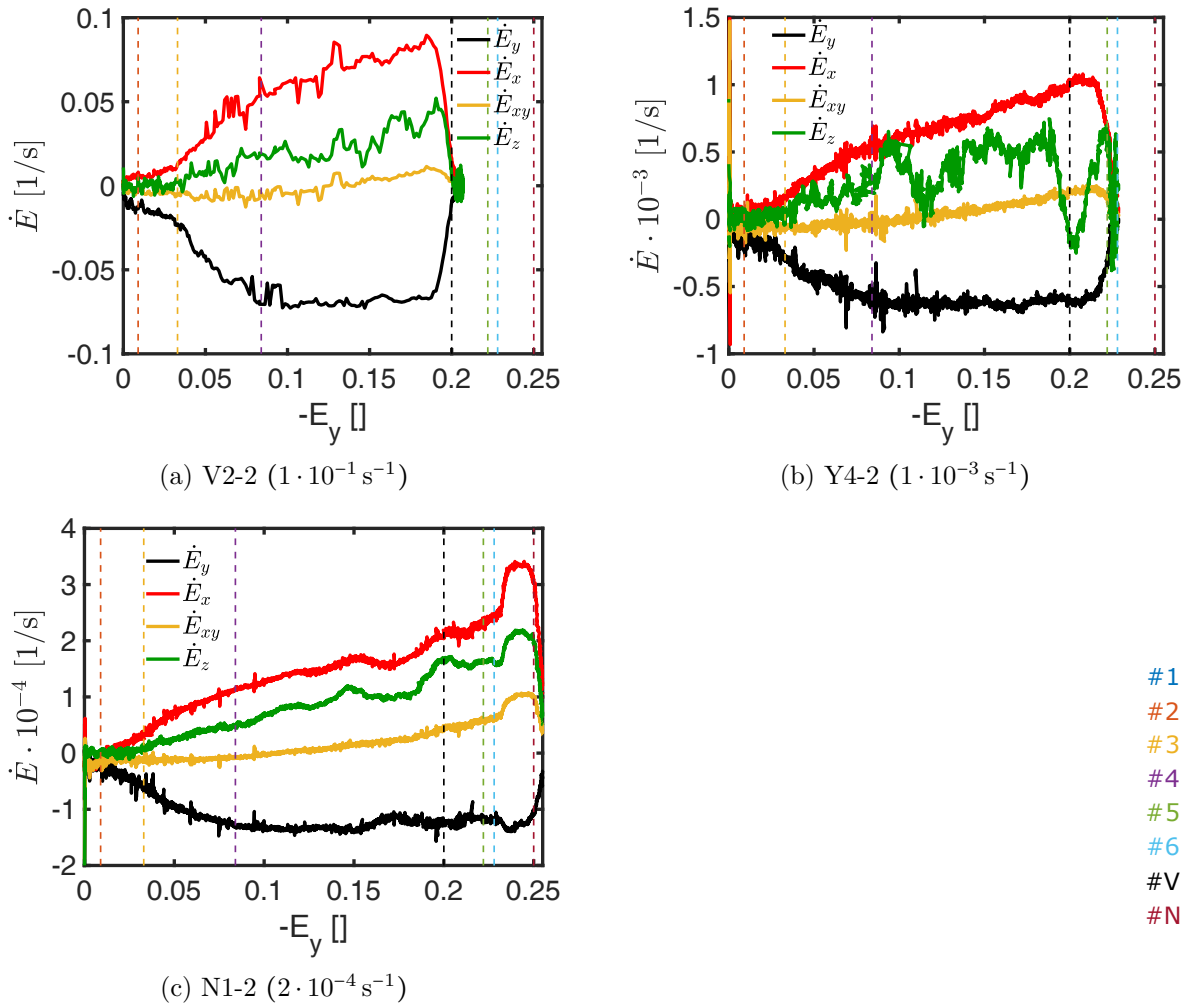


Abbildung 4.75: Einträge des Dehnratentensors gegen die Dehnung in y-Richtung von V2-2 (a), Y4-2 (b) und N1-2 (c). Hier sind nur die von null verschiedenen Einträge dargestellt.

In früheren Arbeiten [25, 30, 166] wurde die Dehnratenabhängigkeit der Verformung anhand von Spannungs-Dehnungs-Kurven dargestellt. Trägt man, wie zuvor, die y-Komponente des Spannungstensors (von Körnern und Gesamtmaterial) gegen die y-Komponente des makroskopischen Dehnungstensors auf (siehe Abb. 4.77), ist allerdings weder für das Gesamtmaterial, noch für die Kristallite der bekannte Befund nachweisbar, dass Spannungen mit der Dehnrate ansteigen. Die beiden schnelleren Verformungen (V2-2 und Y4-2) zeigen annähernd identische Spannungen im Gesamtmaterial, wohingegen die langsamste Verformung (N1-2) deutlich geringere Spannungswerte in y-Richtung aufweist. Bei den Spannungen in den Kristalliten liegt V2-2 jedoch zwischen den Spannungswerten von Y4-2 und N1-2. Die Rissbildung der Probe N1-2 bei $E_y = -0.195$ führt außerdem zu einem plötzlichen Anstieg der Spannung und einem leichten Anstieg der nachfolgenden Verfestigung. Für eine genauere Untersuchung

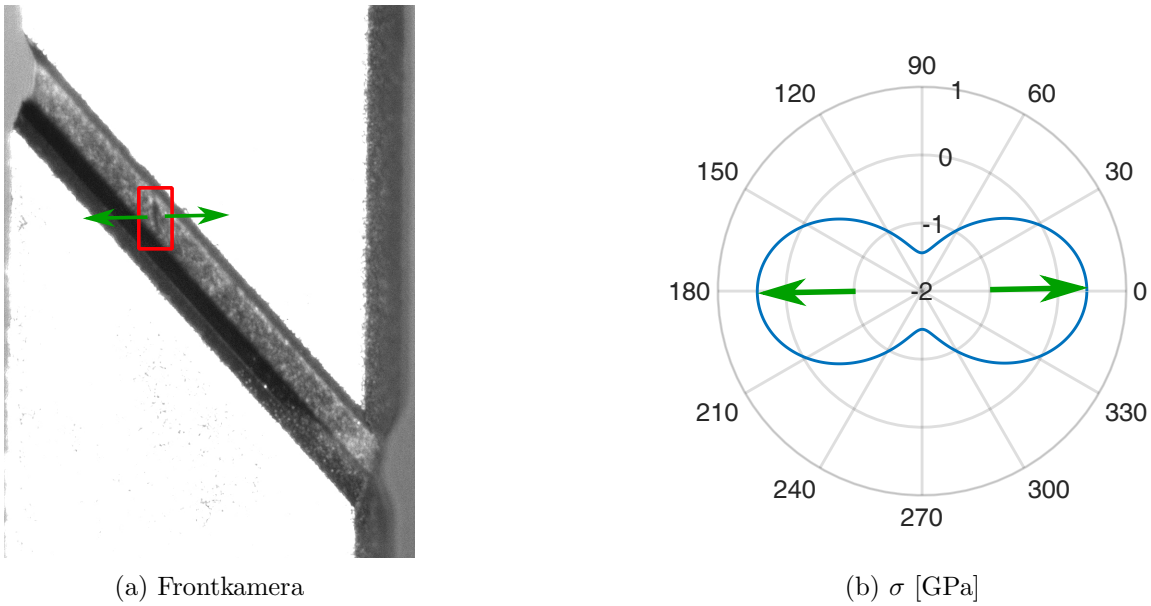


Abbildung 4.76: a) Ausschnitt aus dem Bild der Frontkamera zum Ende der Verformung von N1-2. Die Darstellung wurde so angepasst, dass der dunkle Stegbereich hier besser hervortritt. Im unbearbeiteten Kamerabild ist die Probe nicht überbelichtet. Der rote Kasten markiert den Bereich, in dem sich der Riss im Stegbereich gebildet hat. Die Hauptzugspannungsrichtung ist durch grüne Pfeile gekennzeichnet. b) Polarplot des Spannungszustandes in der x-y-Ebene in den Kristalliten von N1-2 zum Zeitpunkt der Aufnahme des Bildes in a). Die Hauptzugspannungsrichtung ist hier ebenfalls durch grüne Pfeile gekennzeichnet.

der Spannungen bietet sich erneut die Aufspaltung des Spannungszustandes in den hydrostatischen Druck σ_{iso} und den verbleibenden deviatorischen Anteil $\bar{\sigma}_{dev}$ an.

Für die hydrostatischen Spannungen σ_{iso} (siehe Abb. 4.78a) stellt sich keine einfache Abhängigkeit von der Dehnrage ein: Die σ_{iso} Werte von V2-2 und N1-2 sind nahezu identisch bis zu dem Punkt, an dem sich in N1-2 der Riss ausbildet. Ab dann steigt σ_{iso} für N1-2 plötzlich an. Für Y4-2 liegt σ_{iso} ab #3 konstant um 0.07 GPa leicht über den andern beiden Werten. Sollte es deutliche Unterschiede in den Spannungszuständen der drei Verformungen geben, müssen sich diese in Unterschieden im Spannungsdeviator niederschlagen.

Skalare Größen, die den Spannungsdeviator beschreiben, sind z.B. die Invarianten von $\bar{\sigma}_{dev}$ oder daraus abgeleitete Größen wie die von Mises-Vergleichsspannung. Diese haben aber den Nachteil, dass sie nicht direkt messbare bzw. wirkende Spannungen im Material beschreiben, wie weiter oben bereits diskutiert wurde (S. 257). Um den Spannungsdeviator mit einer skalaren Größe zu beschreiben, wird stattdessen der Betrag der maximalen Scherspannung σ_{scher} gewählt, also das Maximum der in Abb. 4.63 (S. 302) für Y4-2 dargestellten Größe. Die Ebenennormalen der Ebenen, an denen die maximalen Scherspannung wirken, befinden sich bei den 45°-Proben immer in der x-y-Ebene in Richtung der Winkelhalbierenden zwischen den Hauptspannungsrichtungen.

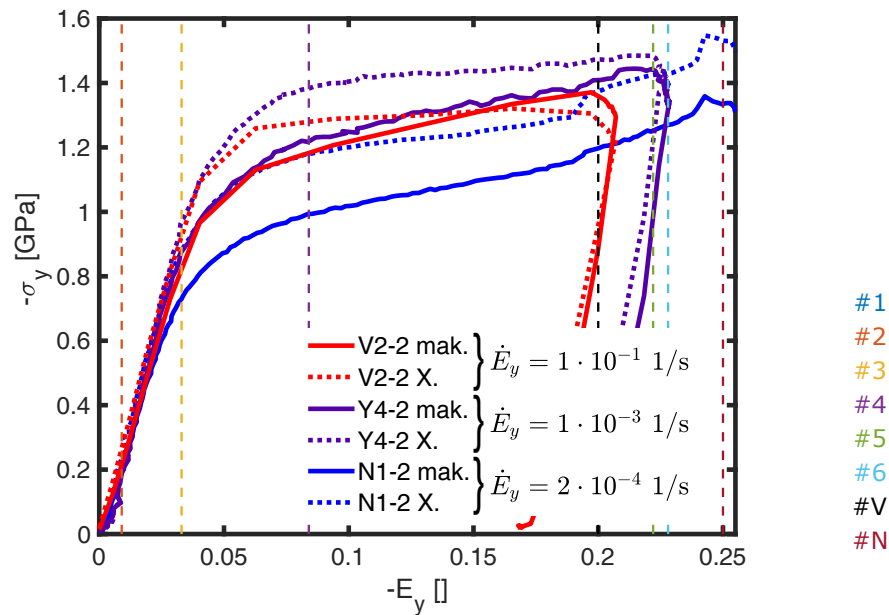


Abbildung 4.77: Spannungs-Dehnungs-Kurven in Form der Spannungen und Dehnungen in y-Richtung. Die Spannungen sind sowohl für die Körner (gepunktete Linien), als auch für das Gesamtmaterial (durchgezogene Linien) angegeben.

Die Orientierung dieser Hauptspannungsrichtungen wird, wie oben, durch $\Delta\phi$ beschrieben, wodurch die Abweichung des Minimums des Spannungstensors in der x-y-Ebene von der $\varphi = 90^\circ$ Position angegeben wird. Für die drei Dehnraten ist $\Delta\phi$ in Abb. 4.79a gezeigt und liefert für alle Dehnraten ähnliche Werte, die sich maximal um 4° voneinander unterscheiden. Das entspricht gerade der Breite $\Delta\varphi$ der Segmente aus der Röntgenauswertung, sodass der Unterschied identisch zur Auflösung in φ -Richtung ist. Die in Abb. 4.79a gezeigten Werte sind sowohl für die Spannungstensenoren der Körner, als auch für die des Gesamtmaterials gültig, da sich diese nur durch eine skalare/isotrope Skalierung um χ voneinander unterscheiden. Die Hauptspannungsrichtungen der Spannungstensenoren sind damit in allen Fällen ähnlich orientiert, sodass σ_{scher} für alle Dehnraten direkt miteinander verglichen werden können.

In Abb. 4.78b sind die maximalen Scherspannungen in den Körnern und in Abb. 4.78c die maximalen Scherspannungen im Gesamtmaterial dargestellt. Hier zeigt sich nun deutlich die erwartete Zunahme der Spannungen mit der Dehnrates, wobei die Unterschiede spätestens ab #4 für das Gesamtmaterial sogar stärker ausgeprägt sind. In den Körnern tritt ab #4 nur in sehr geringem Maß eine Verfestigung in Bezug auf die Scherspannungen auf, während beim Gesamtmaterial eine mit der Dehnrates zunehmende Verfestigung beobachtet werden kann. Dabei sind die Scherspannungen im Gesamtmaterial geringer als in den Körnern, mit Ausnahme des Endes der schnellsten Verformung V2-2.

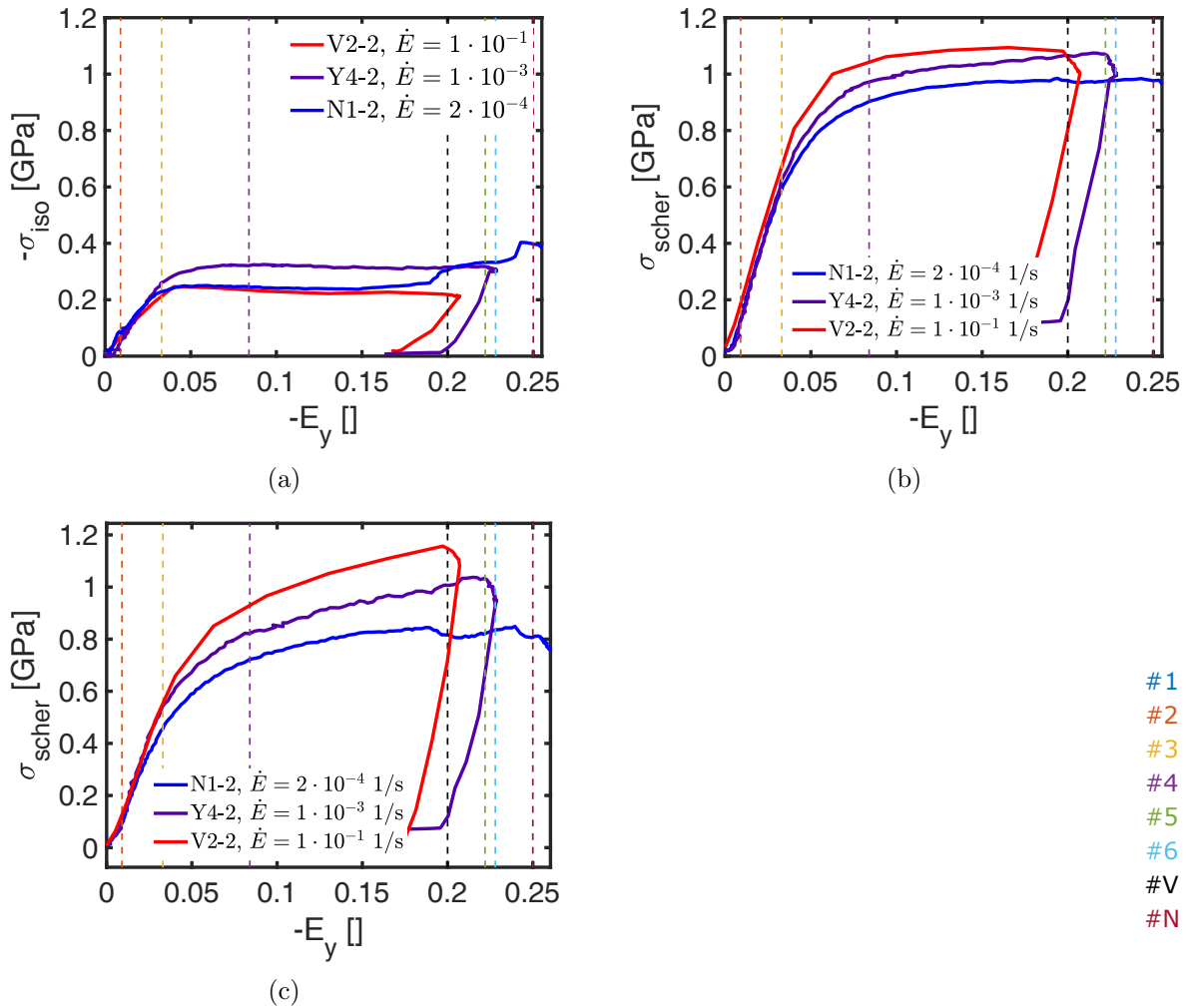


Abbildung 4.78: a) Hydrostatischer Druck in Abhängigkeit von der Dehnung in y-Richtung. b) Maximale Scherspannung in den Körnern als Funktion der Dehnung in y-Richtung. c) Wie b), aber für das Gesamtmaterial.

Entsprechend sind die Werte von χ (siehe Gl. (4.4), S. 259), abgesehen von dieser Ausnahme, kleiner als 1 (siehe Abb. 4.79b). Die geringsten Werte von χ weist die am langsamsten verformte Probe N1-2 auf, deren Verlauf von χ näherungsweise einem nach unten verschobenen Verlauf von Y4-2 entspricht. Die schnell verformte Probe V2-2 zeigt verglichen dazu einen stärkeren Anstieg von χ über die gesamte Verformung hinweg und erreicht am Ende sogar Werte über 1. In diesem Bereich übersteigt der mittlere Scherwiderstand der Korngrenzen also sogar den der Kristallite.

Die von Mises-Vergleichsspannungen entsprechen qualitativ genau den Verläufen der maximalen Scherspannungen in Abb. 4.78b, bzw. in Abb. 4.78c, allerdings zu höheren Spannungswerten verschoben – daher werden sie hier nicht wiedergegeben.

Nach den Spannungen sollen im nächsten Schritt nun die Dehnungen im Verlauf der Verformungen mit unterschiedlichen Dehnraten präsentiert werden. Wie bei der Referenzprobe, ist

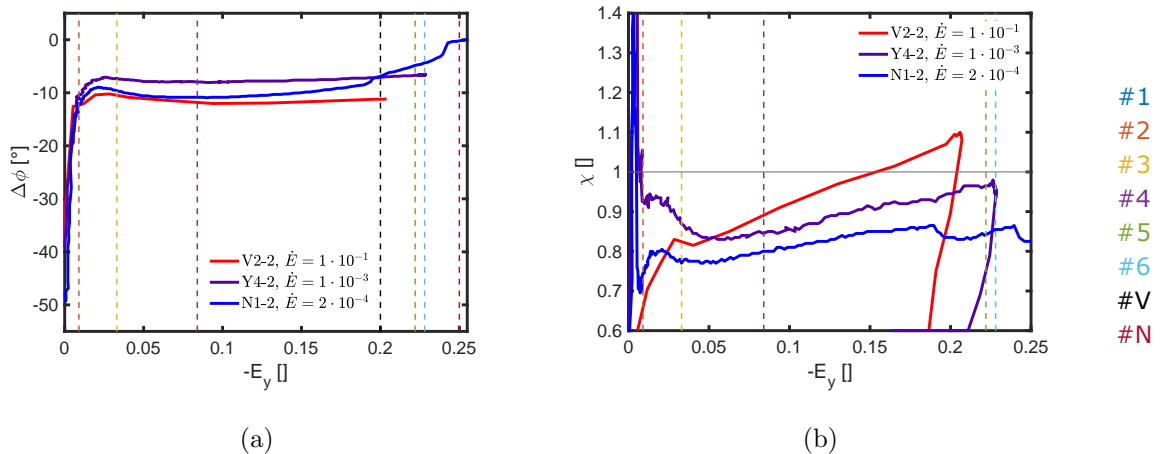


Abbildung 4.79: a) Rotationswinkel $\Delta\phi$, um den die Hauptspannungsrichtungen in der x-y-Ebene um das Laborkoordinatensystem gedreht sind. Die Ausrichtung der Achsen des Laborkoordinatensystems entsprechen den Polarwinkeln $\varphi = 0^\circ$ und $\varphi = 90^\circ$. b) Multiplikator des Spannungsdeviators χ , durch den die Spannungen in den Kristalliten auf die mittlere Spannung im Gesamtmaterial umgerechnet wird. Werte kleiner 1 entsprechen einer Spannungsabsenkung in den Korngrenzen im Vergleich zu den Spannungen in den Körnern.

auch hier in allen Fällen über alle Verformungen hinweg die Normaldehnung entlang der Stegrichtung ($\varphi = 135^\circ$ bzw. $\varphi = 315^\circ$) stets null. Daher können die Dehnungen in der x-y-Ebene wieder in einen Normaldehnungsanteil senkrecht zum Steg E_\perp und einen Scherdehnungsanteil entlang des Steges E_\parallel aufgeteilt werden, die in Abb. 4.80 dargestellt sind. Die Dehnungskomponenten in z-Richtung liefern keine relevanten Zusatzinformationen und werden hier nicht dargestellt.

Die Verläufe von E_\perp und E_\parallel sind für die beiden schnellen Verformungen V2-2 und Y4-2 qualitativ und quantitativ bis #4 identisch. Ab #4 steigt E_\perp bei Y4-2 zunehmend stärker an als bei V2-2 und erreicht damit bei gleichem E_y etwas größere Werte von E_\perp . Insgesamt sind die Unterschiede aber gering.

Bei der langsamen Verformung N1-2 ist das Dehnungsverhalten zu Anfang sehr verschieden. Die Scherdehnung E_\parallel setzt leicht verzögert erst ab #2 ein und verläuft ab dann gleichartig wie bei Y4-2 oder V2-2; hier findet also eine Verschiebung von E_\parallel in positive E_y -Richtung statt. Der verzögerte Einsatz von E_\parallel wird durch einen stärkeren anfänglichen Abfall von E_\perp ausgeglichen, also einer starken Kompression des Steges. Zwischen #2 und #3 nimmt die Steigung von E_\perp von N1-2 den Wert der E_\perp -Steigung von Y4-2 an. Ab dann verläuft die E_\perp -Kurve parallel zu der von Y4-2 mit einem Abstand von -1.7% .

Dieser Befund äußert sich auch in der unterschiedlichen Orientierung der Hauptdehnungsrichtungen in der x-y-Ebene, die in Form von $\Delta\phi$ in Abb. 4.81 angegeben sind. Bei N1-2 ist $\Delta\phi$ mit -47° bis #2 viel kleiner als bei V2-2 oder Y4-2 ($\Delta\phi = -10^\circ$ bzw. $\Delta\phi = -12^\circ$), d.h.

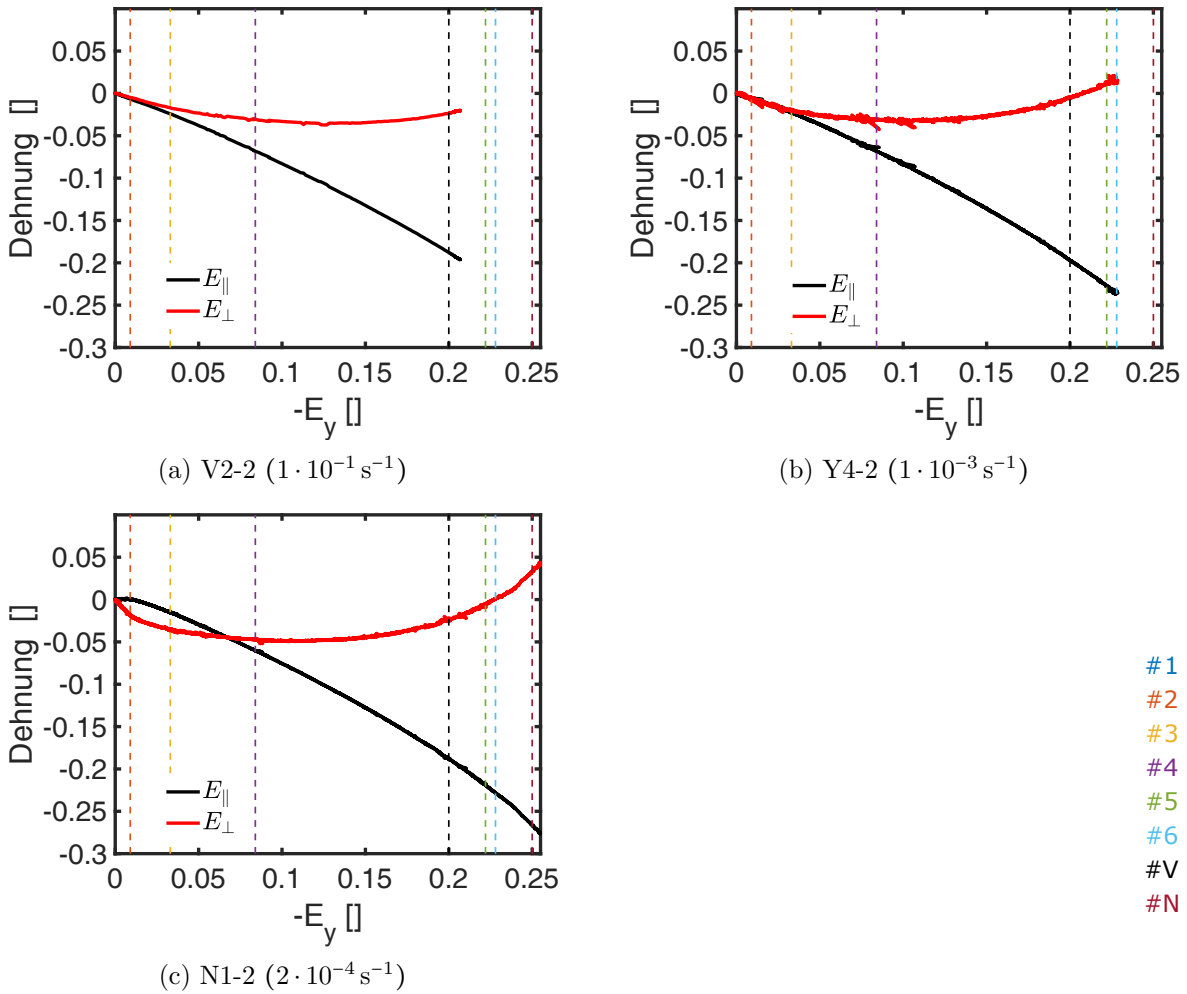
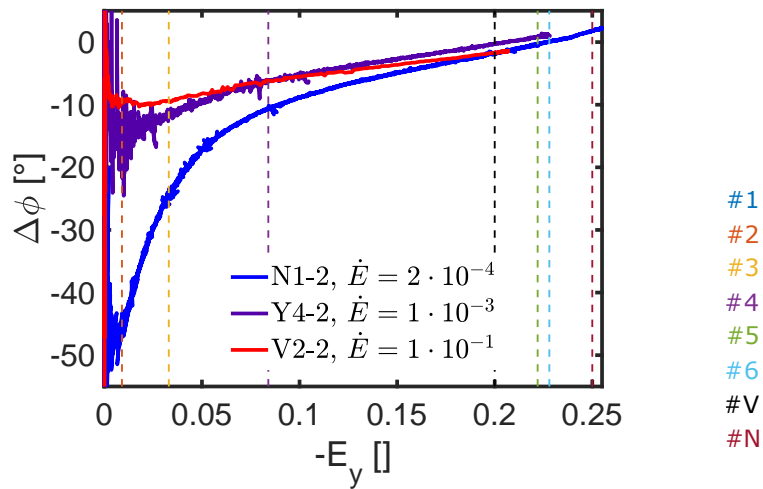


Abbildung 4.80: Darstellung der Dehnung in der x-y-Ebene in Form der Dehnung entlang des Steges E_{\parallel} und senkrecht zum Steg E_{\perp} . Die Normaldehnungskomponente in Stegrichtung ist stets null, sodass hier auf ihre Wiedergabe verzichtet wird.

die Hauptkompressionsrichtung steht anfangs bei N1-2 senkrecht auf dem Steg, ohne dass Scherung stattfindet; in den übrigen Fällen setzt diese direkt zu Beginn der Verformung mit ein. Im weiteren Verlauf der Verformung steigt $\Delta\phi$ dann kontinuierlich an und erreicht ca. ab #V ähnliche $\Delta\phi$ -Werte wie in den übrigen Experimenten.



(a)

Abbildung 4.81: Rotationswinkel $\Delta\phi$, um den die Hauptdehnungsrichtungen in der x-y-Ebene um das Laborkoordinatensystem gedreht sind. Die Ausrichtung der Achsen des Laborkoordinatensystem Entsprechen den Polarwinkeln $\varphi = 0^\circ$ und $\varphi = 90^\circ$.

Der Hauptunterschied des Dehnungsverhaltens von N1-2 im Vergleich zu den restlichen Verformungen stammt damit von dem unterschiedlichen Anfangsverhalten von N1-2, das von einer reinen Kompression senkrecht zum Steg geprägt ist. Das anschließende Verformungsverhalten ist dann insgesamt sehr ähnlich zu den übrigen Dehnraten, wird aber weiterhin von dem anfänglichen Unterschied geprägt, der erst spät in der Verformung ausgeglichen werden kann.

In der Volumendehnung (siehe Abb. 4.82a) äußert sich das in einer deutlich stärkeren anfänglichen Volumenabnahme von N1-2 im Vergleich zu Y4-2 und V2-2. Die beiden letztgenannten zeigen indes ein einander sehr ähnliches Verhalten bis ca. #4. Danach stagniert das Stegvolumen bei Y4-2, nimmt bei N1-2 wieder zu und bei V2-2 weiter ab. Der Bereich, in dem die Rissbildung bei N1-2 einsetzte fällt mit dem zusammen, in dem $\Delta V/V$ positiv wird. Die schnellste Verformung V2-2 ist die einzige, die bis zum Ende eine durchgängige Volumenabnahme zeigt.

Dieses unterschiedliche Volumendehnungsverhalten geht zu großen Teilen auf die unterschiedliche anfängliche Kompaktierung der Proben zurück, weniger auf Unterschiede im Dilatanzverhalten. Folglich sind die Dilatanzfaktoren β der drei Proben über die Verformung hinweg ähnlich (siehe Abb. 4.82b). Es fällt jedoch auf, dass β bei N1-2 als Folge der starken Kompression bis ca. #3 bei etwas niedrigeren Werten startet. Ab #3 ist dieser Effekt abgeklungen und die Dilatanzfaktoren aller drei Proben steigen bis #4 mit ähnlicher Steigung an, wobei die Werte von N1-2 durchgängig über denen der andern beiden liegen. Es lässt sich also festhalten, dass Dilatanz/Kontraktanz hauptsächlich durch niedrige Dehnraten beeinflusst wird und für Dehnraten über $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ keinen signifikanten Unterschiede aufweist.

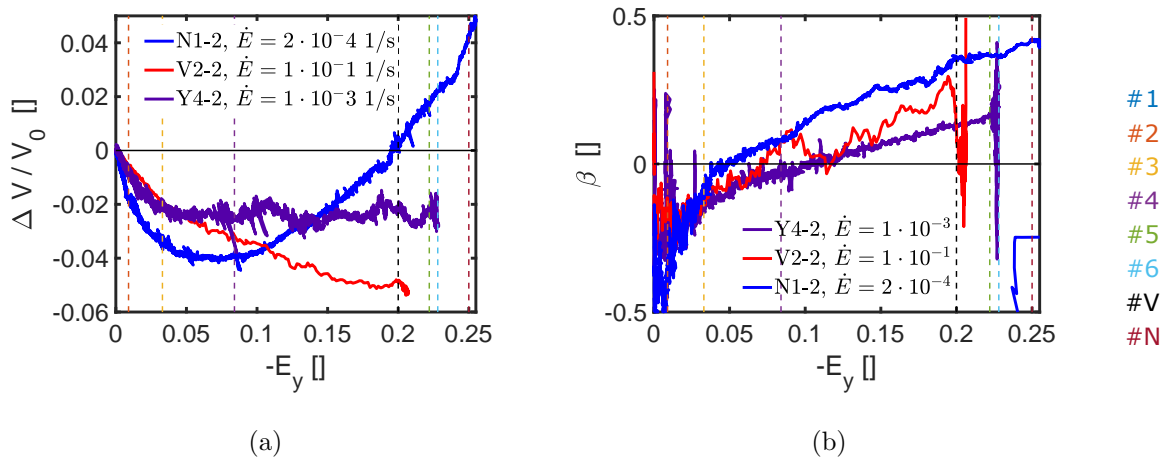


Abbildung 4.82: a) Entwicklung der Volumendehnung im Steg mit der Dehnung in y-Richtung. b) Dilatanzfaktor β als Funktion der Dehnung in y-Richtung.

Im nächsten Abschnitt wird die Entwicklung der Intensitäten während der drei Verformungen betrachtet. Dazu wird zunächst die Textur in den Endphasen der Verformungen bei #V in Abb. 4.83 betrachtet, wo für die drei Dehnraten jeweils die vier Peakintensitäten in Abhängigkeit von φ gezeigt sind. Um die Vergleichbarkeit zwischen den verschiedenen Proben herzustellen, ist hier nicht I' , sondern $I'' = I'/\langle I_{111, \#1} \rangle_\varphi$ aufgetragen. Die unterschiedlichen Belichtungszeiten auf dem Detektor und unterschiedliche Probendicken würden bei I' zu nicht direkt miteinander vergleichbaren Werten für die drei Proben führen. Die Normierung von I' auf die mittlere Anfangsintensität des 111-Peaks $\langle I_{111, \#1} \rangle_\varphi$ umgeht dieses Problem und stellt die Vergleichbarkeit in Form von I'' her.

Die drei Texturen sind einander qualitativ sehr ähnlich, die von V2-2 und Y4-2 entsprechen sich sogar quantitativ in den Beträgen der Maxima und Minima im Rahmen der Messgenauigkeit. Letztere ist bei V2-2 schlechter, da die effektiven Belichtungszeiten kürzer sind und die laterale Auflösung auf dem Detektor durch das Pixel-Binning halbiert ist. Die größere Neigung des 220-Maximums aus der $\varphi = 90^\circ$ Position in negativer Richtung ist mit der stärkeren Neigung der Hauptspannungsachsen in diese Richtung korreliert. Die Intensitätsverteilung

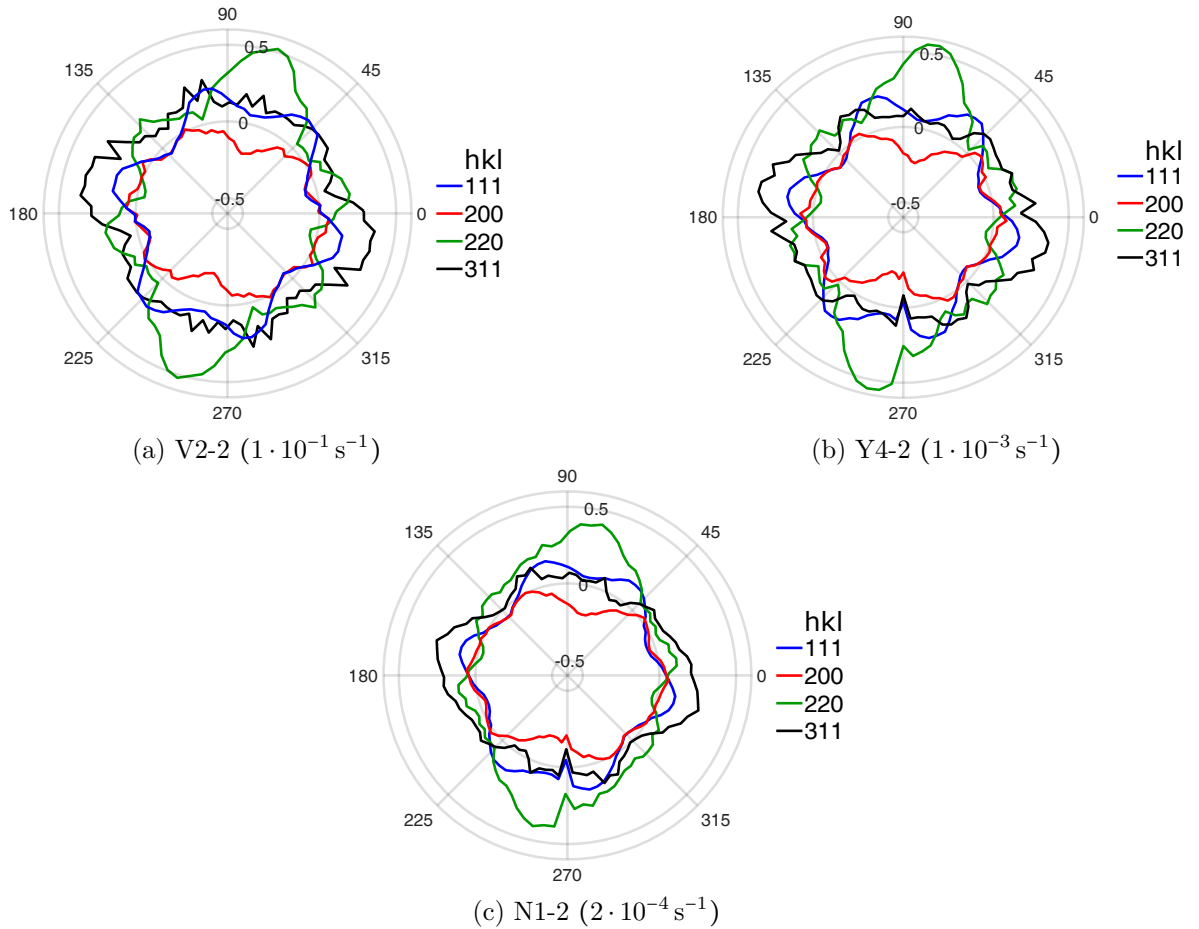


Abbildung 4.83: Intensitätsänderung I' für alle Peaks von V2-2 (a), Y4-2 (b) und N1-2 (c) zum Dehnungszustand $\#V$.

von N1-2 ist etwas schwächer ausgeprägt als die der beiden anderen und weist außerdem eine stärker ausgeprägte Asymmetrie auf. Diese ist besonders gut in der Darstellung der summierten Intensitäten in Abb. 4.84 zu erkennen: Wo die Intensitätsmaxima in Druckrichtung bei Y4-2 und besonders bei V2-2 sehr gleichmäßig in φ -Richtung ausgebildet sind, zeigt sich bei N1-2 ein klar erkennbarer Abfall der Intensität des Maximums in negativer Drehrichtung. Der Drehprozess der Körner scheint also mit abnehmender Dehnrates stärker gehemmt zu sein.

Die Entwicklung sowohl der Übergangs- als auch der Endtextur ist in Abb. 4.85 in Form von $\Delta I''$ angegeben. Wie zuvor bei Y4-2 wird hier die Übergangstextur durch $\Delta I''_{111}(82^\circ)$ und die der Endtextur durch $\Delta I''_{111} = \Delta I''_{111}(54^\circ) - \Delta I''_{111}(82^\circ)$ quantifiziert; aus Gründen der Vergleichbarkeit hier allerdings unter Verwendung der zweifach gestrichenen Größen.

Die Übergangstextur entwickelt sich bis $\#4$ für alle Dehnrates gleich (siehe Abb. 4.85a) und ändert sich ab dann für Y4-2 und N1-2 fast nicht mehr, wobei die Ausprägung für N1-2 etwas schwächer ist als für Y4-2.

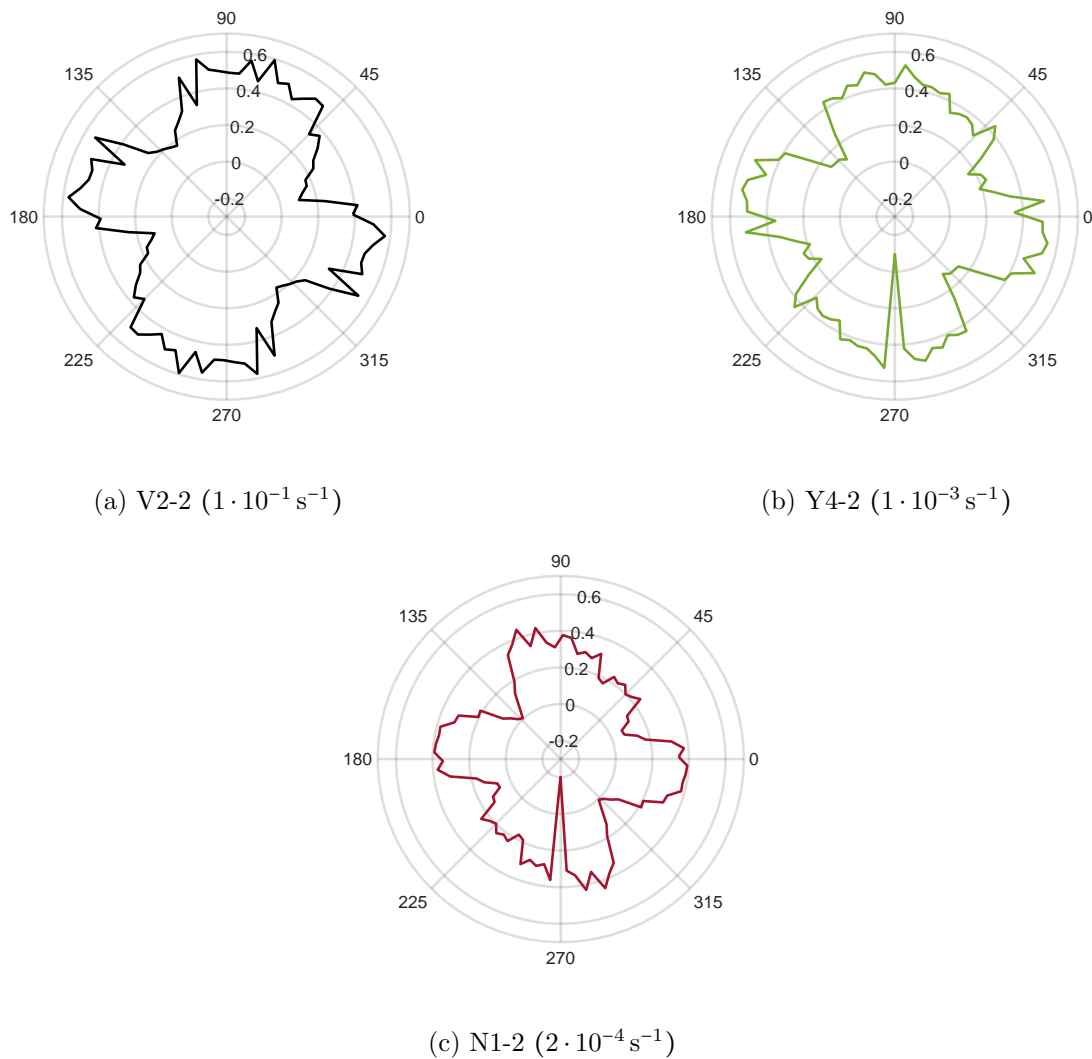


Abbildung 4.84: Über alle Peaks summierte Intensitäten I'' am Ende der Verformung von V2-2 (a), Y4-2 (b) und N1-2 (c). Positive Werte entsprechen hier einer Zunahme der Anzahl der Atome, die an der Streuung in Körnern in die jeweilige Richtung beteiligt sind.

Der bei V2-2 beobachtete Abfall nach #4 wird nur durch zwei Datenpunkte verursacht und könnte daher ein Effekt der Messunsicherheit sein, welche bei V2-2 aus den oben genannten Gründen besonders hoch ist.

Die Entwicklung der Endtextur (siehe Abb. 4.85b) verläuft ebenfalls bis #4 bei allen Dehnraten nahezu identisch. Ab dann ist der Anstieg bei N1-2 viel flacher als bei den anderen beiden Proben, sodass ein geringerer Endwert erreicht wird, obwohl die Verformung sowohl bzgl. Zeit als auch bzgl. Dehnung die anderen übertrifft. Das zeigt, dass die schwächer ausgeprägte Endtextur bei geringer Dehnraten repräsentativ für den gesamten Verlauf der Verformung ist.

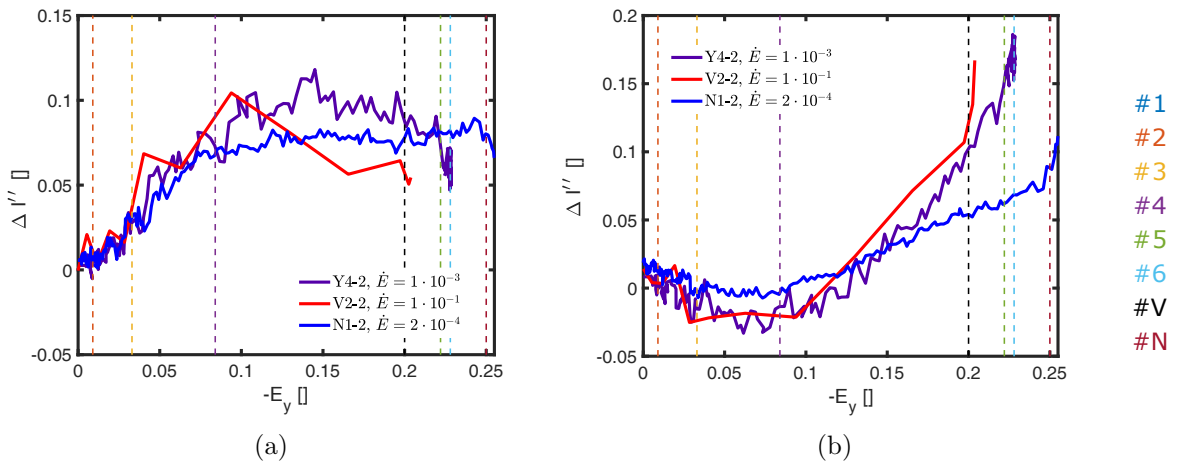


Abbildung 4.85: a) Entwicklung der Übergangstextur in Abhängigkeit von der Dehnung in y -Richtung, gemessen durch $\Delta I''_{111}(82^\circ)$. b) Entwicklung der Endtextur in Abhängigkeit von der Dehnung in y -Richtung. Als Maß dient hier $\Delta I''_{111} = \Delta I''_{111}(54^\circ) - \Delta I''_{111}(82^\circ)$.

Tabelle 4.4: Parameter der Korngrößenverteilung zu Beginn der Verformung.

	V2-2	Y4-2	N1-2
$\langle D \rangle_{vol}$ [nm]	17.1	18.6	18.6
σ' []	1.55	1.62	1.66

Während allen drei Verformungen kommt es zu anisotropem Kornwachstum, bei dem die Richtungen, in denen die Korngrößen zunehmen, etwa den Maxima der summierten Intensitäten entsprechen (siehe Abb. 4.84) – ähnlich wie bei Y4-2. Ein direkter Vergleich der Korngrößen und ihrer Entwicklung ist hier nicht zielführend, da die Anfangskorngrößen und ihre Verteilungen voneinander abweichen. Die volumengemittelten Korngrößen $\langle D \rangle_{vol}$ sowie die Verteilungsbreiten σ' zu Beginn der Verformung sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst und zeigen, dass die Anfangsverteilungen der Korngrößen, insbesondere für V2-2, zu verschiedenen voneinander sind, als dass einfache Vergleiche von $\langle D \rangle_{vol}$ und σ' zulässig wäre.

Für den Vergleich der Proben untereinander ist eine daraus abgeleitete Größe wesentlich geeigneter, nämlich der Anteil des Volumens der Korngrenzen V_{KG} in Relation zum Gesamtvolumen V und dessen Entwicklung mit der Zeit bzw. der Dehnung. Um diese Größe zu berechnen, kann der Ansatz aus [271] bzw. [8] benutzt werden, wo für V_{KG}/V der Ausdruck

$$\frac{V_{KG}}{V} = \frac{3\delta}{3\delta + \exp(\ln(\langle D \rangle_{vol}) - (\ln \sigma')^2)} \quad (4.10)$$

abgeleitet wurde. Hier bezeichnet δ die Dicke des Korngrenzbereiches normal zur Grenzfläche, welche in [6] zu $\delta \approx 0.8$ nm abgeschätzt wurde. Die Größe V_{KG}/V gibt direkt den Volumenanteil des Korngrenzbereiches im Stegbereich an, was zusätzlich den Vorteil hat, dass damit die komplette Korngrößenverteilung (also $\langle D \rangle_{vol}$ und σ') in einer physikalisch relevanten Weise durch ein ein skalares Maß beschrieben wird.

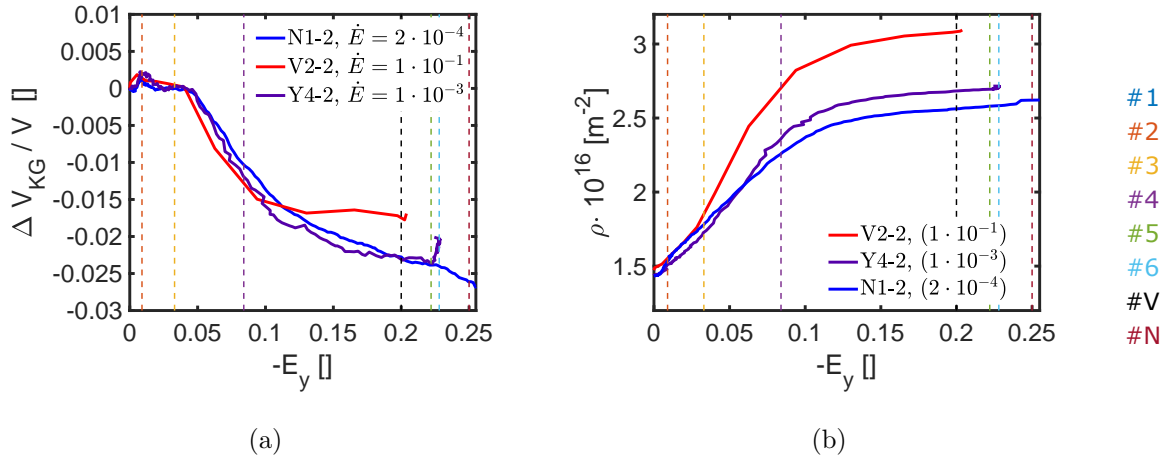


Abbildung 4.86: a) Entwicklung des Korngrenzenvolumenanteils $\Delta V_{KG}/V$ mit der Dehnung. b) Über alle Burgers-Vektororientierungen gemittelte Versetzungsdichten $\langle \rho \rangle_{\Omega}$ als Funktion der Dehnung in y-Richtung.

Die drei Proben starten bei geringfügig unterschiedlichen Werten von V_{KG}/V (V2-2: 0.145, Y4-2: 0.140, N1-2: 0.142), weshalb ein direkter Vergleich der Entwicklung davon unübersichtlich wäre. Daher ist in Abb. 4.86a die Änderung von V_{KG}/V in Bezug auf den Anfangszustand bei #1, also $\Delta V_{KG}/V = (V_{KG} - V_{KG, \#1})/V$, aufgetragen, wobei $\Delta V_{KG}/V$ für jeden Zeitpunkt über alle Winkelsegmente gemittelt wurde. Dadurch haben alle Proben den gemeinsamen Startwert null, sodass sich Unterschiede in der Entwicklung von V_{KG}/V direkt in Abweichungen der Kurven voneinander niederschlagen.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass bis #4 keine Unterschiede im Abbau von korngrenzenvolumen für die verschiedenen Dehnraten bestehen. Dabei findet in allen Fällen bei niedrigen Spannungen bis #3 praktisch kein Abbau statt. Jenseits von #4 unterscheidet sich die schnellste Verformung aber von den anderen beiden, indem die Änderung des korngrenzenvolumens zum Erliegen kommt, wohingegen in den beiden langsameren Verformungen weiter korngrenzenvolumen abgebaut wird. In allen Fällen findet aber der größte Teil des Abbaus von Korngrenzen im Bereich um #4 statt.

Zuletzt werden die Entwicklungen der Versetzungsdichten bei den unterschiedlichen Dehnraten diskutiert. Die über alle Richtungen gemittelten Versetzungsdichten $\langle \rho \rangle_{\Omega}$ sind in Abb. 4.86b dargestellt. Die anfänglichen Versetzungsdichten sind bei allen Proben sehr ähnlich

und nehmen bis #3, unabhängig von den verschiedenen Dehnraten, in gleichem Maße zu. Ab dann steigt die Versetzungsdichte bei der schnellen Verformung V2-2 aber viel stärker an als bei den langsameren. Bei Y4-2 ist dieser Effekt gegenüber der noch langsameren Verformung von N1-2 auch vorhanden, aber schwächer ausgeprägt. Ab #4 nimmt die Steigung aller Kurven ab, sodass diese fast horizontal verlaufen. Der Abfall der Versetzungsdichten nach der Entlastung ist in Abb. 4.86b nicht dargestellt.

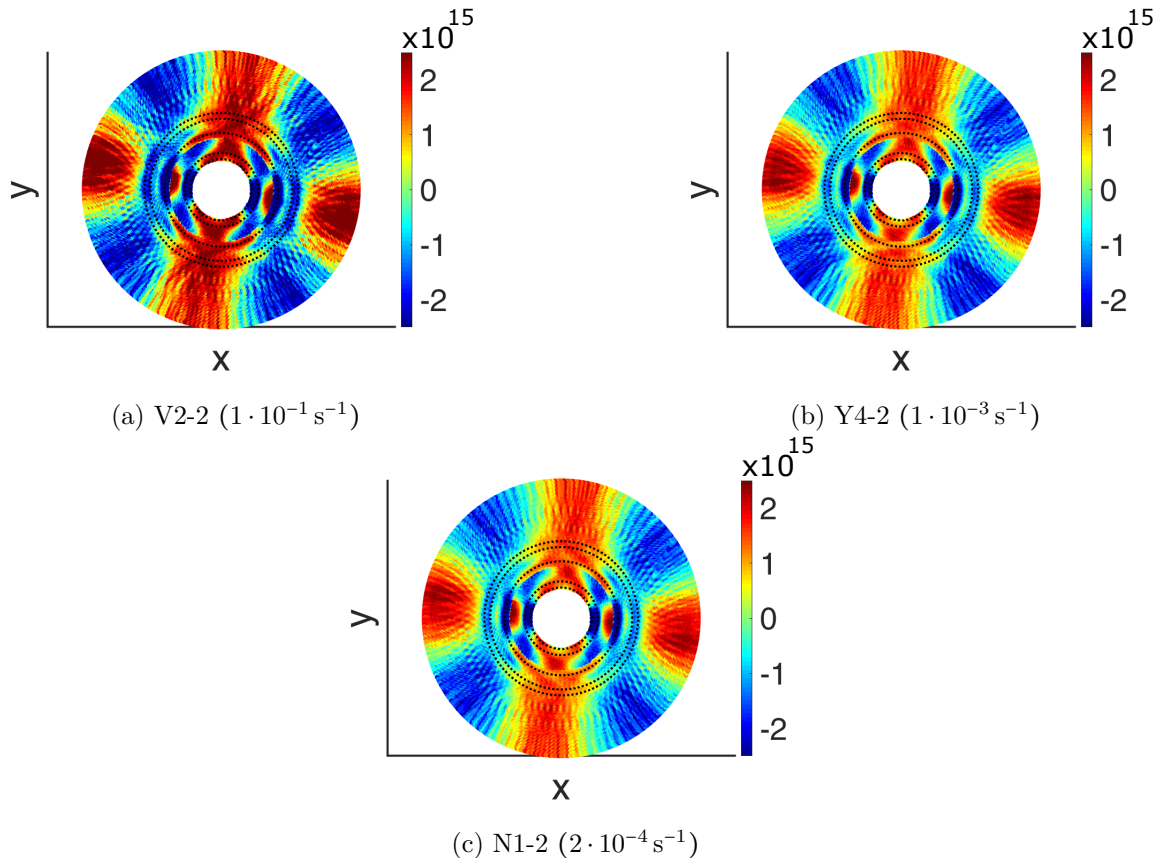


Abbildung 4.87: Stereographische Projektionen der Abweichungen der Versetzungsdichten mit unterschiedlichen Burgers-Vektororientierungen Ω von der mittleren Versetzungsdichte $\langle \rho \rangle_{\Omega}$ beim Dehnungszustand #4 von V2-2 (a), Y4-2 (b) und N1-2 (c).

Hinsichtlich der Richtungsabhängigkeiten der Versetzungsdichten (siehe Abb. 4.87) gibt es zwischen den Dehnraten keine qualitativen Unterschiede. Die Differenz zwischen den Maxima und Minima $\Delta \rho_{max}$ nimmt aber mit der Dehnrade in ähnlicher Art zu, wie bereits $\langle \rho \rangle_{\Omega}$. Für die beiden langsameren Verformungen N1-2 und Y4-2 beträgt $\Delta \rho_{max} \approx 2.8 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ und für V2-2 ist $\Delta \rho_{max} \approx 3.8 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$.

Dieser Sachverhalt ist noch einmal übersichtlicher in Form von Histogrammen von ρ_{Ω} zur Dehnung/Zeitpunkt #4 in Abb. 4.88 für die drei Dehnraten zusammengefasst. Da bei der Berechnung der orientierungsabhängigen Versetzungsdichten immer die gleiche Anzahl an

Punkten verwendet wird (identisch zu den Punkten in Abb. 4.87), sind die daraus abgeleiteten Histogramme zu jeder Zeit direkt miteinander vergleichbar. Abb. 4.88 veranschaulicht somit direkt die Unterschiede in den Mittelwerten der Versetzungsdichten $\langle \rho \rangle_{\Omega}$, sowie die Verteilung von ρ_{Ω} . Offenbar nimmt die Versetzungsaktivität mit der Dehnrates zu.

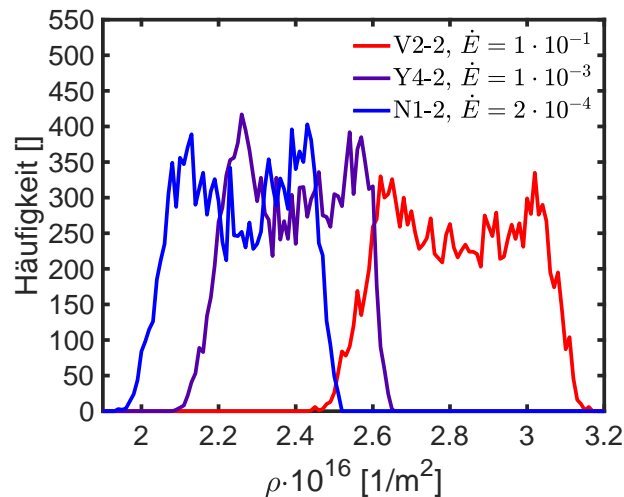


Abbildung 4.88: Histogramme der Versetzungsdichten ρ_{Ω} zum Dehnungswert/Zeitpunkt #4 über alle Burgers-Vektororientierungen Ω .

Die noch verbleibenden Größen verhalten sich unabhängig von den Dehnrates so, wie es aus der Besprechung der Referenzprobe zu erwarten ist und werden daher nicht mehr graphisch dargestellt. Die Debye-Temperatur steigt bis #4 in Druckrichtung an und leidet dann an den oben genannten Bestimmungsproblemen. Die TDS-Intensitätsmaxima korrelieren mit den Bereichen, in denen Versetzungen aktiv sein können und konzentrieren sich im weiteren Verlauf auf die Bereiche, in denen Druckspannung vorherrscht. Stapelfehler- und Zwillingswahrscheinlichkeiten verhalten sich ebenfalls in allen Fällen ähnlich, wie bei Y4-2 gezeigt.

Damit sind die relevantesten Auswirkungen der Dehnratesvariation auf das Verformungsverhalten dargestellt und werden nun zusammengefasst und diskutiert. Es zeigt sich, dass höhere Dehnrates zu einem Anstieg der Scherspannungen in den Körnern und im Gesamtmaterial führen. Der Spannungsanstieg mit der Dehnrates ist im Gesamtmaterial höher als in den Kristalliten, sodass daraus folgt, dass die Korngrenzen eine höhere Dehnratesabhängigkeit aufweisen, als die kristalline Phase. Die Spannungen im Gesamtmaterial sind dabei nach wie vor niedriger als in den Körnern, weshalb die Korngrenzen offenbar in der Regel geringere Scherwiderstände aufweisen, als die Körner. Lediglich am Ende der schnellsten Verformung V2-2 scheinen die Korngrenzen höhere Scherspannungen und damit höhere Scherwiderstände

aufzuweisen. Falls die Verfestigung in den Korngrenzen durch die in [114, 115] beschriebene Bildung von Disklinationsdipolen erzeugt wird, könnte die hohe Festigkeit bei schnellen Dehnraten durch den Wegfall von Relaxationsmechanismen in den Korngrenzen erklärt werden, welche die Disklinationsdipole mit der Zeit abbauen. Die treibende Kraft hinter diesem Abbau wird von den durch die Disklinationsdipole erzeugten Spannungen bereitgestellt.

Da die Plastizitätsmechanismen in den Körnern und in den Korngrenzen unterschiedliche Dehnratenabhängigkeiten aufweisen, führt die Änderung der Dehnrates zu einer Änderung der Anteile und des Zusammenspiels aller Plastizitätsmechanismen, genau wie nach Gl. (2.207c) (S. 120) zu erwarten ist. Der Übersichtlichkeit halber wird der Ausdruck hier noch einmal wiederholt:

$$\dot{\epsilon} \approx \sum_i c_i \Delta \epsilon_i \nu_0 \exp\left(-\frac{2\Delta G_i^*}{k_B T}\right). \quad (4.11)$$

Der Index i bezeichnet hier voneinander unabhängig arbeitende Subsysteme (z.B. einzelne Mechanismen), welche die Verformung im Material erzeugen. Eine Erhöhung der Dehnrates bei konstanter Temperatur muss also eine Absenkung der Aktivierungs-Gibbs-Energie hervorrufen, indem der Anteil der mechanischen Arbeit ΔW zunimmt. Das ist bei gleichen Dehnungsinkrementen gleichbedeutend mit einer Zunahme der Scherspannung. In welchem Umfang die Spannung erhöht werden muss, ist empfindlich von der exakten Barrierenform des jeweiligen Prozesses abhängig (siehe Abb. 2.44, S. 119), die sehr wahrscheinlich für verschiedene Prozesse (Versetzungsgleiten, Coupling, Schertransformation, etc.) systematisch voneinander abweichen und dadurch eine Änderung des Zusammenwirkens der Mechanismen bewirkt. Zusätzlich beeinflusst das Gl. (4.11), indem die Entwicklungen der c_i in den nachfolgenden Dehnungsinkrementen unterschiedliche Verläufe für unterschiedliche Dehnrates nehmen. Das sollte insbesondere bei erschöpflichen Prozessen, wie hier dem Relaxationsprozess am Anfang der Verformung, deutlich zu Tage treten.

Im konkreten Fall führt das bei Erhöhung der Dehnrates spätestens ab #4 zu einer Verlagerung der Verformung in die Körner, also im Wesentlichen zu einer Zunahme von Versetzungsnukleation und -gleiten. Umgekehrt führt die Absenkung der Dehnrates zu einem höheren Anteil von Korngrenzenplastizität. Die Auswirkungen dieser Dehnratesabhängigkeit äußert sich auch in weiteren Befunden, wie z.B. in der stärkeren Ausbildung der Endtextur bei höheren Dehnrates, die einen Kompromiss zwischen der Absenkung der elastischen Verzerrungsenergie und einem möglichst niedrigen Scherwiderstand für das Versetzungsgleiten in den Körnern darstellt. Wenn das Versetzungsgleiten weniger Relevanz für den gesamten Verformungsprozess hat, ist offenbar auch die treibende Kraft für die Ausbildung dieser Texturkomponente schwächer (siehe N1-2). Allerdings reagiert dieser Prozess nicht identisch zur Versetzungsdichte auf die Dehnratesvariation. Beim Versetzungsgleiten verhalten sich Y4-2 und N1-2 einander ähnlich, bei der Texturentwicklung sind es Y4-2 und V2-2.

Bei der Übergangstextur gibt es hingegen fast keine Unterschiede zwischen den Dehnraten. Da die Ursache hierfür die Elastizität der Kristalle ist, ist zumindest für die treibende Kraft dahinter aber auch keine Dehnratenabhängigkeit zu erwarten. Der eigentliche Prozess der Umorientierung der Körner scheint hier also nicht der limitierende Faktor zu sein.

Kornwachstum, also der Abbau von Korngrenzfläche bzw. -volumen, verschwindet bei der höchsten Dehnrates V2-2 ab #4 fast komplett, während bei den beiden anderen Proben dieser Prozess verlangsamt weiterläuft. Die Konzentration der Plastizität auf das Korninnere hemmt offenbar die Mobilität der Korngrenzen, welche entscheidend für SGKW/Coupling ist. Umgekehrt findet bei den langsameren Verformungen bei den Scherprozessen in den Korngrenzen über SGKW/Coupling ein steter Abbau der Grenzflächen statt. Die Tatsache, dass der Verlauf von $\Delta V_{KG}/V$ bis #4 bei allen Dehnraten gleichartig erfolgt, kann als Indiz dafür gewertet werden, dass zu Beginn der Verformung (bei niedrigen Spannungen) die Korngrenzenplastizität in den Nichtgleichgewichtskorngrenzen in allen Fällen einen wichtigen Mechanismus darstellt.

Die Dehnungszustände der Proben über die Verformung hinweg unterscheiden sich für V2-2 und Y4-2 nicht stark voneinander. Bei der langsamsten Verformung von N1-2 dominiert jedoch zu Beginn der Verformung bis #2 die Kompression senkrecht zum Steg, was sich in einem stärkeren Volumenabbau im Steg bemerkbar macht. Das hat seine Ursache in der mechanisch aktivierten Relaxation des Stegbereiches, die bei der langsamen Verformung über einen viel größeren Zeitraum ablaufen kann. Danach entwickeln sich die Dehnungen von N1-2 qualitativ ähnlich zu den beiden anderen Proben, allerdings um die anfängliche Kompressionsdehnung zu den übrigen verschoben. Im weiteren Verlauf zeigt nur V2-2 ab #4 eine fortlaufende Volumenabnahme im Steg. Bei Y4-2 wird das durch die stärkere Querdehnung in Strahlrichtung kompensiert. Bei N1-2 nimmt das Volumen im Steg ab #4 wieder zu, was schlussendlich zu einem Versagen der Probe im Stegbereich führen wird. Tatsächlich bildet sich zu dem Zeitpunkt senkrecht zur Hauptzugspannung ein Riss im Stegbereich, wenn die Volumendehnung positive Werte annimmt. Dieser Riss entspricht einem Spaltbruch nach Modus I.

Die Ausbildung dieses Risstyps ist allerdings nicht typisch für die Verformung von SCS mit 45°-Stegwinkel, da in [30] bei höheren Dehnraten ($3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) für diese Geometrie Gleitbrüche nach Modus II nachgewiesen wurden. Es ist davon auszugehen, dass das auch hier bei den höheren Dehnraten in einer weitergehenden Verformung der Fall wäre. Die Art des Versagens der Probe ist also nicht nur von der Geometrie abhängig, sondern vom kompletten Verformungsablauf, inklusive der Zusammensetzung und dem Zusammenspiel der Plastizitätsmechanismen.

Neben der Variation der Dehnrates sollten die hier beobachteten Änderungen im Verformungsverhalten in ähnlicher Weise auch durch Temperaturvariationen hervorgerufen werden können. In [11] wurden deshalb Micropillars aus dem gleichen Material bei unterschiedlichen Temperaturen mit unterschiedlichen Dehnrates verformt. Dort zeigte sich – im Einklang mit den hier gezeigten Ergebnissen – eine Zunahme der zur Verformung benötigten Kraft mit

steigender Dehnrates sowie mit sinkenden Temperaturen. Dieser Effekt war für die nanokristallinen Proben wesentlich stärker als für die grobkristalline Referenzprobe des gleichen Materials, wodurch erneut belegt wird, dass die Dehnratenabhängigkeit plastischer Verformung mit dem Volumenanteil der Korngrenzen korreliert.

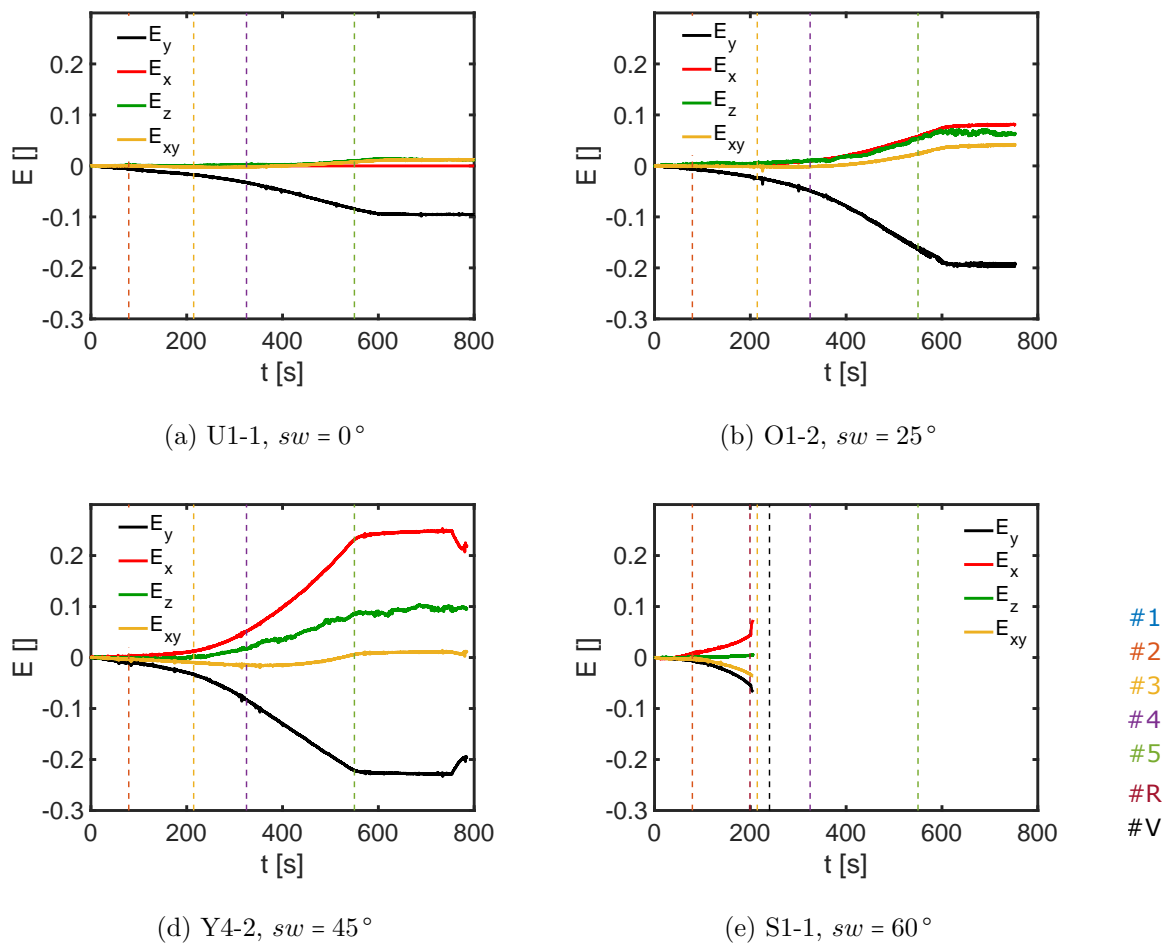
4.4 Stegwinkleinfluss

In diesem Kapitel wird die Auswirkung unterschiedlicher Stegwinkel (sw) auf die Verformung untersucht. Dazu werden im Folgenden die Proben U1-1 ($sw = 0^\circ$), O1-2 ($sw = 25^\circ$), Y4-2 ($sw = 45^\circ$) und S1-1 ($sw = 60^\circ$) betrachtet, die jeweils mit einer Nenndehnrate von $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ verformt wurden. Die Vorüberlegung in Kapitel 3.3.1 (S. 142) haben gezeigt, dass verschiedene Stegwinkel zu unterschiedlichen Spannungs- und Dehnungszuständen im Stegbereich führen, die sich vor allem in ihrer hydrostatischen Spannung und der Ausrichtung der Hauptspannungs- und Dehnungsräume in der x-y-Ebene voneinander unterscheiden. Folglich können unterschiedliche Stegwinkel dadurch zu unterschiedlichen Zusammenspielen von Plastizitätsmechanismen führen.

Die zeitliche Entwicklung der Verformungen ist in Abb. 4.89 durch die Einträge des makroskopischen Dehnungstensors dargestellt, wobei die gewohnte Einteilung aus der Diskussion der Referenzprobe Y4-2 (hier #1 bis #5) beibehalten wird. Es zeigt sich direkt, dass mit abnehmendem Stegwinkel die Dehnungen in x- und z-Richtung stark abnehmen. Außerdem sind die Absolutwerte der Dehnungen in der Belastungsrichtung y, und somit auch ihre Dehnraten, ebenfalls geringer für kleinere Stegwinkel. Die 60° -Probe S1-1 entspricht grundsätzlich auch diesem Schema, zeigt aber relativ früh drastisch erhöhte Dehnraten und reißt dann kurze Zeit später im Steg. Der Punkt, ab dem die Dehnrate stark ansteigt, ist der Beginn der Rissbildung im Steg und wird mit #R bezeichnet, der Zeitpunkt des endgültigen Abreißen der Probe mit #V. Zwischen #R und #V stehen nicht durchgängig Dehnungsdaten zur Verfügung, da die Bildkorrelation die großen Änderungen in aufeinander folgenden Bildern nicht mehr richtig erfassen konnte¹³.

Der Prozess der Rissbildung lässt sich aber in den Bildern der Frontkamera nachverfolgen und ist anhand zweier Aufnahmen zu den Zeitpunkten #R und #V in Abb. 4.90 dargestellt. Das Bild #V ist das letzte Bild vor dem Abreißen der Probenhälften voneinander. Die Anfangs- und Endpunkte der Risse im Steg sind, soweit erkennbar, mit roten Pfeilen markiert, wobei die gepunkteten Pfeile in Bild #R die Positionen der noch nicht entstandenen, aber bei #V vorhandenen Risse markieren. Zum Zeitpunkt #R sind also erst die Hälfte der schlussendlich vorhandenen Risse sichtbar. In Abb. 4.90 ist außerdem die Polardarstellung des Spannungszustandes in der x-y-Ebene von S1-1 zum Zeitpunkt #R vorweggenommen, in der sowohl die Rissorientierung in rot als auch die Hauptzugspannungsrichtung in grün eingezeichnet sind. Wie bei der Probe N1-2 aus dem vorherigen Abschnitt, bildet sich auch hier der Riss senkrecht zur Hauptzugspannungsrichtung und entspricht damit ebenfalls einem Spaltbruch nach Modus I. Diese Beobachtung deckt sich mit der aus [30] und allen anderen Verformungen von 60° -Proben im Rahmen der ESRF-Experimente, die ausnahmslos dieses Versagen gezeigt haben, unabhängig von Dehnrate oder Relaxationszustand.

¹³Prinzipiell sollte die Auswertung über die Bildkorrelation natürlich trotzdem möglich sein, allerdings müsste sie für diesen Spezialfall entsprechend angepasst werden.

Abbildung 4.89: Zeitliche Entwicklung der Einträge des Dehnungstensors $\bar{\bar{E}}$.

Die unterschiedlichen Dehnraten, die sich bereits anhand von Abb. 4.89 erkennen lassen, sind am Beispiel der y-Komponente \dot{E}_y in Abb. 4.91 dargestellt. Hier zeigt sich, dass zu unterschiedlichen Zeiten die Dehnraten unterschiedlich stark voneinander abweichen, sodass die Zeit als Ordnungsparameter immer dann ungeeignet ist, wenn die betrachtete Größe in charakteristischer Weise vom Dehnungszustand der Probe abhängt. In diesen Fällen ist z.B. E_y eine besserer Wahl, weshalb im weiteren Verlauf an passender Stelle sowohl die Darstellung gegen die Zeit als auch gegen die Dehnung verwendet wird. Die Einteilung #1 bis #5 bezieht sich damit auf Zeit und Dehnung, wobei die Dehnungswerte der Referenzprobe Y4-2 verwendet werden.

Die Orientierungsunterschiede der Dehnungszustände in der x-y-Ebene sind anhand von Polarplots in Abb. 4.92 zu den Zeitpunkten #1 bis #5 dargestellt. Im Fall von S1-1 sind nur die Zeitpunkte #1 bis #3, sowie #R gezeigt, da später keine Verschiebungsfelder und damit keine Dehnungsinformationen mehr vorliegen. Die Lage des Steges ist durch graue Balken

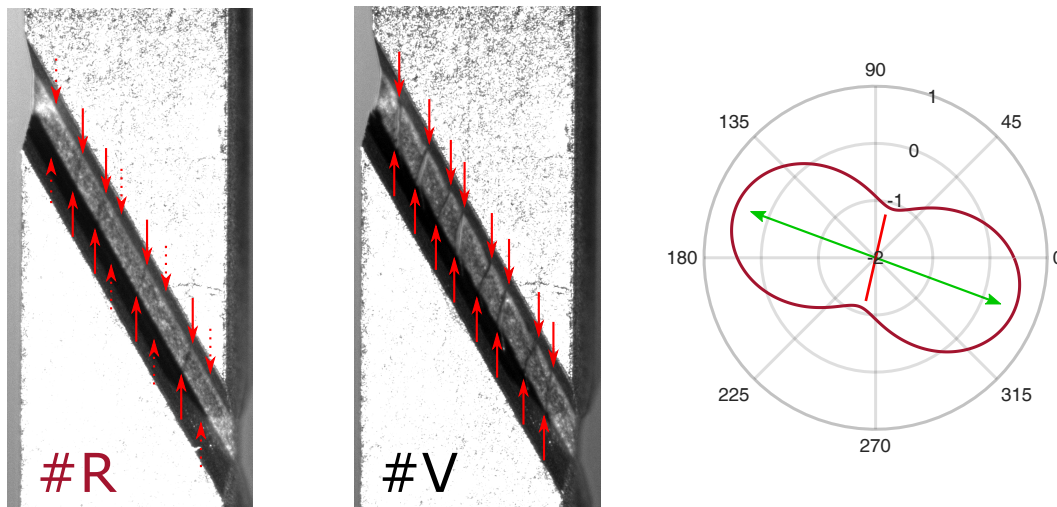


Abbildung 4.90: Ausschnitte aus den Bildern der Frontkamera zum Zeitpunkt der Rissbildung #R und des Versagens #V. Anfang und Ende der Risse sind mit roten Pfeilen gekennzeichnet. Die gepunkteten Pfeile bei #R markieren die Positionen der Risse, die bei #V vorhanden sind aber in #R noch nicht sichtbar sind. Rechts ist der Spannungszustand in der x-y-Ebene zum Zeitpunkt #R als Polardiagramm dargestellt. Zusätzlich ist die Orientierung der Risse (rot) und die Hauptzugspannungsrichtung (grün) eingezeichnet.

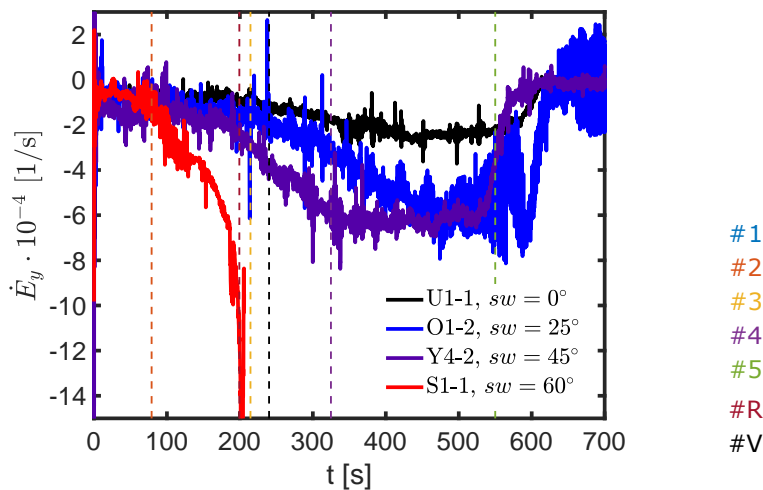


Abbildung 4.91: Zeitliche Entwicklung der Dehnraten in y-Richtung \dot{E}_y für Proben mit verschiedenen Stegwinkeln.

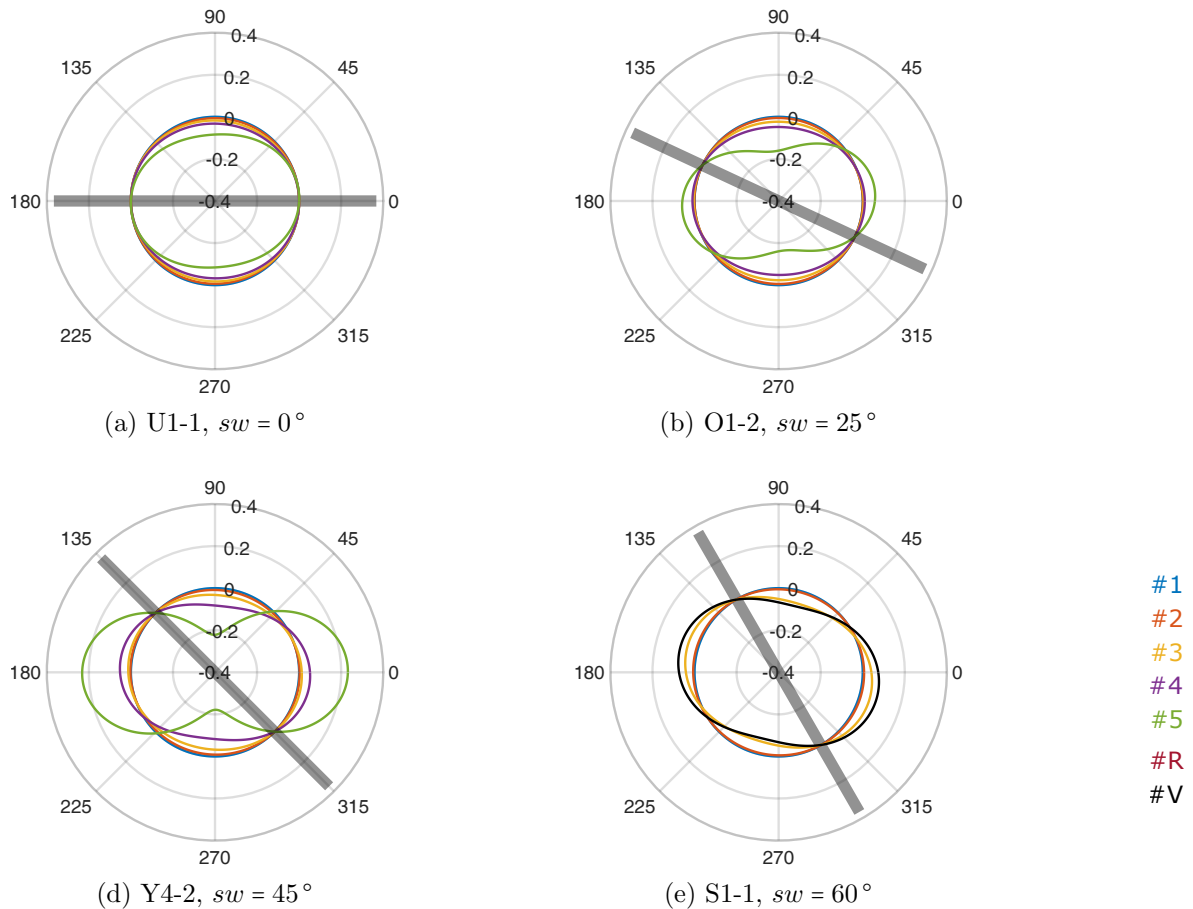


Abbildung 4.92: Polardarstellung der Dehnungen in der x-y-Ebene. Die Stegorientierung ist als grauer Balken eingezeichnet.

gekennzeichnet. Wie aus Kapitel 3.3.1 (S. 142) zu erwarten, führt eine Änderung des Stegwinkels zu einer Rotation des Hauptdehnungsraumes um die z-Achse. Dabei gilt aber nach wie vor bei allen Stegwinkeln, dass zu jedem Zeitpunkt in Stegrichtung ein Nulldurchgang der Normaldehnung vorliegt. Somit lässt sich die gesamte Dehnung in der x-y-Ebene für alle Stegwinkel in bewährter Weise relativ zum Steg mittels E_{\perp} und E_{\parallel} darstellen.

Diese Darstellung ist in Abb. 4.93 gezeigt und veranschaulicht direkt das unterschiedliche Verformungsverhalten der Proben. Bei U1-1 ($sw = 0^\circ$) gibt es nahezu keine Scherung (E_{\parallel}) entlang des Steges, sodass die gesamte Verformung durch die Kompression senkrecht zum Steg (E_{\perp}) getragen wird. Bei O1-2 ($sw = 25^\circ$) steigt der Scheranteil deutlich an, sodass E_{\perp} und E_{\parallel} etwa zu gleichen Teilen zur Verformung beitragen. Im Unterschied zur Referenzprobe erfolgt die Kompression des Steges hier viel stärker und über die Dauer der gesamten Verformung hinweg. Bei S1-1 ($sw = 60^\circ$) dreht sich der Befund von U1-1 um: Hier findet kaum Kompression senkrecht zum Steg statt, sodass die Verformung fast vollständig von der Scherung entlang des Steges getragen wird.

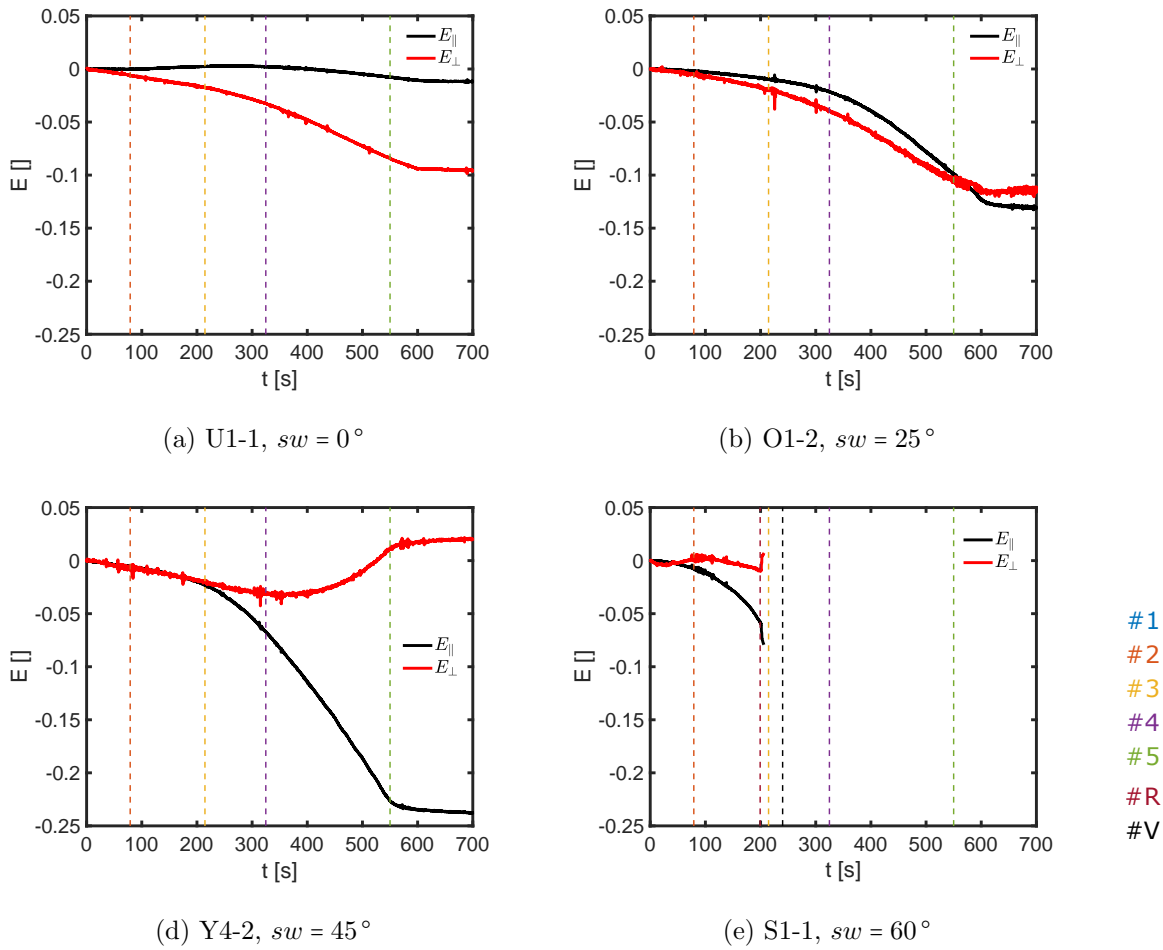


Abbildung 4.93: Dehnungskomponenten in der x-y-Ebene. Das Koordinatensystem wurde jeweils an den Steg angepasst.

Entsprechend dieser Ergebnisse ist ein zunehmender Abbau von Stegvolumen mit abnehmendem Stegwinkel zu erwarten. Diese Systematik zeigt sich aber nicht direkt in den Volumendehnungen, wo der Volumenabbau von U1-1 geringer ist als der von O1-2. Das hat seine Ursache teilweise in den unterschiedlichen Anfangsdichten der Proben: Trägt man die Entwicklung der relativen Dichte der Proben gegeneinander auf (siehe Abb. 4.94), zeigen sich die Zusammenhänge deutlicher. Die Proben mit den kleinen Stegwinkeln weisen im Verlauf der Verformung die höchsten Dichten auf. Die Dichtezunahme von U1-1 ist daher geringer als bei O1-2, weil U1-1 zu Beginn bereits eine um 0.03 höhere relative Dichte aufweist. U1-1 erreicht am Ende der Verformung eine höhere Dichte als O1-2, obwohl die erreichte Dehnung in y-Richtung geringer ist. In Bezug auf y-Dehnung ist die Verdichtung von U1-1 damit effizienter. Die Enddichte liegt sogar leicht über 1, wobei der starke hydrostatische Druck noch auf der Probe lastet und somit die isotrope elastische Stauchung ebenfalls zum Volumenabbau beiträgt. Dieser Effekt wird zusätzlich dadurch verstärkt, dass die effektive Steghöhe bei der

0°-Probe geringer ist als bei den übrigen Proben und so die Einspannung durch den oberen und unteren Probenteil in y-Richtung stärker ausgeprägt ist. S1-1 zeigt eine vergleichsweise langsame und geringe Dichtezunahme im Bereich bis #R, danach nimmt die Dichte schlagartig wieder ab. Die Ursache dafür ist die zunehmende Öffnung und Neubildung von Rissen, wodurch rechnerisch das Stegvolumen, welches auch die Risse beinhaltet, vergrößert wird.

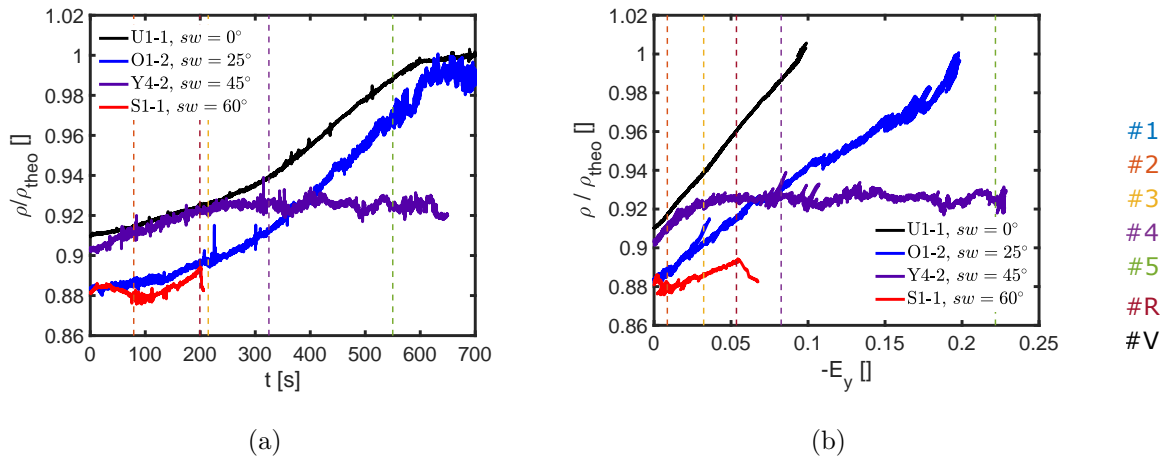


Abbildung 4.94: a) Zeitliche Entwicklung der relativen Dichten im Stegbereich. Die theoretische Dichte ρ_{theo} bezieht sich auf den defektfreien Kristall gleicher chemischer Zusammensetzung. b) Wie a), aber gegen die Dehnung in y-Richtung E_y aufgetragen.

Im nächsten Abschnitt werden die zu den Dehnungen komplementären Spannungen betrachtet. Dazu sind in Abb. 4.95a die Spannungs-Dehnungs-Kurven in y-Richtung für die Körner, und in Abb. 4.95b die für das Gesamtmaterial gezeigt. In beiden Fällen zeigt sich eine eindeutige Zunahme der Spannung in y-Richtung mit abnehmendem Stegwinkel. Außerdem steigt die Verfestigung mit abnehmendem Stegwinkel, besonders für das Gesamtmaterial. Dieser Befund lässt sich teilweise auf die stärkere Dichtezunahme der Proben mit kleineren Stegwinkeln zurückführen. Dabei ist zu beachten, dass die höhere Dichte nicht allein für die höheren Spannungswerte bei kleineren Stegwinkeln verantwortlich ist. Ein Gegenbeispiel ist die geringere relative Dichte von O1-2 zum Zeitpunkt #4 im Vergleich zu Y4-2, obwohl die Spannungswerte in y-Richtung von O1-2 in y-Richtung die von Y4-2 übersteigen.

Einen weiteren Beitrag zu den höheren Spannungen in y-Richtung bei kleineren Stegwinkeln lässt sich durch einen Projektionseffekt bei der Projektion der Spannungen in den Spannungs-Dehnungs-Kurven in y-Richtung erklären. In Abb. 4.96 (S. 347) sind die Spannungen in den Körnern in der x-y-Ebene als Polardarstellungen gezeigt und es fällt auf, dass die Hauptdruckrichtung mit zunehmendem Stegwinkel weiter von der 90°-Position abweicht. Dadurch

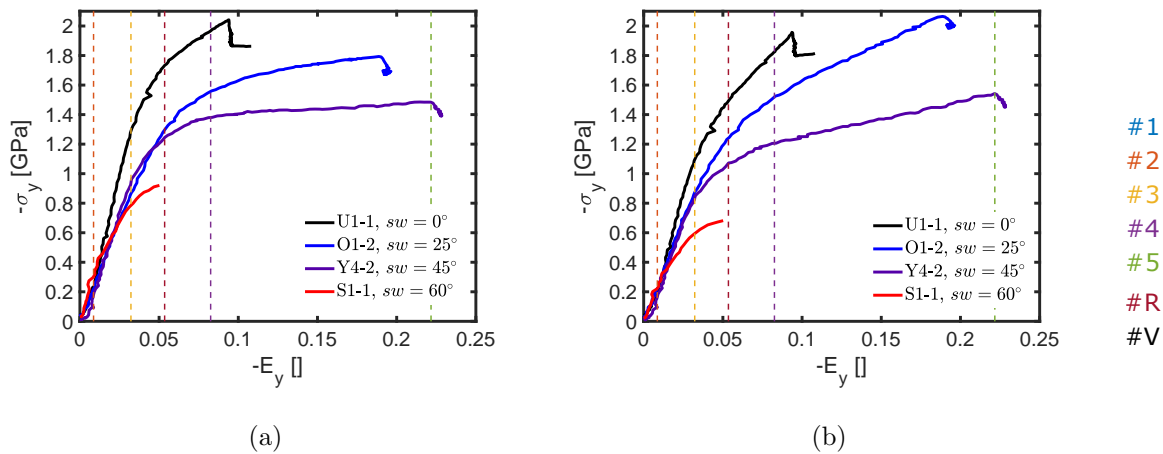


Abbildung 4.95: Spannungs-Dehnungs-Kurve in Form der Spannungen und Dehnungen in y -Richtung. Abbildungsteil a) bezieht sich auf die Spannungen in den Körnern, b) bezieht sich auf die mittleren Spannungen im Gesamtmaterial.

wird die σ_y -Komponente betragsmäßig kleiner, was sich direkt in den Spannungs-Dehnungs-Kurven in Abb. 4.95 niederschlägt. Dieser Effekt alleine kann die Stegwinkelabhängigkeit von σ_y aber ebenfalls nicht vollständig erklären.

Des Weiteren zeigt sich hier, dass bei der 0° -Probe U1-1 in allen Richtungen in der x - y -Ebene negative Normalspannungen anliegen. Die Scherspannungen werden hier vom hydrostatischen Druck also so überkompensiert, dass keine positiven Normalspannungen mehr auftreten. Dieser Effekt tritt abgeschwächt auch bei der 25° -Probe O1-2 auf, wo die Spannungen in der Hauptzugspannungsrichtung fast exakt null sind. Hier heben sich hydrostatischer Druck und Scherspannungen in Zugrichtung also gegenseitig auf. Da die Scherspannungen in den Körnern meistens größer sind als im Gesamtmaterial (Skalierung mit χ) folgt daraus, dass in den Korngrenzen auch in der x - y -Ebene in beiden Fällen über weite Teile eine allseitig kompressive Spannung anliegt. Erst jenseits von #4 übersteigen bei O1-2 die Scherspannungen in den Korngrenzen die in den Kristalliten und führen dort so zu positiven Normalspannungen in Zugrichtung. Das ist ähnlich wie bei den zuvor betrachteten 45° -Proben, allerdings gibt es dort auch in den Kristalliten positive Zugspannungen.

Bei S1-1 sind die positiven Zugspannungen bei #R am stärksten ausgeprägt, werden aber im Zuge der Rissbildung schlagartig abgebaut und bleiben bis #V fast auf null, was in den Grenzen allseitig kompressive Spannungen zur Folge hat. Zusätzlich rotieren die Hauptspannungsrichtungen nach der Rissbildung in negative Richtung um die z -Achse. Die Rissbildung baut also mit der Zugspannungskomponente in den Korngrenzen genau die Spannungskomponente ab, die ursächlich für die Rissbildung war.

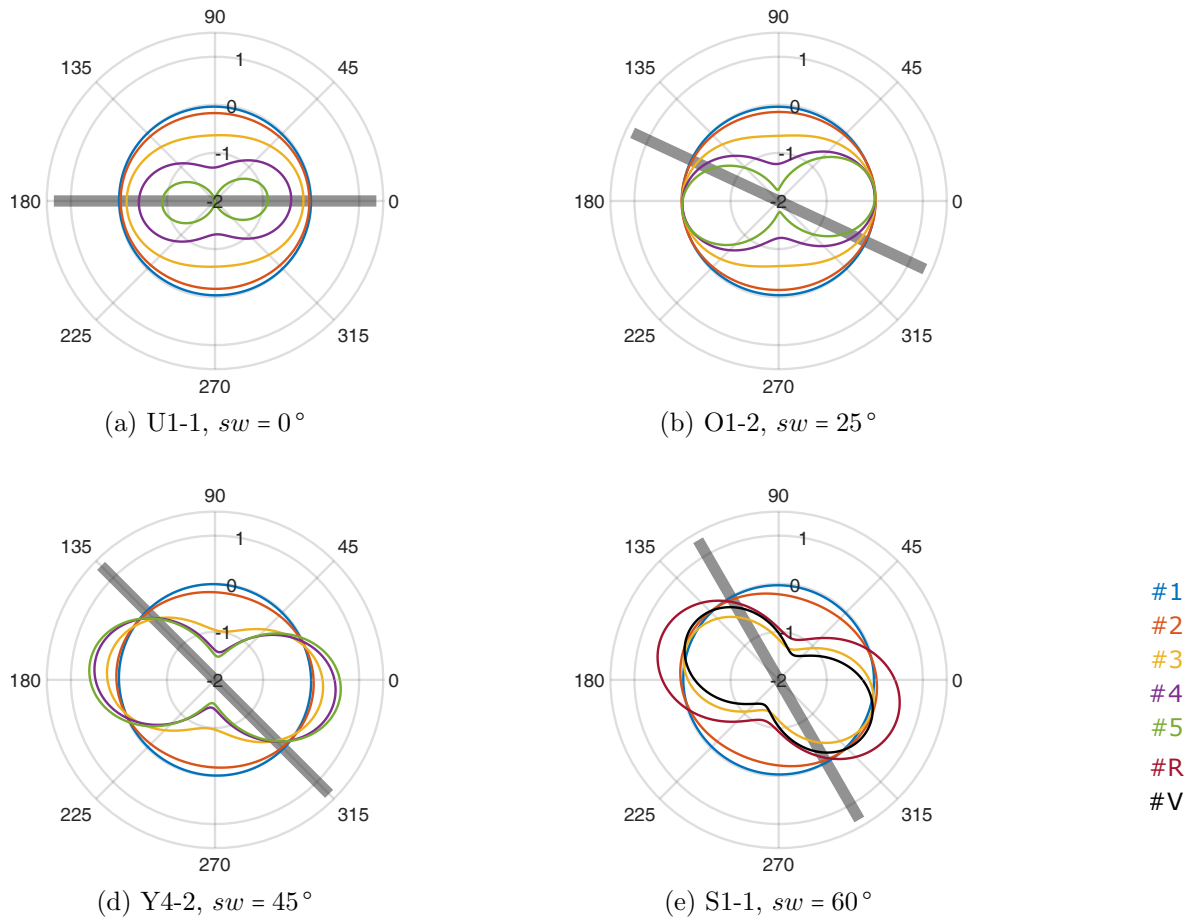


Abbildung 4.96: Polardarstellung der Spannungen in den Körnern in der x-y-Ebene. Hier bezieht sich #5 jeweils auf das Ende der Verformung. Die Stegorientierung ist als grauer Balken eingezeichnet. Angaben in GPa.

Auch hier bietet sich als Alternative zu Spannungs-Dehnungs-Kurven aus Abb. 4.95 die Aufspaltung der Spannung in hydrostatischen Druck σ_{iso} (siehe Abb. 4.97a) und maximale Scherspannung in der x-y-Ebene σ_{scher} an; letztere jeweils für Körner und Gesamtmaterial (siehe Abb. 4.97b bzw. Abb. 4.97c). Beim hydrostatischen Druck bleibt die Reihenfolge aus der einfacheren Spannungs-Dehnungs-Kurve weiterhin bestehen, allerdings setzt sich U1-1 hier mit großem Abstand von den übrigen Proben ab. Bei den Scherspannungen in den Körnern verschwindet der Unterschied zwischen S1-1 und Y4-2, während beim Gesamtmaterial die Systematik komplett verloren geht. Hier liegen die Scherspannungen aller Proben mit Stegwinkel $\neq 0^\circ$ eng beieinander. Lediglich die Scherspannungen der 0° -Probe U1-1 sind stets viel geringer als die übrigen und liegen in Bereichen, in denen Versetzungsnukleation und -gleiten nur noch unbedeutende Beiträge liefern sollten. Allerdings ist U1-1 auch der einzige Fall, in dem die größte auftretende Scherspannung nicht in der x-y-Ebene, sondern in der y-z-Ebene liegt. Daher ist die maximale Scherspannung in der y-z-Ebene zusätzlich in Abb. 4.97b und

Abb. 4.97c als gepunktete Linie eingezeichnet und zeigt durchaus Werte, die nennenswerte Versetzungsplastizität ermöglicht – nur entlang anderer Richtungen als bisher. Bei der 25°-Probe O1-2 fällt auf, dass die Scherspannungen im Gesamtmaterial ab #4 starke Verfestigung aufweisen und im weiteren Verlauf die Scherspannungswerte in den Kristalliten übersteigen. Hier tritt offenbar durch die vergleichsweise hohe Normalspannung auf den Ebenen maximaler Scherspannung und/oder die hohe hydrostatische Spannung eine massive Behinderung von Scherprozessen in den Korngrenzen auf.

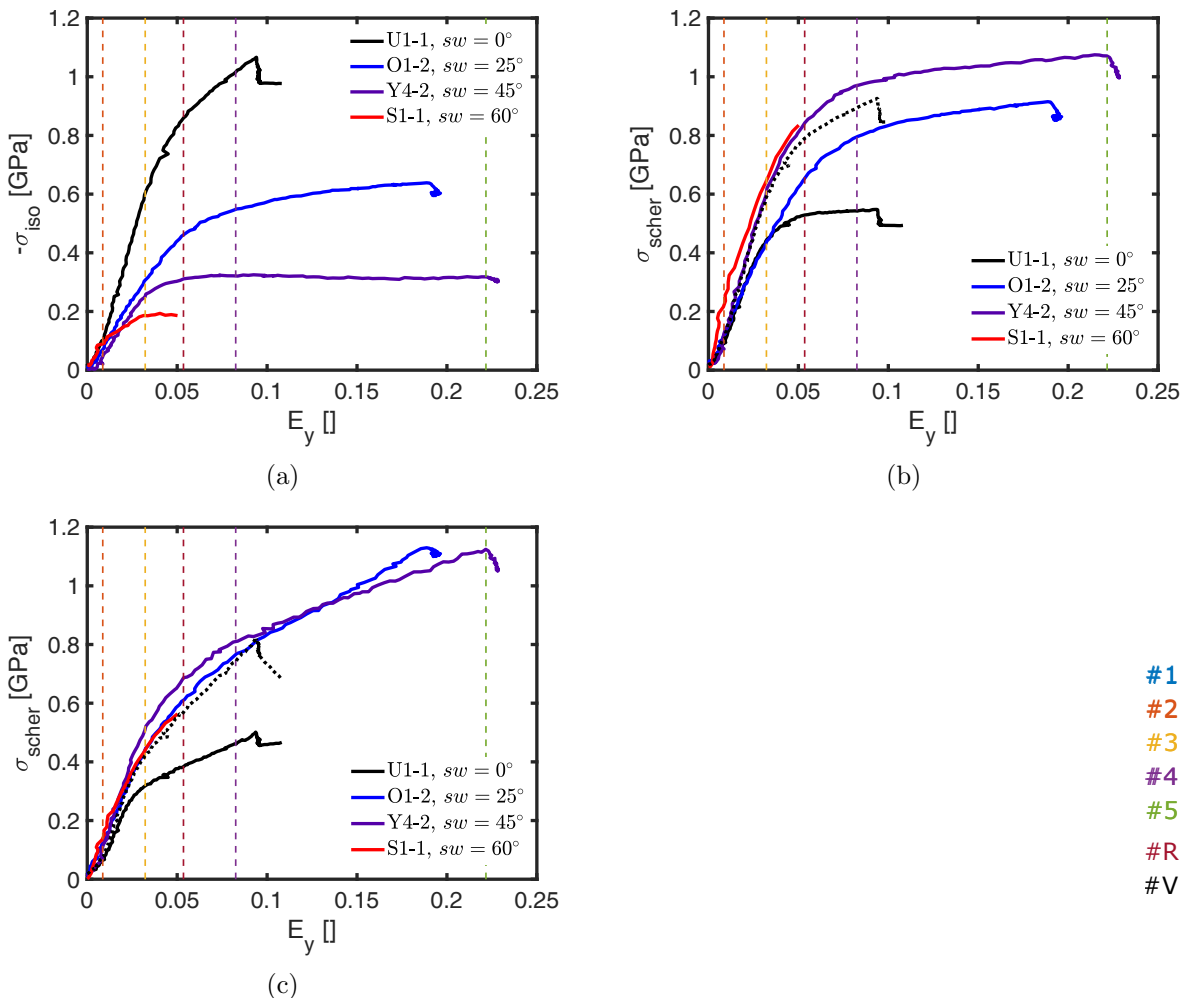


Abbildung 4.97: a) Hydrostatischer Druck in Abhängigkeit von der Dehnung in y-Richtung. b) Maximale Scherspannung in den Körnern als Funktion der Dehnung in y-Richtung. Die gepunktete schwarze Kurve gibt die maximale Scherspannung von U1-1 in der y-z-Ebene an. c) Wie b) für das Gesamtmaterial.

Offensichtlich sind auch für die übrigen Spannungszustände die Richtungen maximaler Scherspannung in der x-y-Ebene nicht mehr identisch, sondern abhängig vom Stegwinkel um die z-Achse rotiert (siehe Abb. 4.96), wodurch sich die Orientierungsbeziehung von Scherspannung und Stegorientierung zueinander ändert. Diese Beziehung kann durch den Winkel $\Delta\phi_{\text{scher}}$

ausgedrückt werden, der dem Winkel zwischen der Stegnormalen und der Normalen auf die Ebene, an der die größte Scherspannung in der x-y-Ebene anliegt, entspricht. Bei $\Delta\phi_{scher} = 0^\circ$ greift die maximale Scherspannung genau entlang des Steges an, positive Werte beschreiben eine Abweichung von der Stegorientierung in positive Rotationsrichtung um die z-Achse und negative Werte entsprechend in negative Richtung. Um nur die Abweichung als solche zu betrachten, reicht der Betrag von $\Delta\phi_{scher}$, wie er in Abb. 4.98 angegeben ist. Daraus wird ersichtlich, dass mit kleiner werdendem Stegwinkel die Abweichung zwischen maximaler Scherspannung und Steg zunimmt. U1-1 erreicht bei #2 sogar den Maximalwert von 45° . Für Scherprozesse entlang des Steges wird die Orientierung der maximalen Scherspannung mit kleiner werdendem Stegwinkel also immer ungünstiger, wodurch die effektive Scherspannung entlang des Steges im Vergleich zur maximalen Scherspannung abnimmt. Dadurch könnte der Beitrag zur makroskopischen Scherung entlang des Steges von den Prozessen abnehmen, die auf eine Aktivierung durch Scherspannungen angewiesen sind, wie Versetzungsgleiten, Korngrenzengleiten, Schertransformationen etc..

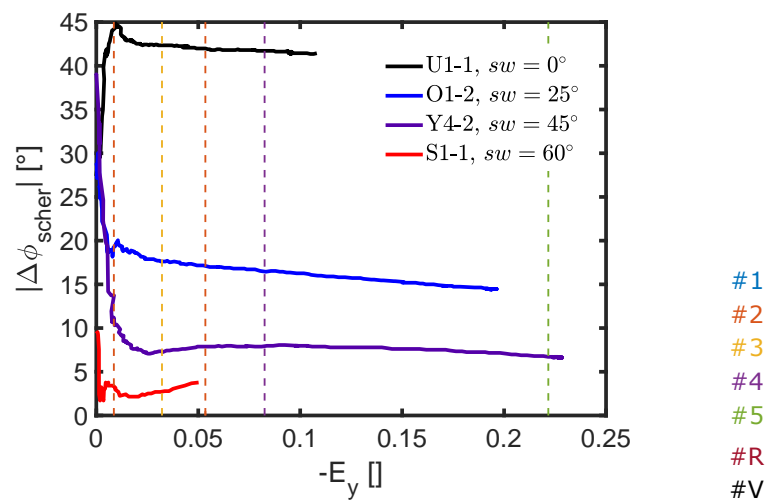


Abbildung 4.98: Betrag des Winkels zwischen der Stegnormalen und der Normalen der Ebene maximaler Scherspannung in der x-y-Ebene.

In [30] wurde anhand von Pd₉₀Au₁₀-SCS mit Stegwinkeln zwischen 40° und 50° gezeigt, dass eine Abhängigkeit der von Mises-Vergleichsspannung sowohl vom hydrostatischen Druck als auch von der Normalspannung auf den Steg besteht. Diese Abhängigkeiten wurden im Rahmen zweier Fließbedingungen, nämlich einem modifizierten Tresca-Kriterium bzw. dem Mohr-Coulomb-Gesetz [42, 272, 273], mit dem Ergebnis analysiert, dass beide Belastungen zu einer Zunahme des effektiven Scherwiderstandes des Gesamtmaterials führen. Die Zunahme der Scherspannung mit abnehmendem Winkel an sich ist also prinzipiell ein bereits bekannter

Effekt.

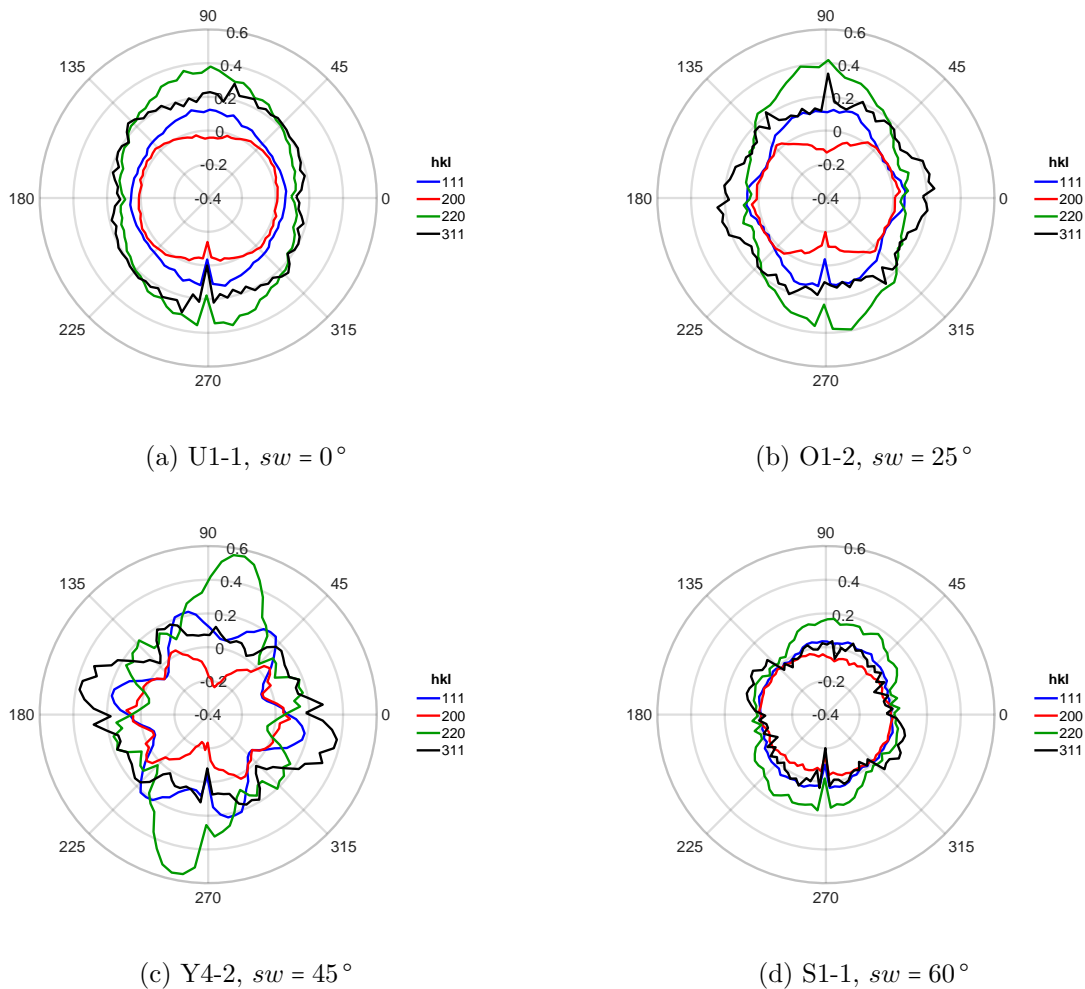


Abbildung 4.99: Polardarstellung der Intensitätsänderungen I'' für alle Peaks zum jeweiligen Ende der Verformung. Bei S1-1 in d) bezieht sich die Darstellung auf den Anfang der Rissbildung $\#R$.

Im nächsten Abschnitt wird die radiale Verteilung der normierten und skalierten Intensitätsänderungen I'' in den Polarplots in Abb. 4.99 betrachtet, die jeweils zum Ende der Verformungen dargestellt sind. Bei Y4-2 entspricht das $\#5$, bei S1-1 ist ersatzweise der Zustand bei $\#R$ angegeben. Bei den Proben mit den niedrigen Stegwinkeln (U1-1 und O1-2) zeigt sich zum Ende der Verformung nicht die Ausbildung derselben Endtextur, wie sie sich bei der 45° -Probe Y4-2 ausbildet (bzw. V2-2 und N1-2 aus dem vorherigen Kapitel). Stattdessen bleibt die Übergangstextur bis zum Ende der Verformung erhalten, ist dafür aber

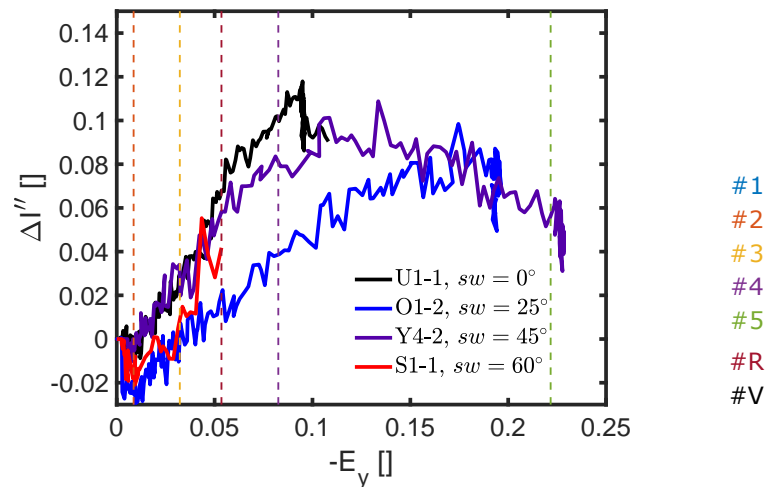


Abbildung 4.100: Entwicklung der Übergangstextur in Abhängigkeit von der Dehnung in y -Richtung, gemessen durch $\Delta I''$.

ähnlich stark ausgeprägt wie die Endtextur der Referenzprobe Y4-2. Die 60° -Probe S1-1 erreicht vor dem Versagen nur geringe Dehnungen, sodass sich hier nur eine relativ schwache Übergangstextur ausbilden konnte.

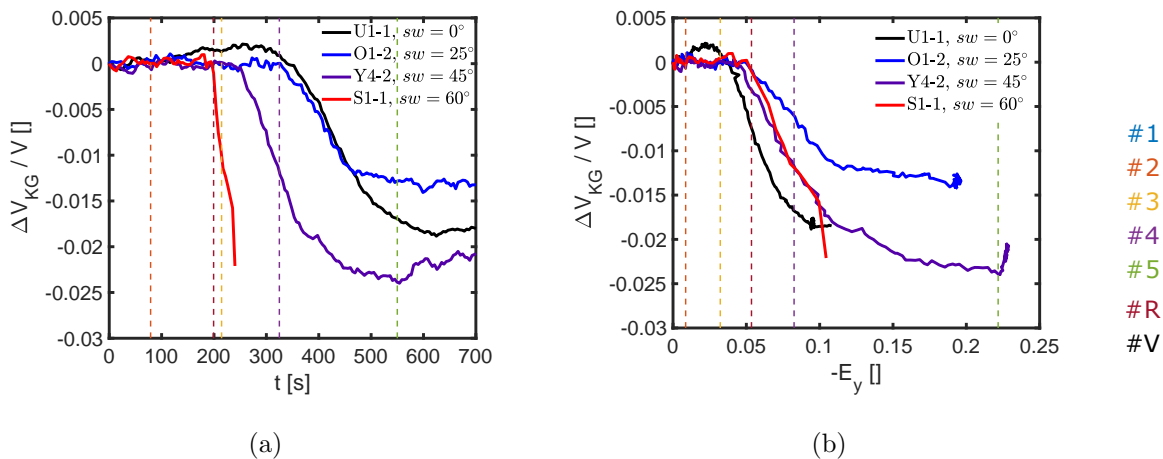
Aus diesem Grund ist hier auch nur ein Vergleich der Entwicklung der Übergangstextur in Form von $\Delta I''$ sinnvoll, der in Abb. 4.100 dargestellt ist – die in vorangegangenen Kapiteln diskutierte Endtextur entsteht schließlich nur bei 45° -Proben. S1-1 und O1-2 weichen von den anderen zu Beginn der Verformung (bis #3) ab, indem $\Delta I''$ weniger mit der Dehnung ansteigt als bei Y4-2 und U1-1. Die Ursachen dafür könnten wieder die unterschiedlichen Anfangsdichten (siehe Abb. 4.94, S. 345) sein, denn diese erlauben anfänglich vermutlich eine stärkere Verformung über Relaxationsprozesse, durch die keine Textur erzeugt wird. Abgesehen von diesem Effekt sind die Anstiege von $\Delta I''$ mit der Dehnung/Zeit für alle Proben grundsätzlich ähnlich. Allerdings zeigt S1-1 kurz vor #R, also vor der Rissbildung, einen sprunghaften Anstieg. Ob die Texturentwicklung aber wirklich ab diesem Punkt schneller ablaufen würde, lässt sich durch das anschließende Versagen der Probe nicht feststellen. Sowohl U1-1 als auch O1-2 zeigen im Unterschied zu Y4-2 einen durchgängigen Anstieg von $\Delta I''$ über die gesamte Verformung hinweg. Bei Y4-2 fällt $\Delta I''$ in der späten Verformung zwischen #4 und #5 wieder leicht, während sich die Endtextur bildet.

Die Verformung induziert bei allen hier betrachteten Proben Kornwachstum. Aufgrund der unterschiedlichen Anfangsverteilungen von Korngrößen (siehe Tabelle 4.5) kommt hier als Vergleichsgröße wieder die mittlere Änderung des korngrenzenvolumenanteils relativ zum Anfangszustand $\Delta V_{KG}/V$ zum Einsatz (siehe Abb. 4.101), zu deren Berechnung $\langle D \rangle_{vol}$ und σ'

Tabelle 4.5: Parameter der Korngrößenverteilung zu Beginn der Verformung.

	U1-1	O1-2	Y4-2	S1-1
$\langle D \rangle_{vol}$ [nm]	20.2	20.0	18.6	18.6
σ' []	1.66	1.63	1.62	1.66

in jedem Zeitschritt über φ gemittelt wurden (vgl. S. 333). Alle Proben bauen im Verlauf der Verformung Korngranzenvolumen ab. Bei S1-1 geschieht das zeitlich sehr früh ab der Rissinitiation, bei Y4-2 etwas später ab #3 und bei den restlichen Proben ab #4 (siehe Abb. 4.101a). Der Abbau von Korngranzenvolumen setzt also umso später ein, je flacher der Stegwinkel ist. Trägt man $\Delta V_{KG}/V$ gegen die Dehnung in y-Richtung auf (siehe Abb. 4.101b), so zeigt sich, dass bei U1-1 pro Dehnungsincrement in y-Richtung am meisten Korngranzenvolumen abgebaut wird und bei O1-2 am wenigsten. Der Volumenanteil, der durch die Verformung abgebaut wird, ist bei den verschiedenen Stegwinkeln zwar unterschiedlich, liegt aber bei S1-1, Y4-2 und U1-1 mit $\approx -2\%$ relativ nahe beieinander. Nur bei O1-2 ist $\Delta V_{KG}/V \approx -1.4\%$ signifikant geringer.

Abbildung 4.101: Änderung des Korngranzenvolumenanteils $\Delta V_{KG}/V$ mit der Zeit a), bzw der Dehnung b).

Abschließend wird nun die Entwicklung der mittleren Versetzungsdichten, sowie die Versetzungsdichten für die verschiedenen Orientierungen von Burgers-Vektoren untersucht. Die mittleren Versetzungsdichten $\langle \rho \rangle_\Omega$ sind in Abb. 4.102 sowohl gegen die Zeit, als auch gegen die Dehnung in y-Richtung dargestellt. In allen Fällen steigt $\langle \rho \rangle_\Omega$ im Verlauf der Verformung an, bleibt im Haltesegment nahezu konstant, und fällt nach Entlastung schlagartig auf einen Wert leicht oberhalb des Startwertes ($\approx 1.5 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$) ab. In y-Dehnung gemessen verläuft

die Entwicklung von S1-1, Y4-2 und O1-2 bis in den Bereich zwischen #3 und #4 praktisch gleich. Danach spalten sich die Kurven leicht auf, wobei die Probe mit dem flachsten Stegwinkel (O1-2) die größte Verzögerung im Zuwachs von $\langle \rho \rangle_\Omega$ zeigt und S1-1, als Probe mit dem steilsten Stegwinkel, den schnellsten Zuwachs zeigt. Am Ende der Verformung gleichen sich die Versetzungsdichten von O1-2 und Y4-2 wieder einander an. Die Probe U1-1 nimmt hier eine Sonderrolle ein, da sie zu Anfang von den restlichen Proben durch eine etwas niedrigere Anfangsversetzungsdichte abweicht ($1.3 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ statt $1.42 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$). Dieser Versatz zu den anderen Proben bleibt während der kompletten Entwicklung von ρ bestehen, ansonsten erfolgt sie zeitlich genau so wie bei O1-2. Da U1-1 viel geringere Dehnungswerte in y-Richtung als O1-2 erreicht, ergibt sich in Abb. 4.102b eine deutliche Abweichung der U1-1 Kurve von den übrigen, indem ihre entsprechende Entwicklung durchweg bei geringeren Dehnungswerten stattfindet. Bemerkenswert ist hier, dass $\langle \rho \rangle_\Omega$ trotz der geringen Scherspannungen in der x-y-Ebene stark ansteigt. Vermutlich hat hier ein Großteil der Burgers-Vektoren aktiver Versetzungen durch die hohen Scherspannungen in der y-z-Ebene eine signifikante Komponente in z-Richtung. Aufgrund ihrer Wirkung auf das Streubild sind diese Versetzungen aber auch dann sichtbar, wenn der Streuvektor, wie hier, näherungsweise in der x-y-Ebene liegt.

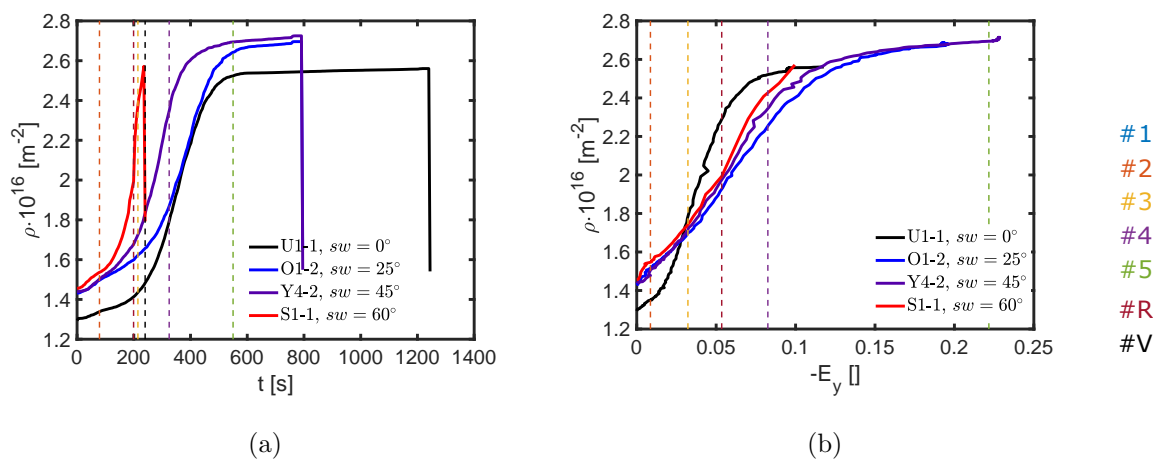


Abbildung 4.102: Entwicklung der über alle Burgers-Vektororientierungen gemittelten Versetzungsdichten $\langle \rho \rangle_\Omega$ mit der Zeit a), bzw der Dehnung b).

Als Indiz für die orientierungsabhängige Versetzungsaktivität, sowie für Rotationsprozesse, sind in Abb. 4.103 die Abweichungen der Versetzungsdichten von der mittleren Versetzungsdichte $\Delta \rho_\Omega$ für unterschiedliche Burgers-Vektororientierung Ω in der stereographischen Projektion dargestellt. Die gezeigten Darstellungen entsprechen jeweils dem Zustand am Ende der Verformung, beziehungsweise dem Anfang der Rissbildung #R bei S1-1. Offensichtlich ist die Schwankung von $\Delta \rho_\Omega$ für Y4-2 viel größer als für O1-2, die ihrerseits größer ist als bei U1-1 und S1-1. Grundsätzlich ist sie aber in allen Fällen in ähnlicher Weise vorhanden: Entlang der größten Scherspannungen sind die Versetzungsdichten am geringsten und entlang

der Richtungen mit den geringsten Scherspannungen sind sie am größten. Damit bleibt die Versetzungsbewegung entlang der Richtungen größter Scherspannungen weiterhin am aktivsten, im Vergleich zu den 45° -Proben erfolgt sie aber in allen anderen Fällen isotroper, also weniger gerichtet. Allerdings ist für S1-1 aufgrund der kurzen Zeitspanne und der geringen Dehnungen ein Vergleich mit den übrigen Proben eigentlich nicht zulässig.

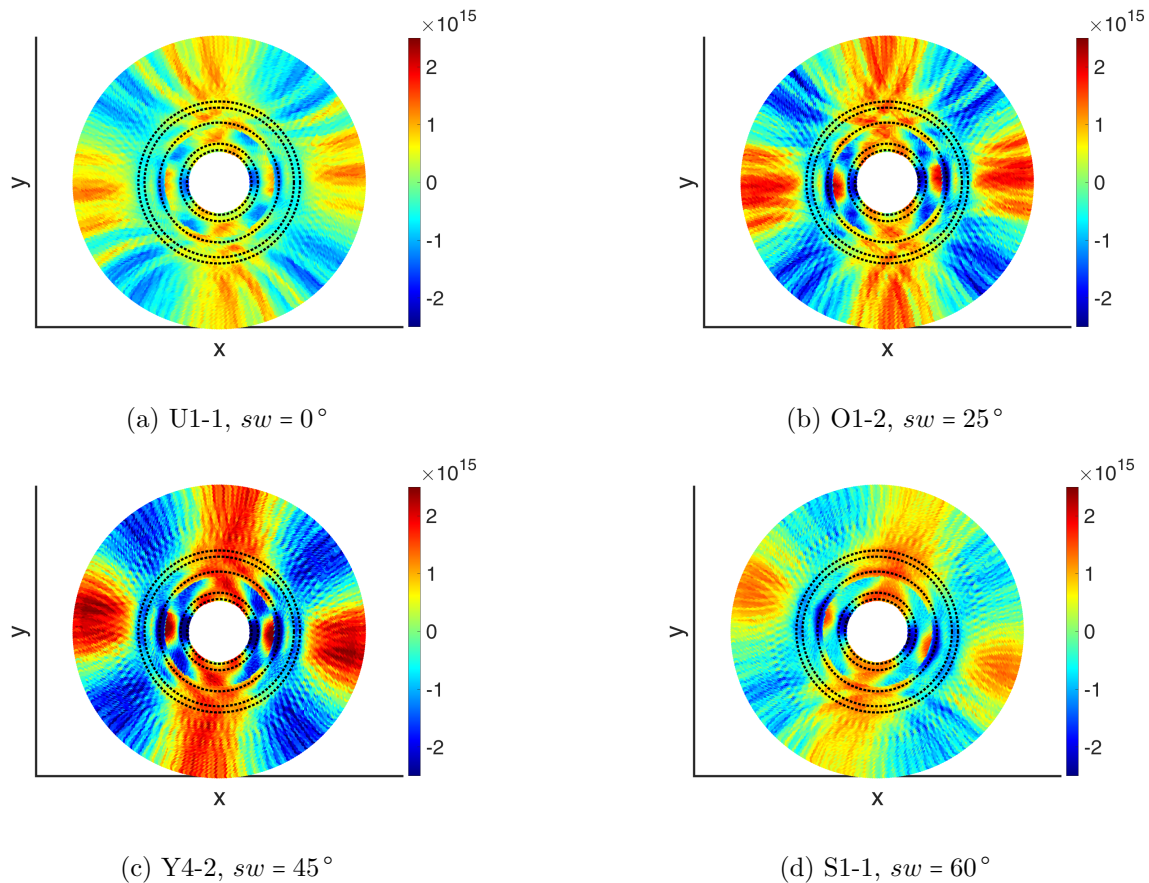


Abbildung 4.103: Stereographische Projektionen der Abweichungen der Versetzungsdichten mit unterschiedlichen Burgers-Vektororientierungen Ω von der mittleren Versetzungsdichte $\Delta\rho_\Omega$ am Ende der jeweiligen Verformung. Bei S1-1 in d) bezieht sich die Darstellung auf den Anfang der Rissbildung $\#R$.

Als zusätzliches Indiz der Versetzungsaktivität wurde zuvor die Schwankung der TDS-Intensität herangezogen. Diese ist für den vorliegenden Fall in Abb. 4.104 dargestellt, wobei hier zur besseren Vergleichbarkeit statt I_{TDS} die Abweichung von der mittleren Anfangsintensität angegeben ist, also $\Delta I_{TDS} = I_{TDS} - \langle I_{TDS} \rangle_{\varphi, \#1}$. Die Darstellungen in Abb. 4.104 beziehen sich erneut auf das Ende der Verformungen, bzw. auf $\#R$ bei S1-1. Die Anisotropie in φ von ΔI_{TDS} ist für Y4-2 von allen Proben am stärksten ausgeprägt, gefolgt von O1-2 und U1-1, womit die aus $\Delta\rho_\Omega$ abgeleitete Hierarchie der Versetzungsaktivitäten bestätigt ist. Bei O1-2 verschwimmen die Maxima in den Hauptscherspannungsrichtungen mit den Maxima in

Hauptzugspannungsrichtung, wobei letztere schwächer ausgeprägt sind als bei Y4-2. Letzterer Aspekt rührt vermutlich daher, dass die Zugspannungen bei O1-2 viel kleiner sind als bei Y4-2. Das Ausschmieren der Maxima lässt sich dadurch erklären, dass die Fokussierung der Maxima auf den Bereich negativer Normalspannungen – wie sie bei Y4-2 auftritt – bei O1-2 keine Rolle spielt, weil praktisch keine positiven Normalspannungen in den Körnern auftreten. Ähnliches gilt für U1-1, wo jedoch die Maxima aufgrund der geringeren Versetzungsaktivität in der x-y-Ebene noch schwächer ausgeprägt sind als bei O1-2. Bei allen drei Proben (U1-1, O1-2, Y4-2) ist das Minimum in Hauptdruckrichtung identisch vorhanden, das in allen Fällen durch die geringere mittlere quadratische Verschiebung der Atome in Druckrichtung hervorgerufen wird.

S1-1 stellt auch hier aufgrund des frühen Materialversagens einen Sonderfall dar. Wie bei $\Delta\rho_{\Omega}$ lässt sich auch ΔI_{TDS} nicht mit den anderen Fällen vergleichen, da weder genug Zeit zur Verfügung stand, noch ausreichend große Dehnungen erreicht wurden, als dass sich die bei Y4-2 beobachteten, charakteristischen Effekte hätten ausbilden können.

Die relevantesten Ergebnisse zu den Proben mit unterschiedlichen Stegwinkeln sind hiermit abschließend dargestellt und werden im Folgenden zusammengefasst und diskutiert. Verschiedene Stegwinkel führen bei der SCS-Geometrie zu sehr unterschiedlichen Dehnungsverhalten, deren prominentestes Merkmal der Rückgang von Dehnungen in x- und z-Richtung mit abnehmendem Stegwinkel ist. Gleichzeitig verringern sich die Dehnraten. Des Weiteren bedingen verschiedene Stegwinkel unterschiedliche Ausrichtungen der Hauptdehnungsrichtungen in der x-y-Ebene, wobei entlang der Stegrichtung nach wie vor keine Normaldehnungen auftreten. Die Dehnung in dieser Ebene kann also weiterhin durch die Scherung entlang des Steges und der Normaldehnung senkrecht zum Steg beschrieben werden. In dieser Darstellung (vgl. Abb. 4.93, S. 344) zeigt sich, dass mit zunehmendem Stegwinkel der Anteil der Scherung entlang des Steges zunimmt, wohingegen die Normaldehnung senkrecht zum Steg abnimmt. Genau wie auf die Dehnungen, hat der Stegwinkel auch starke Auswirkungen auf den Spannungszustand im Stegbereich. Mit zunehmendem Stegwinkel nimmt der hydrostatische Druck betragsmäßig ab und die maximale Scherspannung in den Körnern zu. Im Gesamtmaterial lässt sich für die Scherspannungen dieser einfache Zusammenhang nicht zeigen. Dort liegen die Scherspannungen dicht beieinander, die von O1-2 ($sw = 25^\circ$) übersteigt am Ende der Verformung sogar die von Y4-2 ($sw = 45^\circ$). Die Scherspannungen in den Korngrenzen hängen also nicht in einfacher Weise von der Steggeometrie ab. Mit dem Stegwinkel verändert sich außerdem die Beziehung der Richtung maximaler Scherspannung und der Orientierung des Steges: Je kleiner der Stegwinkel ist, desto stärker weicht die Orientierung der maximalen Scherspannung von der des Steges ab. Das bedeutet, dass für die makroskopische Scherdehnung entlang des Steges effektiv ein geringerer Anteil der maximalen Scherspannung zur Überwindung des Scherwiderstandes zur Verfügung steht.

Versetzungsgleiten einschließlich Nukleation vollständiger und/oder partieller Versetzungen sind Mechanismen, die bei den 45° -Proben zur makroskopischen Scherdehnung beitragen und

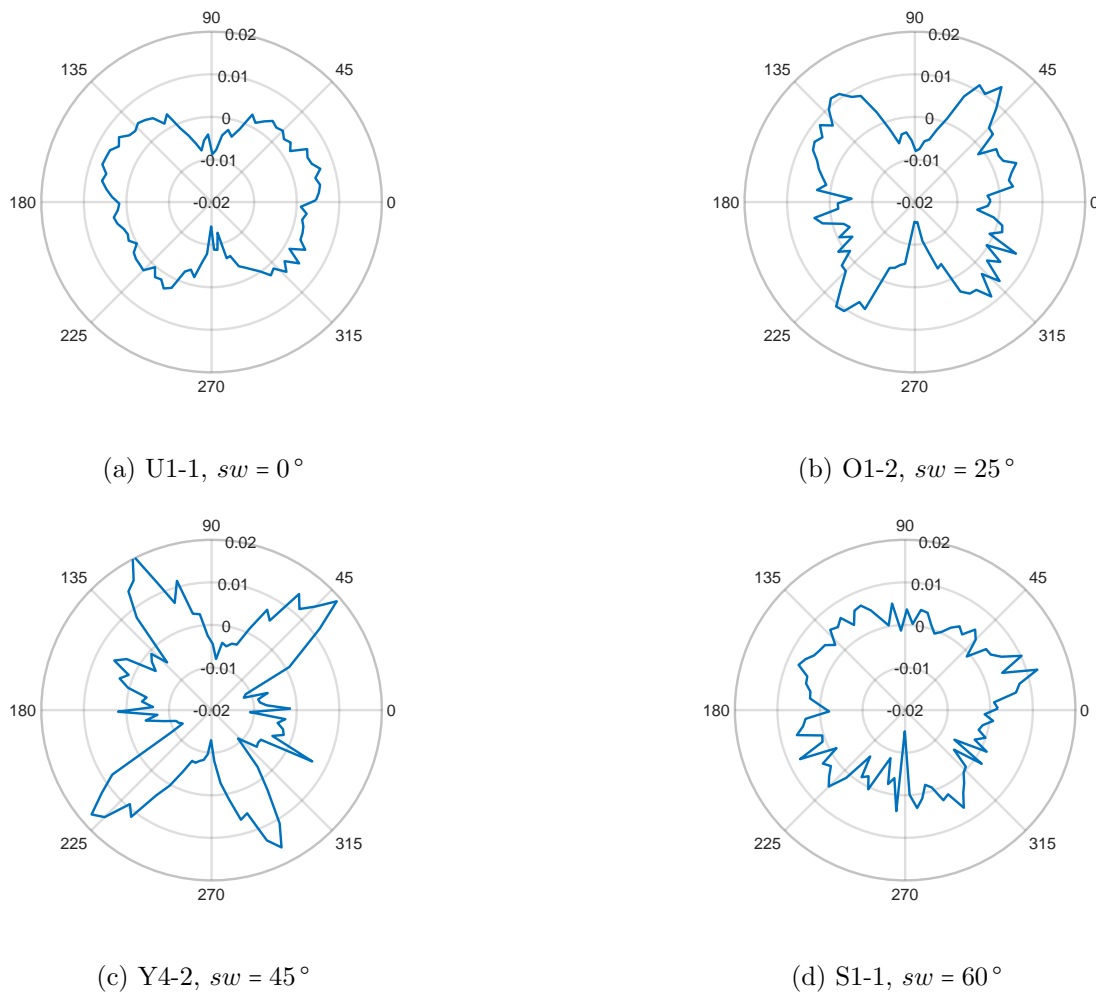


Abbildung 4.104: Polardarstellung der Abweichung der TDS-Intensität von der mittleren Anfangsintensität ΔI_{TDS} am Ende der jeweiligen Verformung. Bei S1-1 in d) bezieht sich die Darstellung auf den Anfang der Rissbildung $\#R$.

auf die Aktivierung durch Scherspannungen angewiesen sind. Die Ergebnisse zeigen, dass mit kleiner werdendem Stegwinkel die Versetzungsaktivität insgesamt abnimmt und die Scherdehnung entlang des Steges weniger stark davon getragen wird. Darüber hinaus zeigt die TDS, dass die Richtungen hoher Versetzungsaktivität für kleinere Stegwinkel weniger eingeschränkt werden, da praktisch in allen Richtungen negative Normalspannungen vorherrschen. Trotzdem nimmt die Versetzungsdichte während der Verformung in allen Fällen in ähnlichem Maße zu. Das heißt, dass bei kleineren Stegwinkel nicht weniger Versetzungen gleichzeitig im Material existieren, deren Burgers-Vektoren aber isotroper verteilt sind. Versetzungen erfüllen damit stärker die Rolle eines Akkommodationsmechanismus.

Diese Schlussfolgerung deckt sich mit der Beobachtung, dass bei kleineren Stegwinkeln die Ausbildung der Endtextur ausbleibt. Als Ursache für die Endtextur wurde zuvor (vgl. S. 285)

die Energieminimierung im Hinblick auf die starke, gerichtete Aktivität von Versetzungen entlang der Richtungen maximaler Scherspannung identifiziert. Bei schwächer gerichteter Versetzungsaktivität fällt auch die treibende Kraft hinter der Bildung der Endtextur schwächer aus. Die Übergangstextur entsteht in Folge der Minimierung der elastischen Verzerrungsenergie, die ungeachtet des Stegwinkels immer vorliegt. Durch die höheren Spannungen bei kleinen Stegwinkeln ist die treibende Kraft hier sogar höher.

Die makroskopische Verformung muss bei kleinen Stegwinkeln somit stärker von Prozessen in den Korngrenzen mitgetragen werden, welche durch die höheren hydrostatischen Drücke und Normalspannungen auf ihre Gleitrichtungen aber ebenfalls behindert werden, was zu einer höheren Verfestigung des Gesamtmaterials führt. Ähnliche Effekte konnten schon in [30] experimentell nachgewiesen werden, die zuvor in [225] anhand von Simulationen für nanokristalline Materialien vorausgesagt wurden. Durch die höheren Scherwiderstände sind für die Verformung höhere Spannungen nötig, ohne dass dadurch ein Anstieg der Dehnraten verursacht wird – in den hier untersuchten Fällen nimmt die Dehnrates trotz höherer Spannungen sogar ab.

Für Schertransformationen in metallischen Gläsern ist eine entsprechende Abhängigkeit des Scherwiderstandes von der Normalspannung bzw. des hydrostatischen Drucks bereits bekannt und Beispiele dafür wurden in [30] zusammengetragen. Mit [274] erschien zudem erst kürzlich eine Arbeit, die eine Abhängigkeit der Fließspannung vom hydrostatischen Druck in nanokristallinem Nickel zeigte, was dort mit der starken Sensitivität der Plastizitätsmechanismen in Korngrenzen auf hydrostatischen Druck in Verbindung gebracht wurde.

Anschaulich kann dieses Verhalten damit erklärt werden, dass z.B. Schertransformationen in ihrem transienten Zustand eine lokale Dilatation und damit Volumenzunahme erzeugen, die durch Normalspannung oder hydrostatischen Druck, abhängig vom Vorzeichen, erschwert oder erleichtert werden kann. Im Bild der thermisch aktivierten Plastizitätsprozesse führt eine Änderung des hydrostatischen Drucks zu einer Änderung der Aktivierungsenergie ΔG^* , da die prozesstypische Volumenänderung im transienten Zustand gegen den jeweiligen Druck erfolgen muss und damit eine Änderung von $\Delta W \propto P\Delta V$ bedingt. Dieses Argument lässt sich genauso auf Normalspannungen anwenden.

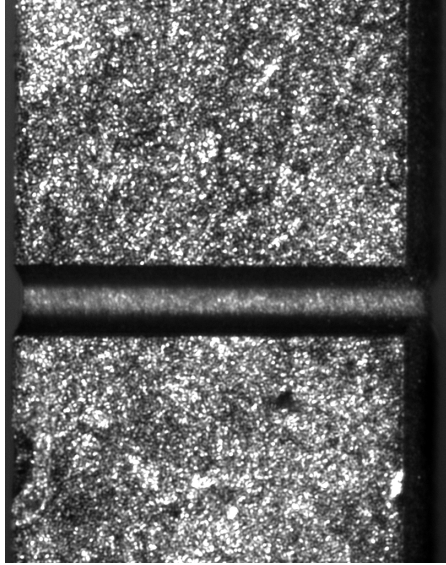
Passend dazu zeigen die Proben mit geringen Stegwinkeln und damit hohem hydrostatischem Druck und hohen Normalspannungen auf den Hauptscherebenen die größten Dichtezunahmen. Eine Stagnation der Dichte oder gar eine Abnahme tritt bei diesen Verformungen nicht mehr auf. Das schließt zwar keine lokale Dilatation in transienten Zuständen in den Korngrenzen aus, liefert aber ein weiteres Indiz dafür, dass dieser Vorgang durch den Spannungszustand im Mittel behindert wird.

Erklärt man die Verfestigung der Korngrenzen mit der Bildung von Disklinationsdipolen [114, 115], könnten der hydrostatische Druck und die Normalspannungen auch eine Relaxation dieser Dipole behindern und so aufgrund der höheren Festigkeit höhere Spannungen während der Verformung erzwingen. In [115] wurde außerdem gezeigt, dass die Bildung eines

Disklinationsdipols zu einer Zunahme der Korngrenzendicke führt, sodass alternativ auch schon die Bildung der Disklinationsdipole erschwert werden könnte und so die Verfestigung der Korngrenzen erzeugt wird. Gleichzeitig wird die Rissbildung an den Disklinationsdipolen durch diese Spannungen unterdrückt und dadurch ein frühzeitiges Versagen der Probe verhindert.

Die beiden Extremfälle U1-1 ($sw = 0^\circ$) und S1-1 ($sw = 60^\circ$) weisen zusätzliche Besonderheiten auf. Bei S1-1 kommt es sehr früh während der Verformung zu Rissbildung im Steg senkrecht zur Hauptzugrichtung. Das Versagen der Probe, das sich bei den 45° -Proben bereits angedeutet hat, tritt hier durch die höheren Zugspannungen früh ein und führt dadurch zu einem Abreißen der Probe bevor die Verformung in den horizontaleren Bereich der Spannungs-Dehnungs-Kurve ab #4 eingetreten ist. Bei den Rissen handelt es sich hier wieder um Modus I Spaltrisse, die ausnahmslos bei allen Proben mit einem Stegwinkel von 60° aufgetreten sind. Bei U1-1 liegt die Besonderheit vor, dass die Hauptzugspannungs- und -dehnungsrichtung nicht in der x-y-Ebene liegt, sondern in z-Richtung. Entsprechend findet die meiste Scherung auch in der y-z-Ebene statt, was vermutlich sowohl Versetzungsgleiten als auch Prozesse in der Korngrenze einschließt. Ein Teil der in der x-y-Ebene beobachteten Signatur, der Versetzungsdichte, TDS, usw., stammt also aus der Versetzungsaktivität senkrecht dazu. Das ist zwar grundsätzlich immer der Fall, hier kann man aber davon ausgehen, dass dieser Aspekt die Ergebnisse dominiert oder wenigstens ungewöhnlich stark beeinflusst. Die Ausrichtung der Hauptzugspannungsrichtung in z-Richtung zeigt sich auch am Versagen der 0° -Proben, welches anhand von J1-1 in Abb. 4.105 gegen Ende der Verformung dargestellt ist; die Probe U1-1 wurde nicht weit genug verformt, sodass das Versagen hier noch nicht eingetreten ist. In der Seitenansicht von J1-1 bildet sich unterhalb des Stegbereiches ein Riss senkrecht zur z-Richtung aus, der sich im Verlauf der Verformung fast bis zur Standfläche erstreckt. Die z-Richtung ist hier die Richtung maximaler Zugspannung, wobei die Zugspannung unterhalb des Steges aufgrund der fehlenden Einspannungseffekte höher ist, als direkt im Steg. Im Bild der Frontkamera ist dieser Vorgang nicht nachweisbar. Ähnliches Bruchverhalten normal zur maximalen Zugspannung wurde bereits in [5] anhand von Kompressionsproben beobachtet.

Frontkamera



Seitenkamera

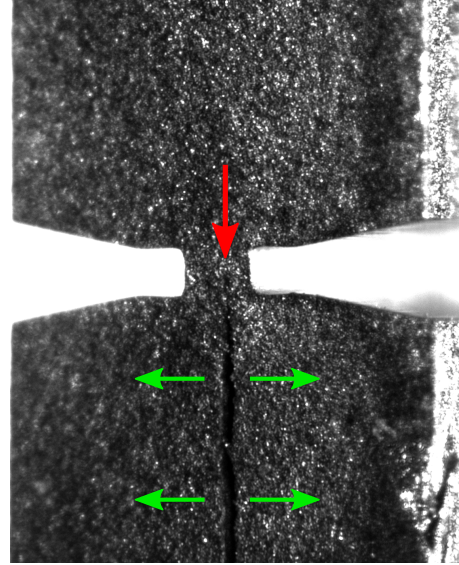


Abbildung 4.105: Kamerabilder der Front- und Seitenkamera am Ende der Verformung der 0° -Probe J1-1. In der Seitenansicht ist deutlich der Riss unterhalb des Steges senkrecht zur Hauptzugrichtung (z-Richtung) zu erkennen. Der Anfang des Risses ist durch den roten Pfeil markiert und die Zugspannungsrichtung ist durch die grünen Pfeile dargestellt. In der Frontansicht ist von dem Riss nichts zu erkennen.

4.5 Relaxationseinfluss

Zuletzt werden die Effekte der Relaxation auf das Verformungsverhalten anhand der Probe Zb3kr-2 behandelt. Dabei handelt es sich um eine thermisch relaxierte Probe mit 45° -Stegwinkel, die mit einer Nenndehnrate von $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ verformt wurde. Die Abmessung des Stegbereiches ist identisch zur Referenzprobe Y4-2, sodass Zb3kr-2 die ideale Vergleichsprobe darstellt. Das Kürzel (kr) steht für *kurz relaxiert*, da die Relaxationszeit in diesem Fall aufgrund eines Stromausfalls nur 8 h statt der üblichen 48 h Stunden betrug. Der größte Teil der aus der Relaxation resultierenden Effekte sollte sich aber innerhalb der ersten Stunden ausbilden (siehe [8, 32]), sodass keine starken Abweichungen der Ergebnisse dieser Probe zu den länger relaxierten zu erwarten sind.

Der Hauptunterschied zwischen wie-hergestellten und relaxierten Proben besteht darin, dass in den relaxierten die Defektdichte sowie das Korngrenzenvolumen und die Korngrenzenenergie durch thermisch aktivierte Prozesse abgesenkt wurden. Die Verdichtung der Korngrenze legt direkt den Schluss nahe, dass der anfängliche Verdichtungsschritt, wie er in den wie-hergestellten Proben beobachtet wurde, in den relaxierten weniger ausgeprägt sein sollte. Weitergehende Effekte werden anhand der nachfolgenden Ergebnisse diskutiert.

Bei den relaxierten Proben bleibt der Nulldurchgang der Normaldehnungen in Stegrichtung über die gesamte Verformung bestehen, weshalb die Dehnung in der x-y-Ebene direkt relativ zum Steg durch E_{\parallel} und E_{\perp} dargestellt werden kann (siehe Abb. 4.106a). Hier zeigt sich, dass beide Verformungen qualitativ sehr ähnlich verlaufen und bis #4 auch quantitativ fast übereinstimmen. Ab #4 eilt E_{\parallel} und E_{\perp} der relaxierten Probe den Werten der wie-hergestellten voraus und übersteigt diese im Bereich zwischen #4 und #5. Ab #4 wird die relaxierte Probe also schneller und weiter verformt.

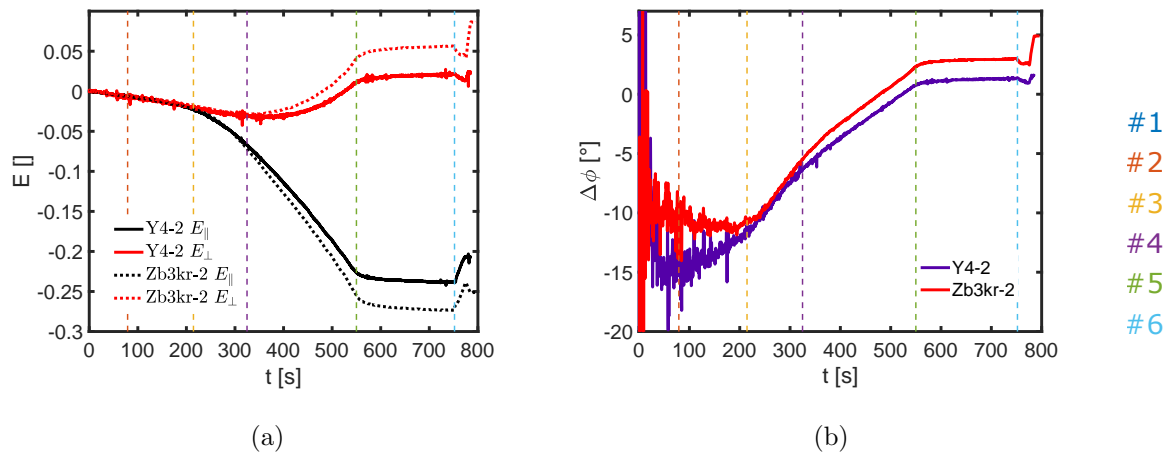


Abbildung 4.106: a) Dehnung in der x-y-Ebene in Bezug auf den Steg. Kompressionen senkrecht zum Steg werden durch E_{\perp} dargestellt und Scherungen entlang des Steges durch E_{\parallel} . b) Rotation der Hauptdehnungsrichtungen in der x-y-Ebene relativ zum Laborkoordinatensystem.

Allerdings wird aus der Darstellung in Abb. 4.106a nicht ersichtlich, dass schon zwischen #1 und #3 ein Unterschied im Dehnungsverhalten beider Proben besteht. Um diesen zu erkennen ist die Ausrichtung der Hauptdehnungsrichtungen in der x-y-Ebene in Abb. 4.106b durch $\Delta\phi$ (vgl. S. 243) dargestellt. Hier zeigt Zb3kr-2 zu Beginn der Verformung eine geringere Neigung der Hauptkompressionsrichtung in Richtung der Stegnormalen als Y4-2, d.h. die Kompression senkrecht zum Steg ist bei Y4-2 stärker ausgeprägt. Dieser Befund entspricht der oben formulierten Erwartung, dass der anfängliche Relaxationsprozess bei der relaxierten Probe weniger stark zur Verformung beitragen kann.

Folglich fällt auch die relative Volumenabnahme zwischen #1 und #3 bei Zb3kr-2 etwas geringer aus als bei Y4-2 (siehe Abb. 4.107a). Anschließend übersteigt die Volumenabnahme von Zb3kr-2 die von Y4-2 jedoch bis #5 und fällt dann während der Spannungsrelaxation wieder auf die Werte der wie-hergestellten Probe. Offenbar ist der Effekt während der Spannungsrelaxation bei der relaxierten Probe wesentlich stärker ausgeprägt als bei der wie-hergestellten. Die Volumenänderung ist in Abb. 4.107b zusätzlich in Form der zeitlichen Entwicklung der relativen Dichten beider Proben dargestellt. Zunächst fällt hier der große anfängliche Dichteunterschied zwischen relaxierter und wie-hergestellter Probe auf. Dieser ist größer als die

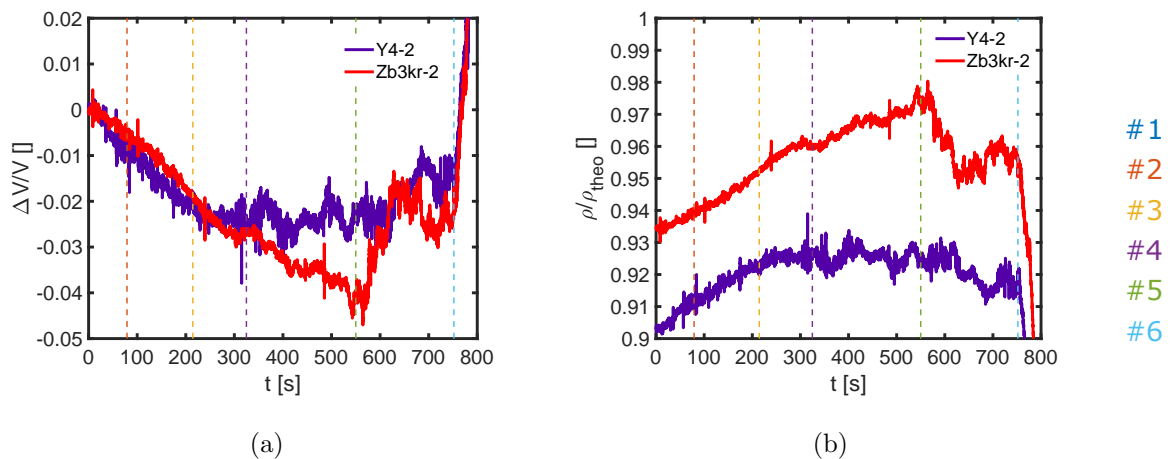


Abbildung 4.107: a) Volumendehnung im Steg als Funktion der Zeit. b) Relative Dichte im Steg als Funktion der Zeit. Die Dichte wurde hier jeweils mit der theoretischen Dichte des defektfreien Materials gleicher chemischer Zusammensetzung normiert.

Dichtezunahme, die Y4-2 während der gesamten Verformung erreicht. Zumindest bei 45°-Proben stellt die Relaxation im Vergleich zur Verformung bei dieser Dehnrates also den effektiveren Verdichtungsprozess dar. Da die relaxierte Probe trotzdem während der Verformung noch weiter verdichten kann, ähnlich wie die wie-hergestellte, deutet auf unterschiedliche zu Grunde liegende Prozesse für die Verdichtung durch thermische Relaxation und die Verdichtung durch mechanische Verformung hin. Diese Prozesse können sich zwar gegenseitig beeinflussen, aber nicht ersetzen.

Insgesamt entwickeln sich die Dehnungen beider Proben sehr ähnlich und unterscheiden sich hauptsächlich in zwei Aspekten. Zum einen erfolgt bei der wie-hergestellten Probe zu Beginn eine etwas höhere Verdichtung, zum anderen erfolgt ab #4 eine etwas schnellere Verformung der relaxierten Probe.

Im Gegensatz dazu sind die Unterschiede in den Spannungen fundamentaler und zunächst anhand der üblichen Spannungs-Dehnungs-Kurve mit Spannungen und Dehnungen entlang der y -Richtung in Abb. 4.108 dargestellt. Dort sind sowohl die Spannungswerte der Kristallite als auch die des Gesamtmaterials gezeigt. Bei beiden liegen die Spannungswerte der relaxierten Probe über denen der wie-hergestellten. Bei den Spannungen in den Kristalliten zeigt sich zwischen #3 und #4 ein Überschwinger, der anschließend auf den gleichen Wert wie bei der wie-hergestellten Probe abfällt. Die Spannungswerte des Gesamtmaterials beider Proben verlaufen näherungsweise parallel zueinander, allerdings ist die Anfangssteigung bei Zb3kr-2 höher und der Übergangsbereich zwischen #3 und #4 bei der relaxierten Probe kürzer als bei Y4-2.

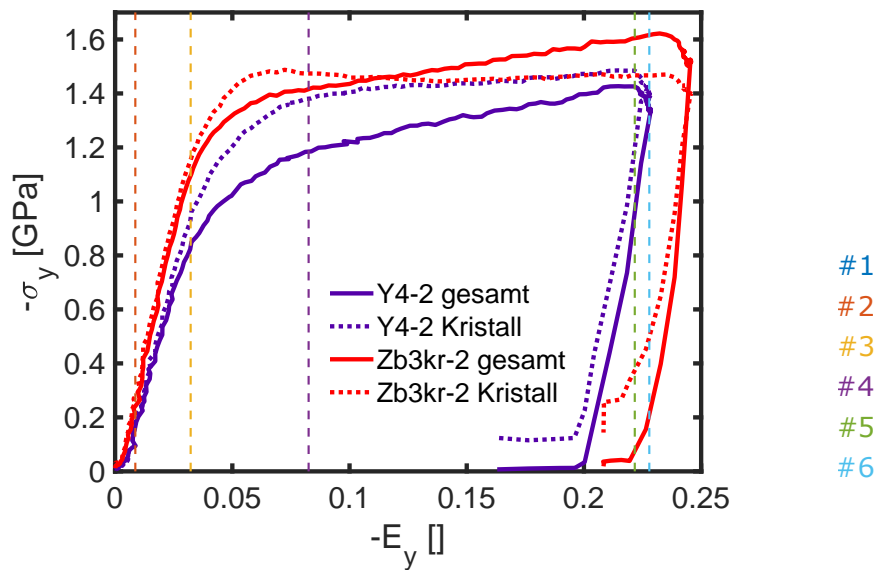


Abbildung 4.108: Spannungs-Dehnungs-Kurven der Spannungen und Dehnungen in y -Richtung. Die Spannungen im Kristall sind gestrichelt dargestellt.

Für eine detaillierte Analyse der Spannungen erfolgt hier wieder die Aufspaltung in hydrostatische Spannung und maximale Scherspannung in der x - y -Ebene (siehe Abb. 4.109). In der hydrostatischen Spannung (Abb. 4.109a) gibt es zwischen beiden Proben über weite Teile fast keine Unterschiede, allerdings finden sich auch hier höhere Anfangssteigung und der Überschwinger der relaxierten Probe aus der Spannungs-Dehnungs-Kurve.

In der Scherspannung in den Kristalliten (siehe Abb. 4.109b) ist dieser Überschwinger der Spannung von Zb3kr-2 gegenüber Y4-2 aber viel stärker präsent. Außerdem zeigt sich hier, dass die Scherspannung bei der relaxierten Probe schnell bis knapp über 1 GPa steigt und dann bis zum Ende konstant bleibt, wohingegen die wie-hergestellte Probe auch in den Kristalliten eine Scherverfestigung zeigt.

Im Gesamtmaterial (siehe Abb. 4.109c) zeigen indes beide Proben Verfestigungsverhalten, wobei auch hier das der relaxierten Probe schwächer ausgeprägt ist als bei der wie-hergestellten. Des Weiteren ist beim Gesamtmaterial die Verkürzung des Übergangsbereiches zwischen #3 und #4 der relaxierten Probe weniger stark ausgeprägt als in den Kristalliten. Zudem übersteigt σ_{scher} bei der relaxierten Probe im Gesamtmaterial den Wert in den Körnern ab #4, was auf einen hohen Scherwiderstand in den Korngrenzen hindeutet, der im Verlauf der Verformung weiter ansteigt. Die Ergebnisse bisher legen somit nahe, dass bei der relaxierten Probe die Versetzungen dominant zur makroskopischen Verformung beitragen sollten.

Ein weiterer bemerkenswerter Unterschied in den Spannungszuständen beider Proben besteht in den Zugspannungen des Gesamtmaterials, welche in Abb. 4.109 nicht direkt repräsentiert

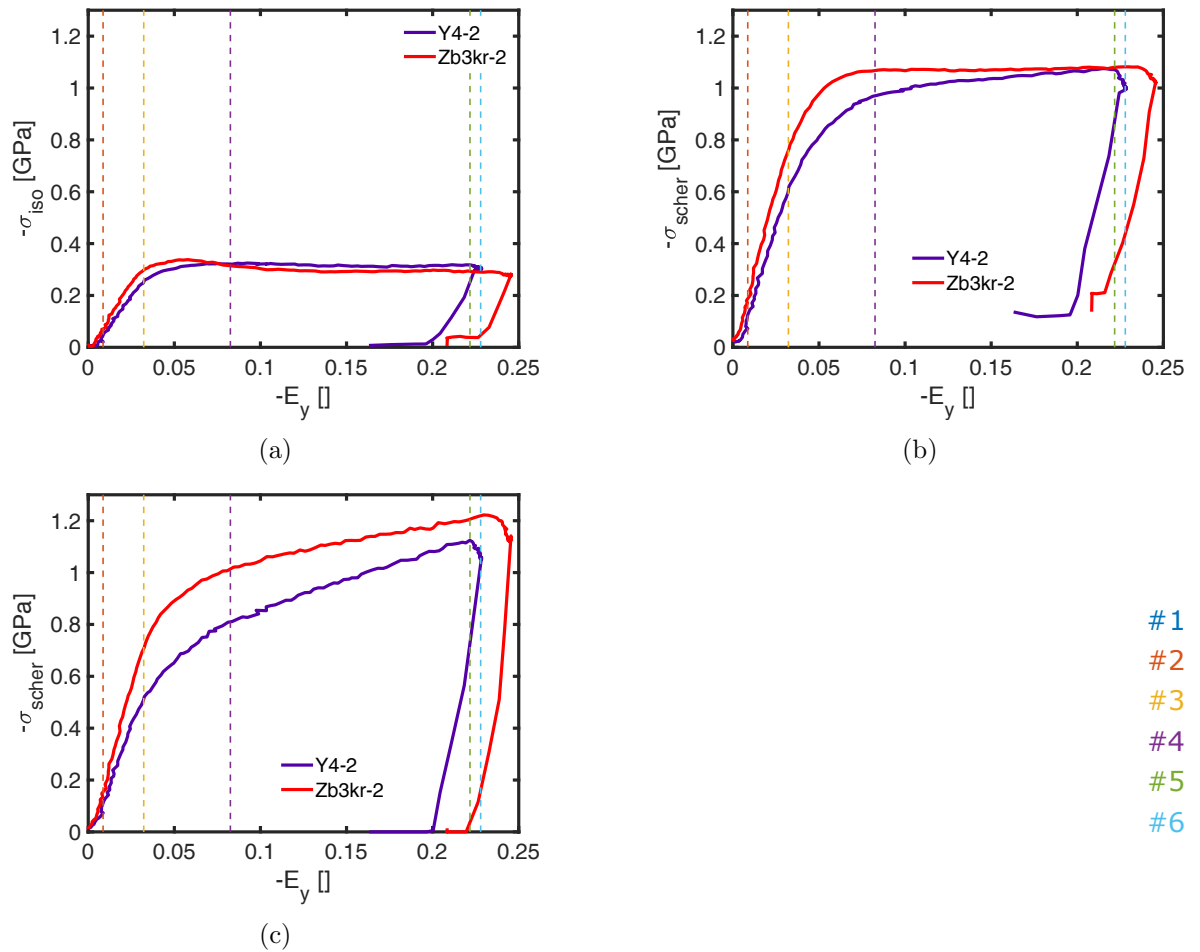
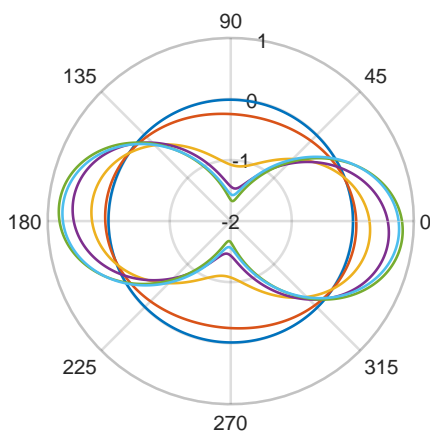
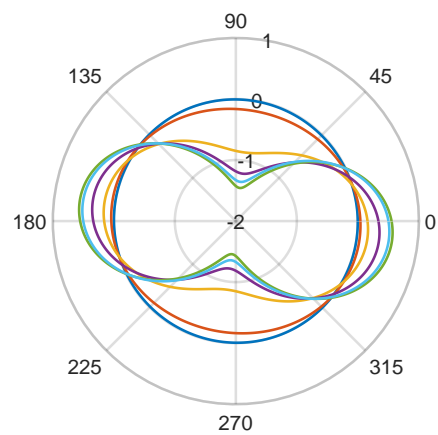


Abbildung 4.109: a) Hydrostatischer Druck in Abhängigkeit von der Dehnung in y-Richtung. b) Maximale Scherspannung in den Körnern als Funktion der Dehnung in y-Richtung. c) Wie b), aber für das Gesamtmaterial.

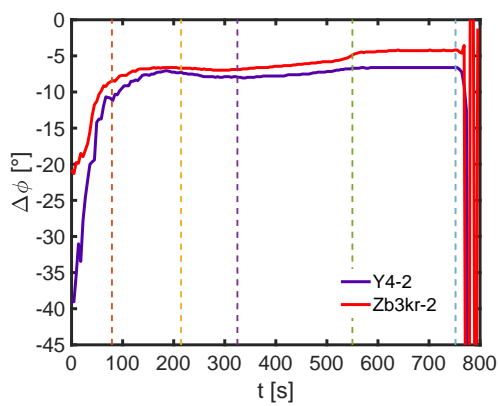
sind. Aus diesem Grund ist der Spannungszustand in der x-y-Ebene des Gesamtmaterials als Polarplot zu den Zeitpunkten #1 bis #6 in Abb. 4.110a für Zb3kr-2 und in Abb. 4.110b für Y4-2 dargestellt. Hier zeigen sich ab #3 für Zb3kr-2 deutlich höhere Zugspannungen als bei Y4-2. Diese lassen darauf schließen, dass die relaxierten Korngrenzen einer Zugbelastung einen wesentlich höheren Widerstand entgegensetzen können und damit weniger anfällig für eine Volumenzunahme in den Korngrenzen und/oder Rissbildung entlang der Korngrenzen sind. Damit korreliert auch die ab #3 stärkere Volumenabnahme in der relaxierten Probe im Vergleich zur wie-hergestellten, da in der relaxierten Probe vermutlich die Volumenzunahme in den Grenzen unter Zugbelastung fehlt.



(a) Zb3kr-2



(b) Y4-2



(c)

- #1
- #2
- #3
- #4
- #5
- #6

Abbildung 4.110: Polardarstellung des Spannungszustandes des Gesamtmaterials von Zb3kr-2 (a) und Y4-2 (b) zu den Zeitpunkten #1 bis #6. c) Rotation der Hauptspannungsrichtungen in der x-y-Ebene relativ zum Laborkoordinatensystem.

Darüber hinaus zeigt sich zu Beginn der Verformung bis #2 ein deutlicher Unterschied in der Orientierung der Hauptspannungsrichtungen in der x-y-Ebene zwischen den Proben. Da dieser Unterschied in den bisherigen Darstellungen nicht erkennbar ist, ist die Orientierung von $\bar{\sigma}$ in Abb. 4.110c in Form von $\Delta\phi$ gezeigt. Hier erkennt man, dass die Hauptspannungsrichtungen bei Zb3kr-2 zu Beginn der Verformung wesentlich weniger relativ zum Laborkoordinatensystem geneigt sind als bei Y4-2. Konkret bedeutet das, dass bei Zb3kr-2 am Anfang die Hauptdruckspannung weniger senkrecht zum Steg wirkt, was, wie schon bei den Dehnungen, auf eine geringere anfängliche Relaxation im Steg hinweist.

Bei der Volumendehnung und der Dichte fanden sich Hinweise darauf, dass die Spannungsrelaxation während des Haltesegments bei der relaxierten Probe stärker ausgeprägt ist als bisher bei den wie-hergestellten. Um diesen Aspekt näher zu untersuchen, sind in Abb. 4.111 ausgewählte Spannungen gegen die Zeit aufgetragen. In Abb. 4.111a sind das die Spannungen in den Kristalliten in y-Richtung, in Abb. 4.111b die Spannungen des Gesamtmaterials in y-Richtung und in Abb. 4.111c die Spannungen des Gesamtmaterials in x-Richtung.

In den Kristalliten zeigt σ_y im Spannungsrelaxationssegment zwischen #5 und #6 fast gar keine Unterschiede zwischen Zb3kr-2 und Y4-2, sodass die kristalline Phase als Ursache der stärkeren Spannungsrelaxation ausscheidet. Im Gesamtmaterial zeigt sich aber sowohl in x- als auch in y-Richtung ein deutlich größerer Spannungsabfall für Zb3kr-2 als für Y4-2 im gleichen Zeitintervall. Der Unterschied zwischen den Spannungsdifferenzen zwischen Zb3kr-2 und Y4-2 im Zeitintervall zwischen #5 und #6 beträgt in y-Richtung 30 % und in x-Richtung sogar 68 % in Bezug auf den Spannungsabfall von Y4-2. Die Spannungsrelaxation fällt für die relaxierte Probe also in allen Richtungen stärker aus, was gleichbedeutend mit einer höheren Dehnratenempfindlichkeit der relaxierten Korngrenzen ist – das Anhalten der Maschine ist schließlich nur eine starke Änderung der Dehnrates, die eine Spannungsänderung in der Probe hervorruft.

Außerdem zeigt sich in Abb. 4.111c erneut der Unterschied in den Zugspannungen beider Proben, sowie die zeitliche Entwicklung dieses Unterschiedes. Tatsächlich beginnen diese bereits ab #2, was in den Polardarstellungen in Abb. 4.110 allerdings schwer zu erkennen ist.

Als nächstes wird die Entwicklung der Intensitätsverteilung entlang des Polarwinkels φ betrachtet. Dazu sind in Abb. 4.112 bis Abb. 4.115 die Intensitäten der Bragg-Peaks zu 111, 200, 220 und 311 in Form von I'' für beide Proben zu den Zeitpunkten #1 bis #6 dargestellt. Sämtliche Intensitätsverteilungen sind zu allen Zeitpunkten qualitativ gleich, allerdings sind die Minima und Maxima für Zb3kr-2 im Vergleich zu Y4-2 größer und auf engere Bereiche in φ beschränkt. Der Rotations- und Wachstumsmechanismus, wie er in den wie-hergestellten Proben beobachtet wurde, ist also in den relaxierten Proben weiterhin aktiv und führt zunächst zur Übergangstextur, die anschließend in die Endtextur übergeht.

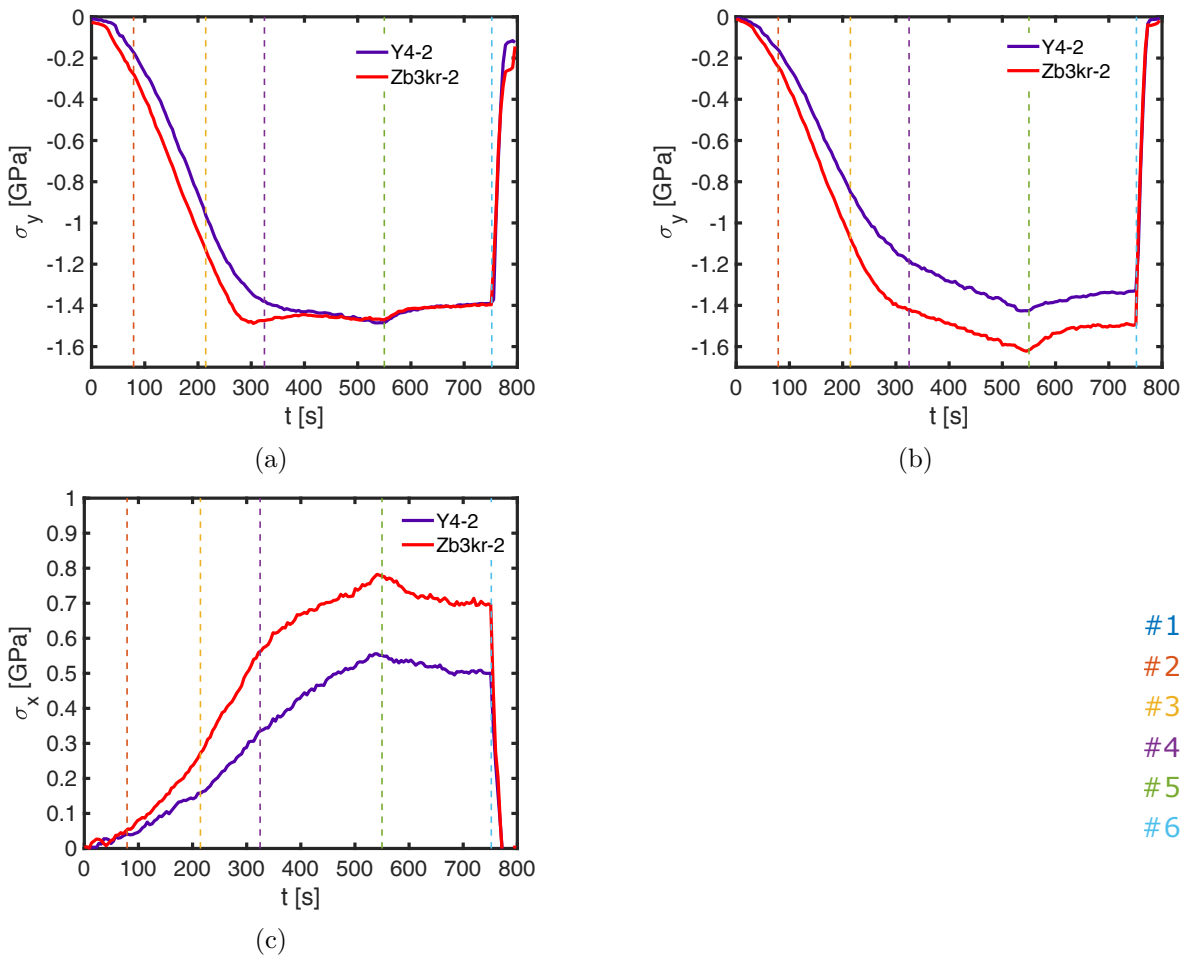


Abbildung 4.111: a) Spannung in den Körnern in y-Richtung. b) Spannung im Gesamtmaterial in y-Richtung. c) Spannung im Gesamtmaterial in x-Richtung.

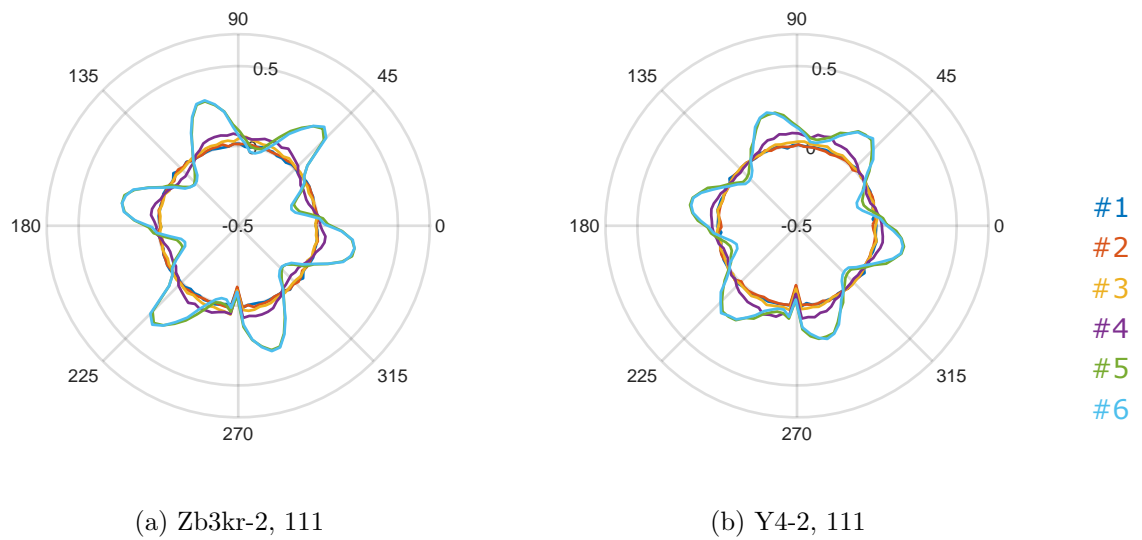


Abbildung 4.112: Integrale Intensitätsänderungen $\Delta I''$ des 111-Peaks zu den Zeitpunkten #1 bis #6.

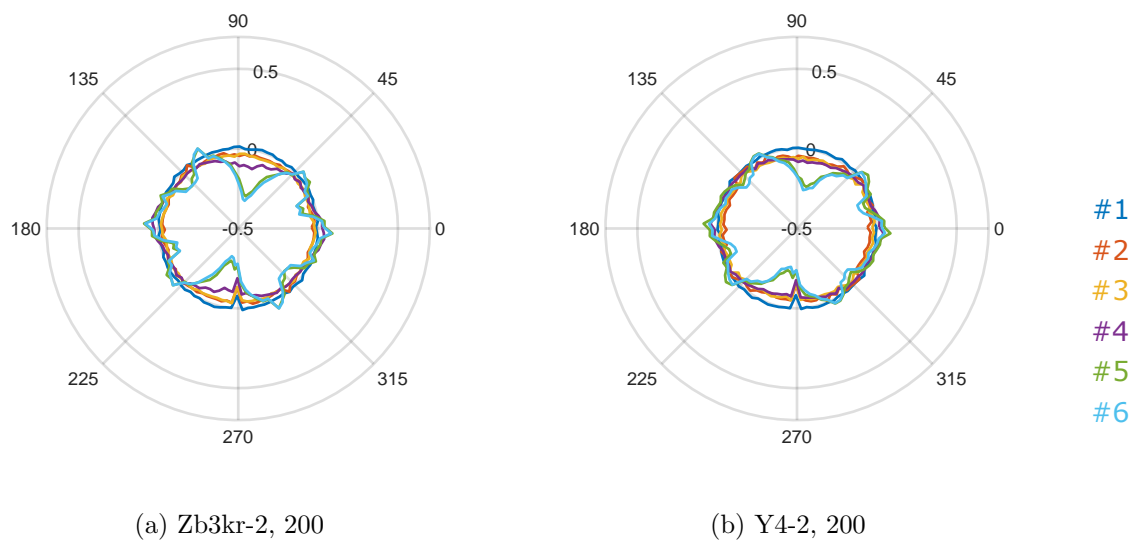


Abbildung 4.113: Integrale Intensitätsänderungen $\Delta I''$ des 200-Peaks zu den Zeitpunkten #1 bis #6.

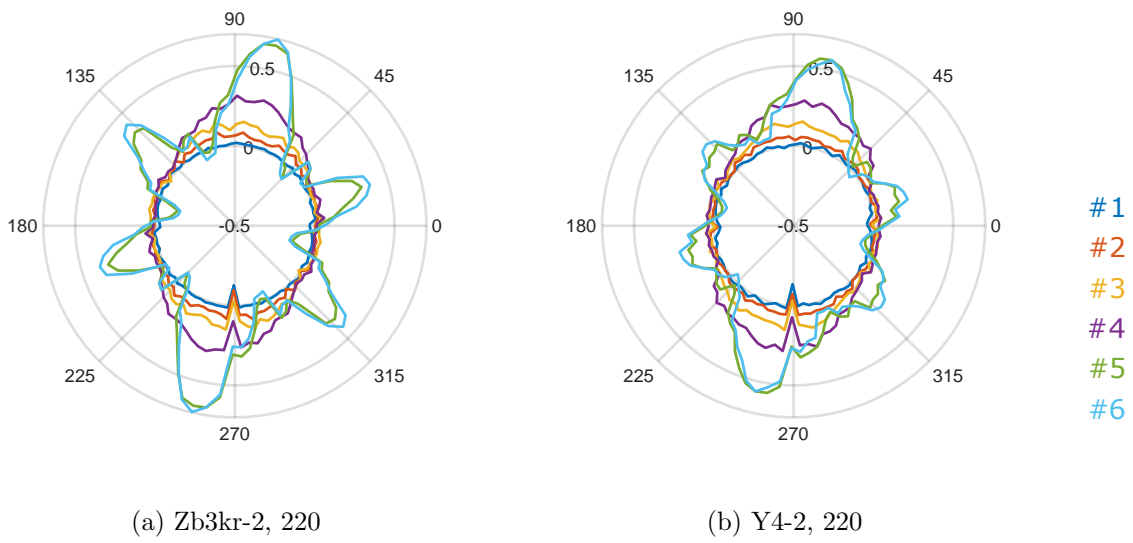


Abbildung 4.114: Integrale Intensitätsänderungen $\Delta I''$ des 220-Peaks zu den Zeitpunkten #1 bis #6.

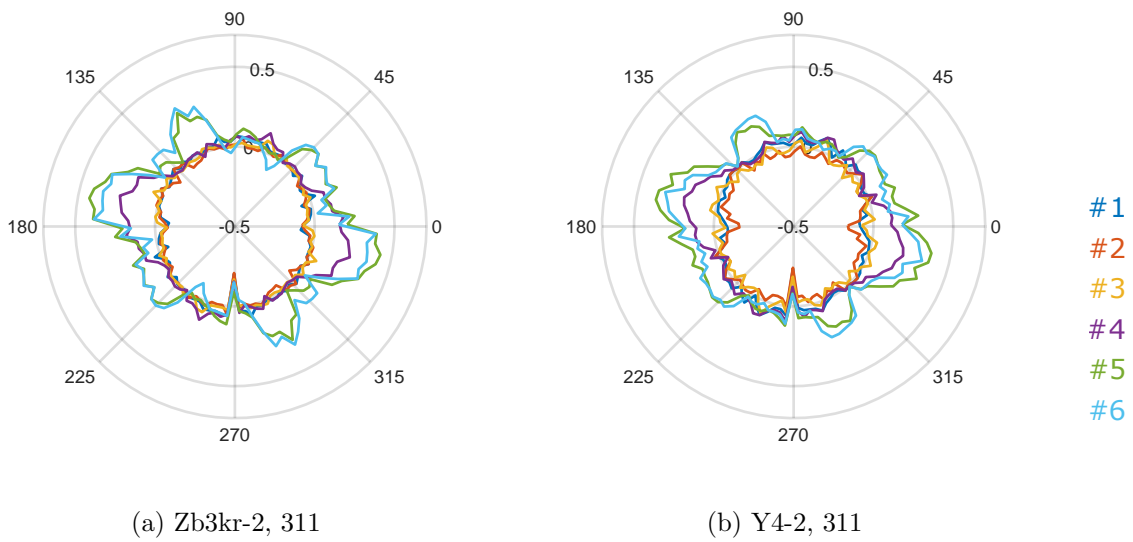


Abbildung 4.115: Integrale Intensitätsänderungen $\Delta I''$ des 311-Peaks zu den Zeitpunkten #1 bis #6.

Die Quantifizierung von Übergangs- und Endtextur mittels $\Delta I''$ ist hier wieder dienlich und in Abb. 4.116 dargestellt. Das Vorgehen ist genau wie bei der Referenzprobe Y4-2 mit dem Unterschied, dass hier die Intensität auf die mittlere Anfangsintensität des 111-Peaks bezogen wird um verschiedene Proben besser miteinander zu vergleichen. An den Positionen für die Auswertung der beiden Texturen hat sich dadurch nichts geändert. Der Übergangszustand ist durch $\Delta I''_{111} = \Delta I''_{111}(82^\circ)$ und der Endzustand durch $\Delta I''_{111} = \Delta I''_{111}(54^\circ) - \Delta I''_{111}(82^\circ)$ charakterisiert.

Der Zeitliche Verlauf der Entwicklung der Übergangstextur ist bei beiden Proben identisch. Bei Zb3kr-2 verlangsamt sich die Entwicklung zwischen #3 und #4 relativ zu Y4-2 und erreicht dadurch niedrigere Werte. Die höheren Spannungen bei Zb3kr-2 führen somit nicht zu einer stärkeren Ausbildung der Übergangstextur um die elastische Verzerrungsenergie abzubauen.

Die Ausbildung der Endtextur erfolgt ab #4 bei beiden Proben zwar zeitgleich, aber im Fall von Zb3kr-2 signifikant schneller und damit stärker als bei Y4-2. Allerdings sei hier daran erinnert, dass die Maxima/Minima in letzterem Fall breiter sind. Daher unterscheiden sich beide Proben nicht in der insgesamt stattfindenden Kornrotation, aber bei der relaxierten Probe findet diese verstärkt nach #4 statt und führt zu einer schärferen Endtextur. Die stärker unterdrückte Übergangstextur um #4 ist also eine Folge der stärkeren und früher einsetzenden Entwicklung der Endtextur. Daraus lässt sich ableiten, dass die Versetzungsaktivität bei der relaxierten Probe in einem engeren Winkelbereich fokussiert sein sollte und damit gezielter zur makroskopischen Verformung beiträgt. Ab #4 dominiert dieser Prozess die Energieminimierung und unterdrückt dadurch die Übergangstextur. Kornrotation ist damit bei relaxierten Proben noch stärker an Versetzungsaktivität gekoppelt als bei den wie-hergestellten.

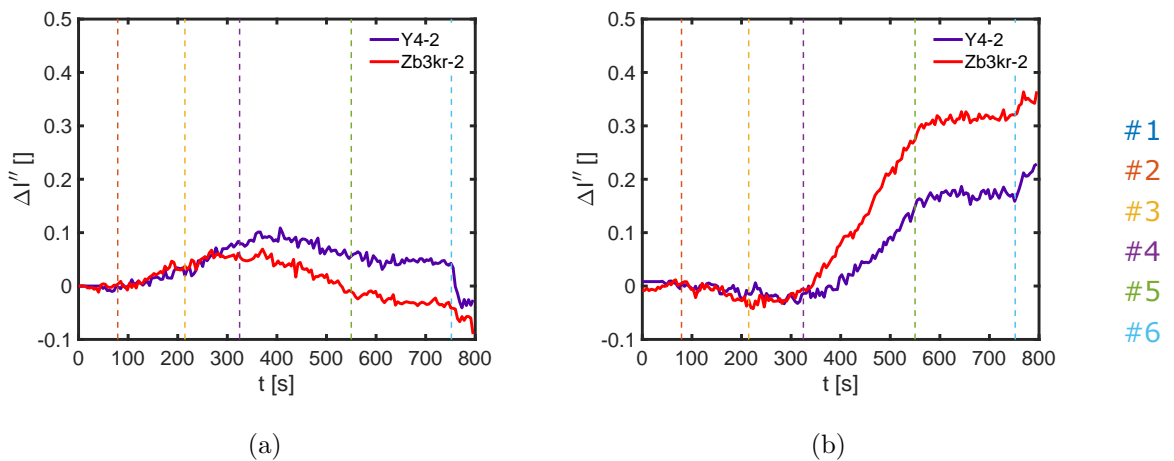


Abbildung 4.116: a) Entwicklung der Übergangstextur in Abhängigkeit von der Dehnung in y -Richtung, gemessen durch $\Delta I''_{111}(82^\circ)$. b) Entwicklung der Endtextur in Abhängigkeit von der Dehnung in y -Richtung. Als Maß dient hier $\Delta I''_{111} = \Delta I''_{111}(54^\circ) - \Delta I''_{111}(82^\circ)$.

Interessanterweise haben die Beobachtungen zu den hkl -spezifischen Intensitätsverteilungen keinen Einfluss auf die Summe der Intensitätsverteilungen. Dieser Befund ist zum Zeitpunkt #4 anhand Abb. 4.117a und zum Zeitpunkt #5 anhand Abb. 4.117b veranschaulicht. In beiden Fällen zeigen sich keine signifikanten Unterschiede in $\Sigma I''$ zwischen Zb3kr-2 und Y4-2, obwohl die Verteilungen für die Einzelkomponenten deutlich voneinander abweichen. Zuvor wurde für Y4-2 gezeigt, dass $\Sigma I''$ und die orientierungsabhängige Korngrößenverteilung miteinander korrelieren (siehe S. 287ff). Das ist auch bei Zb3kr-2 der Fall. Damit liegt der Schluss nahe, dass die Zunahme des Volumens der kristallinen Phase in beiden Fällen praktisch identisch sein sollte.

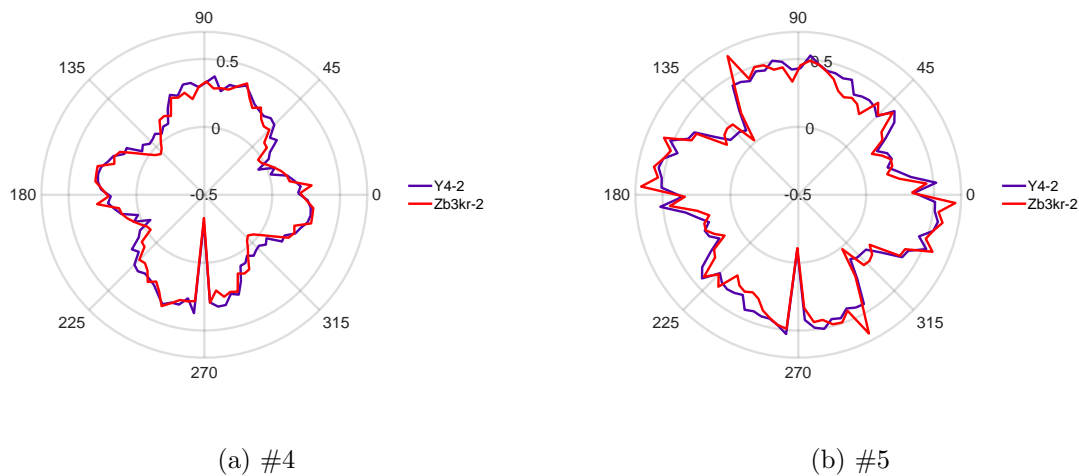


Abbildung 4.117: a) Über alle Peaks summierte Intensitäten I'' zum Zeitpunkt #4. b) Wie a), aber zum Zeitpunkt #5.

Diese Hypothese kann anhand der komplementären Größe, nämlich dem Volumenanteil der Korngrenzen V_{KG}/V , überprüft werden (siehe Abb. 4.118). In Abb. 4.118a erkennt man den Versatz zwischen beiden Proben, der vermutlich durch geringfügiges Kornwachstum während der thermischen Relaxation von Zb3kr-2 erzeugt wurde, wodurch ein Teil der Korngrenzfläche in dieser Probe vor dem Experiment an der ESRF abgebaut wurde. Abgesehen davon sieht der Verlauf beider Kurven ähnlich aus. Um eine bessere Vergleichbarkeit herzustellen, wurde die Änderung des Volumenanteils der Korngrenzen $\Delta V_{KG}/V$ in Abb. 4.118b dargestellt. Hier bestätigt sich der Eindruck, dass beide Proben praktisch die gleiche Dynamik beim Kornwachstum aufweisen, die hauptsächlich im Bereich um #4 stattfindet. Die Hypothese, die anhand $\Sigma I''$ formuliert wurde, ist damit bestätigt: Die Zunahme der Korngröße verläuft bei relaxierten und wie-hergestellten Proben nahezu identisch.

Zum Schluss werden die per WPPM-Anpassung bestimmten Versetzungsdichten betrachtet. Die Entwicklung der mittleren Versetzungsdichte $\langle \rho \rangle_{\Omega}$ ist in Abb. 4.119a dargestellt. Die Anfangsversetzungsdichte der relaxierten Probe ist mit $0.8 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ geringer als die der wie-hergestellten Probe mit $1.42 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$, was vermutlich auf einen Abbau von Versetzungen

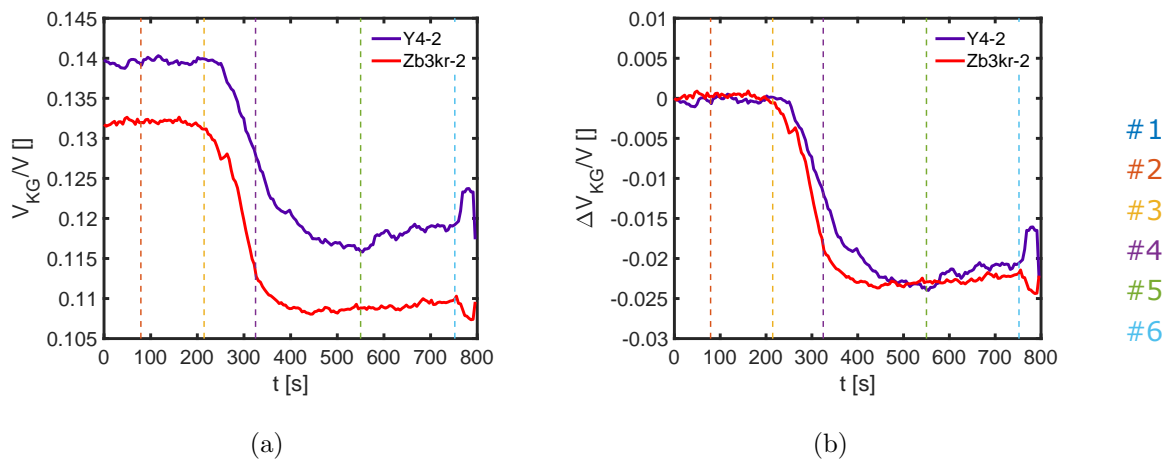


Abbildung 4.118: a) Entwicklung des Korngrenzenvolumenanteils V_{KG}/V mit der Zeit. b) Änderung des Korngrenzenvolumenanteils $\Delta V_{KG}/V$ mit der Zeit in Bezug auf den jeweiligen Anfangszustand.

infolge der thermischen Relaxation zu erklären ist. Dieses Resultat stützt den zuvor vermuteten Zusammenhang zwischen dem Vorhandensein von Nichtgleichgewichtskorngrenzen und der daraus resultierenden Stabilisierung von Gitterdefekten, indem die stärker relaxierten Korngrenzen in den relaxierten Proben weniger Versetzungen in den Kristalliten als Kompensation benötigen. Der Anstieg in $\langle \rho \rangle_{\Omega}$ erfolgt bei Zb3kr-2 sowohl stärker, als auch schneller, erreicht aber in der Spitze nicht die Versetzungsdichten von Y4-2. Der Hauptanstieg erfolgt in beiden Fällen zwischen #3 und #4, wobei die größte Versetzungsaktivität gemäß den vorherigen Ergebnissen erst nach #4 stattfinden sollte. Die mittlere Versetzungsdichte ist also in beiden Fällen als Größe zu begreifen, die einen zeitlichen Mittelwert statischer und dynamischer Versetzungen beschreibt. Ein hoher Anstieg von $\langle \rho \rangle_{\Omega}$ bietet daher einen großen Spielraum für dynamische Versetzungen zusätzlich zu den schon vorhandenen statischen (eventuell geometrisch notwendigen) Versetzungen.

In der räumlichen Verteilung der Abweichung der Versetzungsdichten vom Mittelwert gemäß ihrer Burgers-Vektororientierung ($\Delta \rho_{\Omega}$) spiegelt sich die stärkere Fokussierung der Intensitätsverteilung bei Zb3kr-2 wieder. Diese ist für den Zeitpunkt #5 in Abb. 4.120 für beide Proben dargestellt. Die grundsätzliche Orientierung der Bereiche höherer und niedrigerer Versetzungsdichten ist in beiden Fällen identisch. Allerdings sind diese Bereiche bei Zb3kr-2 schmaler in φ -Richtung, was aufgrund der vorherigen Ergebnisse auch so zu erwarten war. Die Fokussierung der Gleitrichtungen, auf denen die Versetzungen zur makroskopischen Scherung beitragen, schlägt sich somit auch hier nieder.

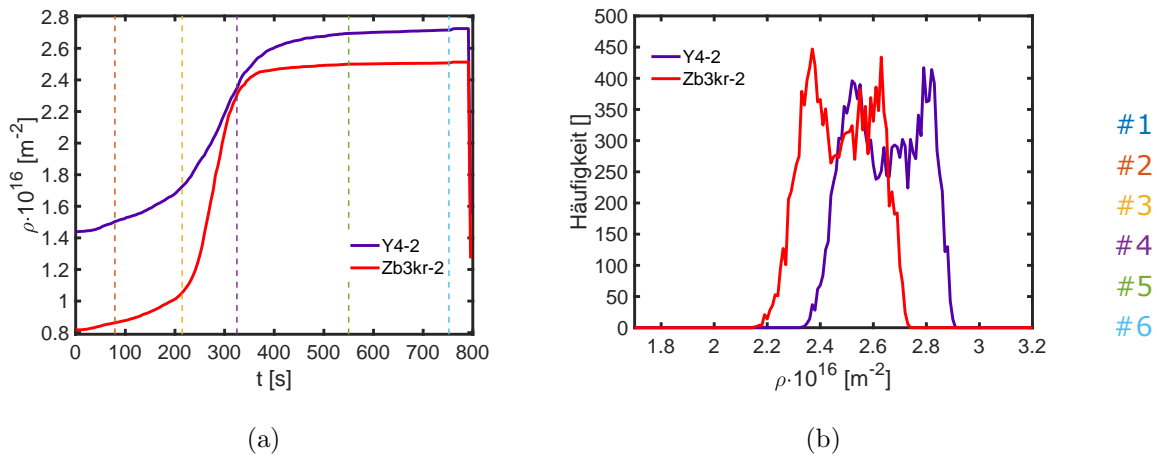


Abbildung 4.119: a) Entwicklung der über alle Burgers-Vektororientierungen gemittelten Versetzungsdichten $\langle \rho \rangle_{\Omega}$ mit der Zeit. b) Histogramme der Versetzungsdichten zum Zeitpunkt #5 über alle Burgers-Vektororientierungen Ω .

Der Unterschied zwischen den höchsten und niedrigsten Versetzungsdichten ist außerdem bei der relaxierten Probe etwas geringer als bei Y4-2, was auch aus dem Histogramm der Versetzungsdichtenverteilung in Abb. 4.119b hervorgeht und vermutlich eine Konsequenz aus der schmäleren Orientierungsverteilung der drehenden Körner, sowie einer höheren Versetzungsaktivität ist. Umgekehrt betrachtet könnte man bei Y4-2 auch von einer effektiveren Speicherung von Versetzungen in Körnern sprechen, die dann aber nicht mehr für die weitere Verformung des Steges zur Verfügung stehen.

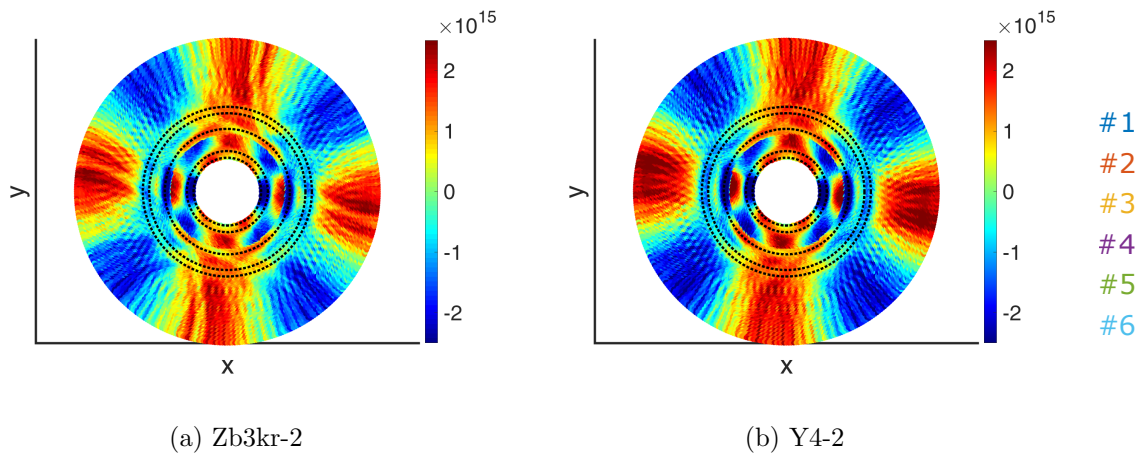


Abbildung 4.120: Stereographische Projektionen der Abweichungen der Versetzungsdichten mit unterschiedlichen Burgers-Vektororientierungen Ω von der mittleren Versetzungsdichte $\Delta \rho_{\Omega}$ zum Zeitpunkt #5 für Zb3kr-2 (a) und Y4-2 (b).

Als Zusammenfassung lässt sich damit für die relaxierten Proben festhalten, dass die Relaxation im Wesentlichen zu einer Erhöhung der Festigkeit der Korngrenzen führt, insbesondere unter Zugbelastung. Dieser Befund legt nahe, dass die Bindungskräfte zwischen den Atomen in den Korngrenzen gegenüber positiven (Volumen-)Dehnungen im Vergleich zum wie-hergestellten Zustand zugenommen haben. Außerdem führt der Abbau von Exzessvolumen bei den relaxierten Proben erwartungsgemäß zu einer Verminderung des anfänglichen Relaxationsprozesses in der Verformung, der bei den wie-hergestellten Proben den Bereich bis #2 maßgeblich beeinflusst hat.

Die höhere Festigkeit der Korngrenzen in den relaxierten Proben erzwingt einen allgemeinen Anstieg der Scherspannungen, wodurch der Anteil von Versetzungsprozessen im Vergleich zum wie-hergestellten Zustand zunimmt. Die hohen Scherspannungen führen zu einer Absenkung der thermischen Aktivierungs-Gibbs-Energie der Versetzungsbewegung (bzw. Nukleation), wodurch die Dehnrates des Dehnungsbeitrages durch Versetzungsgleiten zunimmt. Die beobachtete höhere Dehnrates bei den relaxierten Proben lässt sich zumindest teilweise durch diesen Effekt erklären.

Prinzipiell sollten die Dehnrates aller Prozesse zunehmen, deren Scherwiderstand, und damit Aktivierungsbarriere, durch die Relaxation nicht in gleichem Maße erhöht wurde, wie für die Prozesse in den Korngrenzen (z.B. Schertransformationen, Korngrenzengleiten). Dazu gehört z.B. SGKW/Coupling, bei dem die Aktivierungsbarriere weitgehend unabhängig von der Relaxation zu sein scheint, da in der wie-hergestellten und der relaxierten Probe etwa in gleichem Maß Kornwachstum stattgefunden hat; bei der relaxierten Probe allerdings in geringfügig kürzerer Zeit.

Das Modell der Verfestigung der Korngrenzen aufgrund der Bildung von Disklinationsdipolen [114, 115] liefert auch hier wieder eine zu den Beobachtungen passende Interpretationsgrundlage. In den relaxierten Proben sind Relaxationsprozesse durch das geringere Exzessvolumen und die höheren Bindungskräfte zwischen den Atomen schwieriger zu aktivieren, weswegen auch die Relaxation der Disklinationsdipole nur schwieriger/langsamer ablaufen kann. Der höhere Gehalt an Disklinationsdipolen stellt dann eine mögliche Ursache der gesteigerten Verfestigung der Korngrenzen dar. Außerdem könnte das die Ursache für die wesentlich stärker ausgeprägte Spannungsrelaxation im Haltesegment bei den relaxierten Proben sein. In diesem Fall liefert die Richtungsabhängigkeit der Spannungsrelaxation vom Belastungszustand einen Hinweis auf eine ähnliche Richtungs-/Spannungsabhängigkeit der Disklinationsdipolbildung.

Durch diese Ergebnisse drängt sich eine Betrachtung der dehnratesabhängigen Verformung von relaxierten Proben geradezu auf, denn dadurch wird direkt der Umfang möglicher Relaxationsprozesse in den Korngrenzen beeinflusst, wodurch sich entsprechende Änderungen im Verformungsverhalten einstellen sollten. Zum Abschluss werden daher die relaxierten Proben Zb3kr-1 (Nenndehnrates $1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) und H1r-2 (Nenndehnrates $1 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$) mit Zb3kr-2

(Nenndehnrate $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) verglichen. Die Probe Zb3kr-2 dient in dieser Betrachtung als neue Referenzprobe für den relaxierten Zustand. Als Ordnungsparameter dient, aufgrund der verschiedenen Dehnraten, wieder die makroskopische Dehnung in y-Richtung.

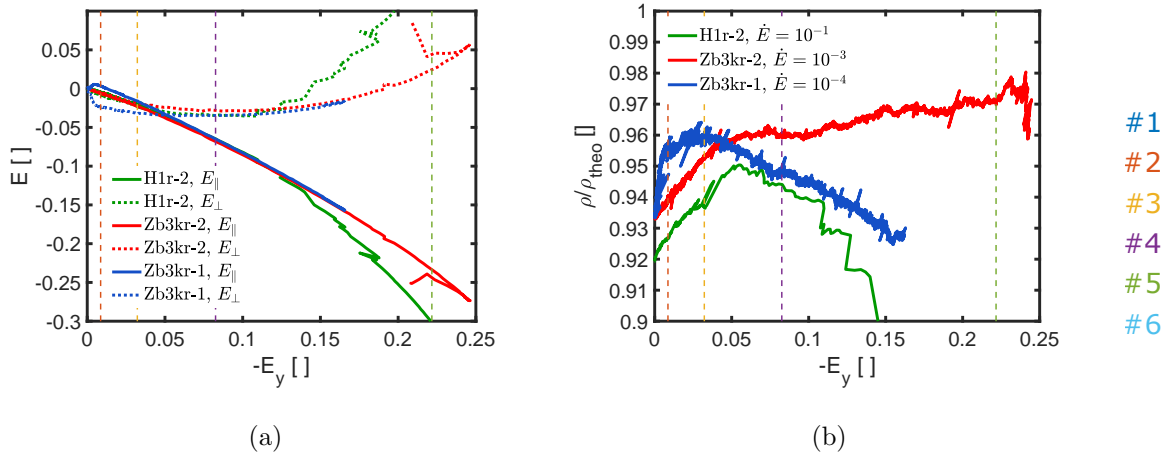


Abbildung 4.121: a) Darstellung der Dehnung in der x-y-Ebene in Form der Dehnung entlang des Steges E_{\parallel} und senkrecht zum Steg E_{\perp} . Die Normaldehnungskomponente in Stegichtung ist stets null, sodass hier auf ihre Wiedergabe verzichtet wird. b) Zeitliche Entwicklung der relativen Dichten im Stegbereich. Die theoretische Dichte ρ_{theo} bezieht sich auf den defektfreien Kristall gleicher chemischer Zusammensetzung.

Die Dehnung in der x-y-Ebene ist in Bezug auf den Steg in Abb. 4.121a durch E_{\perp} (Dehnung senkrecht zum Steg) und E_{\parallel} (Scherung entlang des Steges) dargestellt. Die Ergebnisse erinnern hier an die der wie-hergestellten Proben (siehe S. 328), indem die beiden schnelleren Verformungen beinahe das gleiche Dehnungsverhalten aufweisen, wohingegen die langsamere Verformung (Zb3kr-1) durch eine anfängliche (bis #2) starke Kompression des Steges gekennzeichnet ist. Danach entwickelt sich die Dehnung dieser Probe ebenfalls ähnlich zu den übrigen. Allerdings kommt es bei der schnellsten Verformung (H1r-1) ab einer Dehnung von $E_y \approx -0.11$ zur Rissbildung im Steg, in deren Folge die Dehnungswerte stärker ansteigen. Die Probenhälften reißen aber, im Unterschied zu den 60° -Proben (siehe S1-1, S. 340ff), während der gesamten Verformung nicht voneinander ab. Die Rissbildung wird weiter unten detaillierter betrachtet.

Zunächst wird die Entwicklung des Stegvolumens mit der Dehnung in Form der relativen Dichten in Abb. 4.121b adressiert. Alle Proben weisen einen Dichteanstieg am Anfang der Verformung (bis #3) auf, der bei der langsamen Verformung (Zb3kr-1) wegen der anfänglich stärkeren Kompression des Steges schneller als bei den übrigen Proben erfolgt. Bei den langsamen Dehnraten sind also offensichtlich noch Relaxationsprozesse möglich, die bei höheren Dehnraten in den relaxierten Proben bereits unterdrückt sind. Ab #3 sinkt die Dichte bei

Zb3kr-1 bis zum Ende der Verformung kontinuierlich, was den Schluss nahelegt, dass bei langsamen Verformungsraten auch in den relaxierten Proben noch Relaxationsprozesse und Volumenzunahmen in den Grenzen ablaufen können, ähnlich wie in den wie-hergestellten Proben.

Bei den schnelleren Verformungen steigt die Dichte dagegen weiter an. Bei H1r-1 setzt ab $E_y \approx -0.06$ (zwischen #3 und #4) eine Dichteabnahme ein, die als frühe Signatur der Rissbildung im Steg bei $E_y \approx -0.11$ interpretiert werden kann. Nach der Rissbildung nimmt die Dichte im Steg schnell und stark ab, da dem Stegvolumen hier auch das Volumen der Risse zugerechnet wird. Die Dichteabnahme vor der makroskopischen Rissbildung geht also vermutlich auf vorher entstandene, lokal beschränkte Mikrorisse im Material zurück.

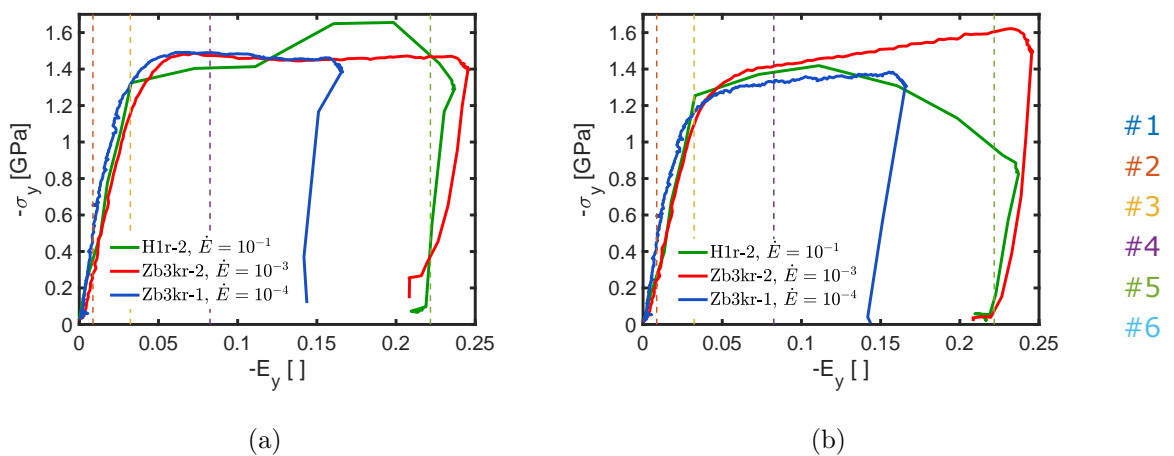


Abbildung 4.122: Spannungs-Dehnungs-Kurve in Form der Spannungen und Dehnungen in y-Richtung. Abbildungsteil a) bezieht sich auf die Spannungen in den Körnern, b) bezieht sich auf die mittleren Spannungen im Gesamtmaterial.

Trotz dieser Unterschiede und der stark voneinander abweichenden Dehnraten ergeben sich für die drei Verformungen erstaunlich ähnliche Spannungs-Dehnungs-Kurven aus den Spannungen und Dehnungen in y-Richtung (siehe Abb. 4.122), und zwar sowohl für die Körner, als auch für das Gesamtmaterial. Die größte Auffälligkeit ergibt sich für H1r-2 dort, wo ab der Rissbildung die Spannungen in den Körnern zunehmen, wohingegen die Spannungen im Gesamtmaterial kontinuierlich abnehmen. Da im Gesamtmaterial auch die Risse enthalten sind, ist diese Diskrepanz erwartbar – Risse können schließlich keine Last aufnehmen.

Eine etwas aufschlussreichere Darstellung liefert auch hier wieder die Zerlegung der Spannung in hydrostatischen Druck (σ_{iso}) und die maximale Scherspannung in der x-y-Ebene (σ_{scher})¹⁴. Diese Zerlegung ist in Abb. 4.123 dargestellt und offenbart für die hydrostatische

¹⁴Das entspricht bei den hier betrachteten 45°-Proben der globalen maximalen Scherspannung in den Proben.

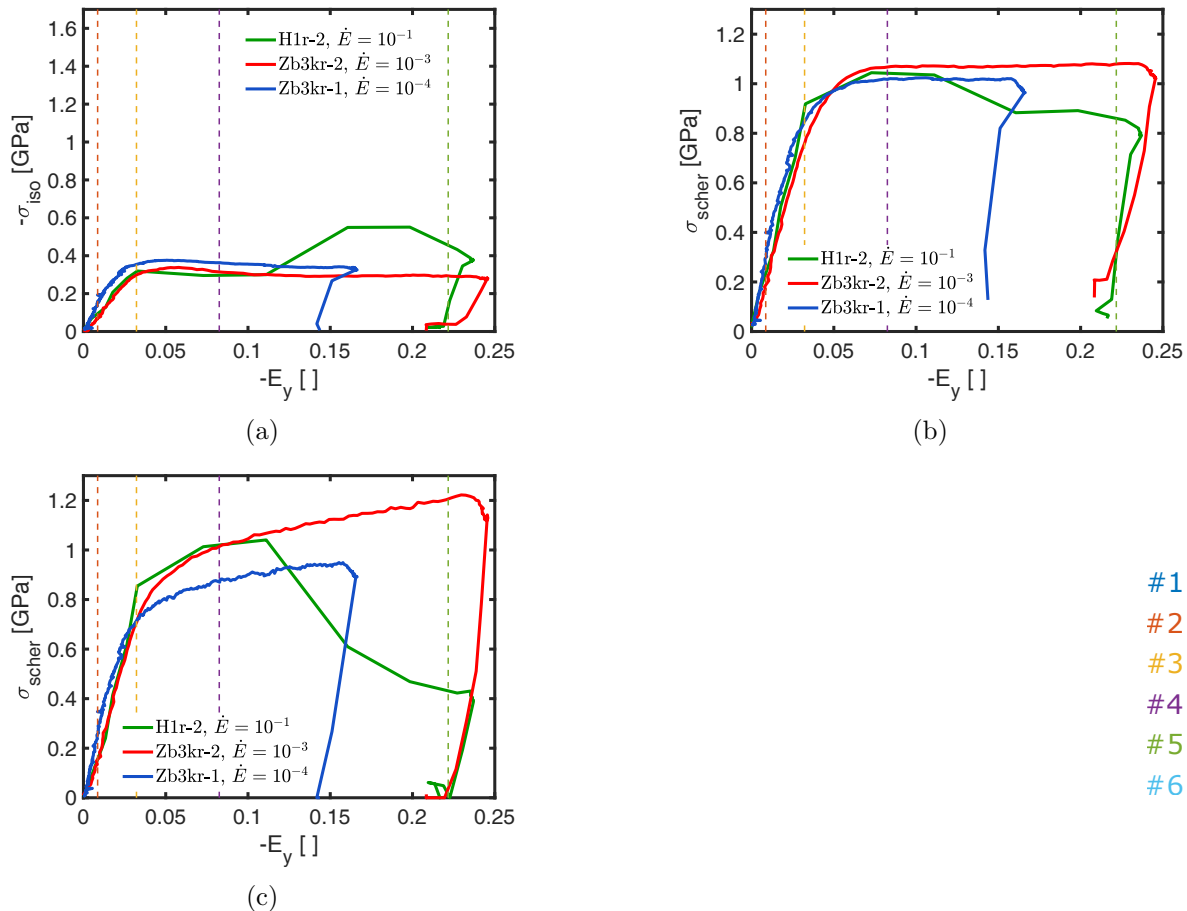
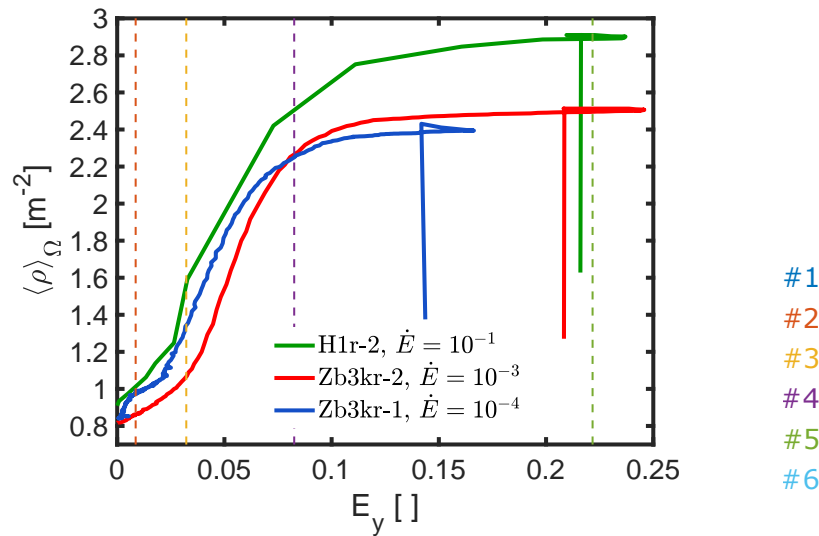


Abbildung 4.123: a) Hydrostatischer Druck in Abhängigkeit von der Dehnung in y-Richtung. b) Maximale Scherspannung in den Körnern als Funktion der Dehnung in y-Richtung. c) Wie b), aber für das Gesamtmaterial.

Spannung und die maximale Scherspannung in den Körnern (siehe Abb. 4.123a und Abb. 4.123b) keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Dehnraten, solange die Proben intakt sind. Sobald sich bei H1r-2 die Risse im Steg bilden, steigt der hydrostatische Druck sprunghaft an und die Scherspannung sinkt ab.

Erst im Gesamtmaterial tritt der Unterschied bei den Scherspannungen zwischen der langsamsten und den schnellen Verformungen zu Tage. Hier ist die Scherspannung von Zb3kr-1 deutlich geringer als bei den anderen. Das zeigt, dass bei der langsamen Verformung Relaxations- und/oder Scherprozesse ein Absenkung des Scherwiderstand in den Korngrenzen verursachen.

Die Ergebnisse bis hierhin zeigen, dass bei niedrigen Dehnraten durchaus noch Relaxationsprozesse in den Korngrenzen relaxierter Proben stattfinden können. Diese Relaxationsprozesse werden mit zunehmender Dehnrates offenbar immer stärker unterdrückt und führen so zu einer Zunahme bei den Scherspannungen im Gesamtmaterial. Die Tatsache, dass es hierbei



(a)

Abbildung 4.124: Entwicklung der über alle Burgers-Vektororientierungen gemittelten Versetzungsdichten $\langle \rho \rangle_{\Omega}$ mit der Zeit.

keine signifikanten Unterschiede zwischen Dehnraten von 10^{-1} s^{-1} und 10^{-3} s^{-1} gibt zeigt, dass die intrakristalline Versetzungsaktivität praktisch als Überdruckventil für Scherspannungen wirkt und diese in den Kristalliten auf ca. 1 GPa begrenzt. Im Grunde trifft dieser Befund bereits bei den wie-hergestellten Proben bei entsprechender Belastung und Dehnrates zu.

Die Entwicklung der mittleren Versetzungsdichte $\langle \rho \rangle_{\Omega}$ der relaxierten Proben unterstützt diese These, indem bei H1r-2 der Anstieg der Versetzungsdichte deutlich größer ist, als bei den langsameren Verformungen (siehe Abb. 4.124). Dieser stärkere Anstieg ist bei höheren Dehnraten notwendig, um über die Versetzungsaktivität in einem kürzeren Zeitraum mehr Spannungen aufgrund des höheren Scherwiderstandes in den Grenzen zu dissipieren, als bei der langsameren Verformung (z.B. Zb3kr-2). In letzterem Fall kann ein Teil dieser Arbeit durch Scherprozesse und Relaxation in den Korngrenzen übernommen werden.

Die Rissbildung im Steg bei H1r-2 ergänzt dieses Bild noch um einem weiteren Aspekt. In Abb. 4.125 sind die Risse im Steg nach der Rissbildung dargestellt, die sich in ihrer Ausrichtung deutlich von den zuvor beobachteten unterscheiden (vgl. Abb. 4.76, S. 324 oder Abb. 4.90, S. 342 oder Abb. 4.105, S. 359). Ein Vergleich der Rissorientierung mit dem Spannungszustand zeigt hier (siehe Abb. 4.125), dass bei der Rissbildung gleichzeitig zwei Bedingungen erfüllt wurden. Zum einen ist der Riss entlang einer Ebene hoher Scherspannung entstanden, es handelt sich also um einen Typ II Gleitriß. Bei allen zuvor beobachteten Rissen handelte es sich um Typ I Spaltrisse. Zum anderen fällt auf, dass der Riss nicht senkrecht zur größten Scherspannung entsteht, sondern erst in der Richtung, in der die Normalspannung

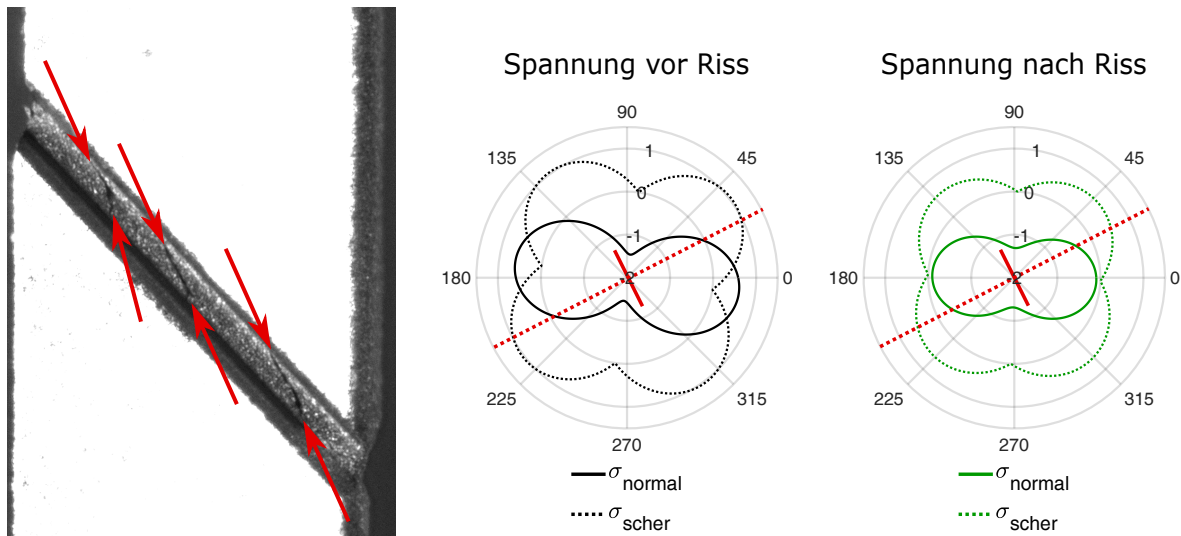


Abbildung 4.125: Frontansicht von H1r-2 bei $E_y \approx -0.13$. Die Anfangs- und Endpunkte der Risse im Steg sind durch rote Pfeile gekennzeichnet. Rechts daneben sind die Normalspannungen (durchgezogene Linien) und die Beträge der Scherspannungen (gestrichelte Linien) vor und nach der Rissbildung dargestellt. Die Rissorientierung ist als durchgezogene rote Linie in der Mitte der Polardiagramme eingetragen und die dazu normalen Richtungen als gestrichelte rote Linie. Spannungsangaben erfolgen in GPa.

auf den Riss null wird. Die makroskopische Rissausbreitung ist also offenbar nur möglich, solange keine negative Druckspannung auf die Rissfläche wirkt.

Der Spannungszustand nach der Rissentstehung zeichnet sich dadurch aus, dass in der x-y-Ebene allseitig negative Druckspannungen vorliegen. Vermutlich ist das die Ursache, dass sich die Risse nicht unkontrolliert weiter ausbreiten und dadurch die Probenhälften, trotz Rissen, noch nicht voneinander abreißen. Diese Rissentstehung bei schnellen Verformungen von relaxierten 45° -Proben ist keine Ausnahme, sondern ist in drei von vier untersuchten Fällen aufgetreten. Sie liefert einen Hinweis darauf, dass Relaxationsprozesse bzw. Scherprozesse in den Korngrenzen entscheidend für die Unterdrückung von Rissen in Folge von Versetzungsaktivität und/oder der Bildung von Disklinationsdipolen sind. Dabei hängt die Aktivierbarkeit dieser Korngrenzenprozesse sowohl von der Dehnrates, als auch vom Zustand der Korngrenzen ab. Dieser Rissbildungsprozess unterscheidet sich damit deutlich von der zuvor beobachteten Bildung von Spaltrissen, welche im Wesentlichen durch starke Zugspannungen bei 60° -Proben hervorgerufen wurden, und sowohl bei relaxierten, als auch bei wie-hergestellten Proben beobachtet werden können.

4.6 Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse

In den vorherigen Kapiteln wurde das Verformungsverhalten nanokristalliner $Pd_{90}Au_{10}$ SCS mit verschiedenen Stegwinkeln für verschiedene Dehnraten sowohl für wie-hergestellte als auch für relaxierte Proben beschrieben. Dazu wurden die Daten aus der Kraftmessung und der optischen Verschiebungsmessung zusammen mit den Ergebnissen aus der Analyse der Röntgendaten mittels WPPM-Anpassung zusammengetragen, zueinander in Beziehung gesetzt und interpretiert. Die makroskopischen Daten liefern eine direkte Beschreibung der Dehnungen des Gesamtmaterials, wohingegen die Röntgendaten primär eine Beschreibung des Spannungs- und Dehnungszustands der kristallinen Phase liefern, sowie der darin enthaltenen Defektdichten. Die Diskrepanz beider Datensätze in Bezug auf die Kraft in y -Richtung lieferte die Grundlage für die Abschätzung der Scherspannungen in den Korngrenzen.

Als Ergebnis dieser Untersuchung konnten Versetzungsaktivität in den Körnern, spannungsgetriebenes Kornwachstum (SGKW) bzw. Coupling und Kornrotation als aktive Mechanismen während der Verformung nachgewiesen und detailliert beschrieben werden. Darüber hinaus weisen die Ergebnisse auf eine komplexe gegenseitige Abhängigkeit zwischen den genannten Prozessen hin, die zusätzlich von Dehnraten, Belastungszustand, Probenzustand und Verformungshistorie beeinflusst wird. Außerdem konnte gezeigt werden, dass in allen Fällen zusätzliche Beiträge von Korngrenzenprozessen zur Scher- und Volumendehnung notwendig sind. Da der Informationsgehalt der Röntgendaten in Bezug auf die Korngrenzen wesentlich geringer ist als in Bezug auf die Kristallite, ist eine exakte Aufschlüsselung der aktiven Korngrenzenprozesse im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Es lassen sich jedoch Aussagen über notwendige Eigenschaften der effektiven Korngrenzenprozesse ableiten.

Die Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass generell zwischen zwei effektiven Plastizitätsmechanismen in den Korngrenzen unterschieden werden kann. Bei dem einen handelt es sich um einen Relaxationsprozess, der freies Volumen in den Korngrenzen abbaut und so eine Kompression des Steges erzeugt. Dieser Prozess läuft bei wie-hergestellten Proben bereits bei geringen Spannungen ab, verbraucht dabei aber das im Material vorhandene, freie Exzessvolumen. Dadurch werden die zur Aktivierung dieses Prozesses zu überwindenden Aktivierungsbarrieren immer höher, sodass andauernde Beiträge zur Dehnung bei fester Dehnraten immer höhere Spannungen/Temperaturen benötigen. Ähnliches lässt sich auch bei der rein thermischen Relaxation beobachten [8, 32]. Wie bei allen thermisch aktivierten Prozessen, weist auch dieser eine Dehnratenabhängigkeit auf, wobei diese außerdem vom zuvor geleisteten Dehnungsbeitrag dieses Prozesses abhängt; Hinweise darauf lassen sich bereits in [8, 32] finden.

Bei dem anderen effektiven Plastizitätsmechanismus in den Korngrenzen handelt es sich um einen Scherprozess oder eine Überlagerung mehrerer Scherprozesse. Kandidaten für die verantwortlichen Mechanismen sind Schertransformationen, Korngrenzengleiten oder Diffusionsprozesse. Eine Diskriminierung dieser Prozesse ist bei der aktuellen Datenlage leider nicht

abschließend möglich. Es erscheint aber zwingend notwendig, dass während dieser Scherprozesse in den Grenzen im transienten Zustand eine Volumendehnung oder eine Dehnung normal zur Scherebene erzeugt wird. Die Funktion davon kann offenbar teilweise durch das bereits vorhandene Exzessvolumen übernommen werden, weshalb der Scherwiderstand im Zuge des Volumenabbaus während der Verformung ansteigt. Alternativ führt auch die thermische Relaxation zu einem deutlichen Anstieg des Scherwiderstandes in den Korngrenzen.

Vor diesem Hintergrund folgt die Abhängigkeit der Verformung vom Spannungszustand zwanglos: Bei negativem hydrostatischem Druck oder bei negativen Normalspannungen auf den Ebenen, an denen Scherspannungen angreifen, müssen die notwendigen Volumendehnungen bzw. Normaldehnungen bei den Scherprozessen in den Grenzen gegen die äußere Last stattfinden. Dadurch steigt die Energiezunahme im transienten Zustand, was im Sinne der thermischen Aktivierung (siehe S. 115) gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Aktivierungsbarriere ist. Bei gleicher Dehnrate ist daher eine höhere angelegte Spannung zur Aufrechterhaltung der Verformung notwendig, d.h. der Scherwiderstand der Grenzen steigt an. Für Diffusionsprozesse und Schertransformationen ist genau dieses Verhalten bereits in anderen Zusammenhängen bekannt [30], sodass beide Prozesse grundsätzlich als aktive Plastizitätsmechanismen in Korngrenzen in Frage kommen. Da Korngrenzengleiten ein Zusammenwirken von Diffusion (oder Korngrenzenversetzungsbewegung) und entsprechenden Akkommodationsmechanismen beschreibt, ist auch dieser Prozess entlang entsprechend günstig orientierter Korngrenzen möglich.

Die Abhängigkeit zwischen Dehnrate und Scherspannung folgt ebenfalls direkt aus der thermodynamischen Beschreibung, denn um höhere Dehnraten bei gleicher Temperatur zu erreichen, sind höhere Scherspannungen in den Korngrenzen erforderlich. Durch die Abhängigkeit der Aktivierungsbarriere vom Spannungszustand hängt auch die Dehnratenabhängigkeit des Verformungsprozesses vom Spannungszustand ab.

Allerdings liefert die ausschließliche Betrachtung des Verhaltens der Korngrenzen in Bezug auf Spannungszustand und Dehnrate keine sinnvolle Beschreibung des Materialverhaltens, da das Auftreten von Plastizitätsmechanismen und ihr Zusammenspiel aus dem Wettbewerb verschiedener Mechanismen um den geringsten Scherwiderstand entlang der Richtungen hoher Scherspannung hervorgeht¹⁵. Zu diesen Mechanismen zählen neben den Scherprozessen in den Korngrenzen u.a. auch Coupling oder die intrakristalline Versetzungsaktivität. Diese Prozesse laufen zwar bei nanokristallinen Materialien erst bei hohen Spannungen ab, zeigen jedoch keine (gleich-)starke Abhängigkeit von Spannungszustand oder Dehnrate. Dadurch ist die Zusammensetzung der Plastizitätsmechanismen ein dynamischer und richtungsabhängiger Prozess, bei dem sich die aktuelle Zusammensetzung der Mechanismen im Verlauf der Verformung mehrfach drastisch ändern kann und so eine Abfolge sehr verschiedener, effektiver

¹⁵Gleiches gilt ergänzend dazu für den geringsten Widerstand gegenüber Normaldehnung/Volumendehnung unter den gegebenen Spannungszuständen.

Plastizitätsmechanismen in verschiedenen Richtungen erzeugt. Die Gestalt der Spannungs-Dehnungs-Kurven wird wesentlich dadurch bestimmt, wobei die Beiträge der Elastizität dabei im gesamten Dehnungsbereich nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Ein Beispiel für diese Änderung der Zusammensetzung und das Zusammenspiel verschiedener Mechanismen zeigt sich bei der Variation der Dehnraten für wie-hergestellte Proben. Die hohe Dehnratenabhängigkeit der Korngrenzenprozesse führt zu einer Zunahme der Scherspannungen bei schnellen Verformungen. Da der Scherwiderstand der Versetzungsprozesse weniger stark von der Dehnraten abhängt, übernehmen diese einen größeren Teil der von außen erzwungenen Dehnung und dissipieren so die hohen Spannungen in den Korngrenzen, die dadurch weniger zur Gesamtdehnung beitragen müssen/können. Aus ähnlichen Gründen zeigt sich auch bei den relaxierten Proben ein größerer Beitrag durch Versetzungsgleiten, wobei hier der höhere Scherwiderstand der Korngrenzen durch die Relaxation verursacht wurde. Ein Beispiel für die Richtungsabhängigkeit ist die Fokussierung der Versetzungsaktivität auf die Bereiche, in denen negative Normalspannungen auf die Scherebenen wirken. Dort wo diese nicht vorliegen oder sogar positive Normalspannungen wirken, übernehmen offenbar die unter diesen Bedingungen viel einfacher zu aktivierenden Korngrenzenprozesse die Scherdehnung – die Versetzungsaktivität ist dagegen viel geringer.

Allerdings führt nicht jede Behinderung der Plastizitätsprozesse in den Korngrenzen automatisch zu einer dauerhaften Zunahme der Versetzungsaktivität. Einerseits zeigte sich anhand schneller Verformungen, dass auch Versetzungsgleiten Akkommodationsprozesse in den Korngrenzen benötigt. In diesen Fällen sind die Relaxations- und Scherprozesse in den Korngrenzen stark behindert, was bei relativ geringen Dehnungen schon zur Ausbildung von Gleitbrüchen im Stegbereich führte. Andererseits wirken sich unterschiedliche Spannungs- und Dehnungszustände auch direkt auf die Versetzungsaktivität aus, etwa indem die Orientierung von maximaler Scherdehnung und der Hauptscherrichtung bei verschiedenen Stegwinkeln unterschiedlich stark voneinander abweichen.

Des Weiteren führen bereits relativ geringe Zugspannungen zu einer Zunahme des Volumens der Korngrenzen, was schlussendlich zum Aufreißen derselben und damit zum Bruch führt. Die Ergebnisse der relaxierten Proben legen nahe, dass die dafür benötigten Zugspannungen bei relaxierten Proben zunehmen. Daher liegt der Umkehrschluss nahe, dass beim Auseinanderziehen der Korngrenze mit fortschreitender Normaldehnung eine abnehmende Normalspannung notwendig sein sollte. Allerdings begünstigt diese Rückwärtsrelaxation auch wieder Scherprozesse in den Korngrenzen, wodurch die Bildung von Gleitrissen unterbunden werden könnte.

Bei der Interpretation dieser Vorgänge bewährte sich das Modell aus [114, 115], in dem die Verfestigung der Korngrenzen durch die Bildung von Disklinationsdipolen bei Scherverformung in der Nähe von Tripellinien beschrieben wird. Darin wird insbesondere darauf hingewiesen, dass Spannungsrelaxation in den Korngrenzen essenziell für die Verhinderung von

Rissen an diesen Disklinationdipolen ist. Auch alle übrigen Implikationen dieses Modells fügen sich nahtlos in die restliche Beschreibung und die experimentellen Beobachtungen ein. Um Vorhersagen zum Materialverhalten auf Grundlage eines thermodynamischen Modells zu treffen, ist zunächst die Ableitung thermischer Aktivierungsparameter aus den experimentellen Daten notwendig. Das gestaltet sich mit den üblichen Methoden schwierig, da dadurch i.d.R. nur effektive Aktivierungsparameter bestimmt werden. Allerdings ändert sich der effektive Plastizitätsmechanismus während der Verformung ständig und unregelmäßig, sodass kein Satz von effektiven Aktivierungsparametern existiert, der die gesamte Verformung beschreiben kann. Daher wäre eine stückweise Bestimmung dieser effektiven Parameter in den Zeit- und Dehnungsbereichen notwendig, in denen eine annähernd gleichbleibende Zusammensetzung von Mechanismen vorliegt; also der gleiche effektive Mechanismus. Damit hätte man aber keine fundamentalen Parameter bestimmt, sondern nur die Abfolge effektiver Parameter genau dieser einen Verformung. Der vermutlich sinnvollere Ansatz wäre eine Anpassung des Vorgehens aus [32, 275], wo die thermische Relaxation mit Hilfe eines Modells aus einer Überlagerung mehrerer Relaxationsprozesse bestimmt wurde. Dabei wurde die Anpassung des Modells an die Messdaten gleichzeitig über mehrere, unterschiedliche Messungen durchgeführt um daraus die zu Grunde liegenden, elementaren Aktivierungsparameter der konstituierenden Einzelprozesse zu extrahieren. Grundsätzlich ist eine entsprechende Anpassung auf den Verformungsprozess möglich, das Modell wäre aber um einiges komplexer.

Vorhersagen zum Verformungsverhalten zu treffen ist daher eine anspruchsvolle Herausforderung, die zwangsweise ein komplexes Modell erfordert, welches alle hier dargelegten Aspekte und ihr Zusammenwirken quantitativ abbilden kann. Die vergleichsweise einfachen FEM-Modelle aus vorherigen Arbeiten sind dafür ungeeignet und die Anpassung komplexerer Modelle wie z.B. dem Drucker-Prager-Materialgesetz, hat sich als ausgesprochen schwierig herausgestellt. Mit den Ergebnissen aus dieser Analyse ergeben sich für mögliche kontinuumsmechanische Materialgesetze die Anforderungen, dass diese Zug-Druck-Asymmetrie und Dehnratenabhängigkeit enthalten müssen, sowie durch ein anisotropes und vom Belastungszustand abhängiges Verfestigungs- und Entfestigungsmodell ergänzt werden. Ein erfolgversprechender Ansatz könnte z.B. in der Anpassung des Pitman-Schaeffer-Gray-Stiles-Kriterium [161, 162] liegen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die systematische Untersuchung des Verformungsverhaltens von nanokristallinem Pd₉₀Au₁₀. Dabei war insbesondere der Einfluss verschiedener Spannungszustände und Dehnraten, sowie der Einfluss der thermischen Relaxation auf die Verformungsmechanismen von Interesse. Dazu wurden an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) über 70 Verformungsexperimente mit in-situ Röntgenbeugung durchgeführt und die daraus gewonnenen Daten im Anschluss detailliert analysiert.

Ein Teil dieser Arbeit bestand in der Konzeption und der Umsetzung dieser Experimente. Diese basieren auf vorangegangenen Arbeiten [25, 30, 186], sodass auch hier die bewährten Shear Compression Specimens (SCS) in einer Kammrath & Weiss Prüfmaschine verformt wurden, während ein Röntgenstrahl an dem sich stark verformenden Stegbereich der Proben gestreut wurde. Das Streubild nahm ein hinter der Probe aufgestellter 2d Detektor mit hoher zeitlicher und räumlicher Auflösung auf. Im Unterschied zu vorherigen Experimenten, wurde die Probenbewegung hier in drei Raumrichtungen mit zwei gekreuzten, hochauflösenden Kameras erfasst. Außerdem wurde die zeitliche Korrelation der verschiedenen Messdaten jederzeit durch eine zentrale, teilautomatisierte Experimentsteuerung garantiert, die zudem einen hohen Probendurchsatz ermöglichte.

Die Variation der Spannungszustände wurde durch unterschiedliche Stegwinkel der SCS erreicht, von denen jeweils die gleichen Mengen an wie-hergestellten und relaxierten Proben hergestellt und verformt wurden. Die Variation der Dehnraten erfolgte durch unterschiedliche Verformungsgeschwindigkeiten.

Die Daten aus diesen Experimenten bildeten die Grundlage für die anschließende Analyse des Verformungsverhaltens. Zuvor mussten jedoch sowohl die Daten zur makroskopischen Dehnung, als auch die Daten aus der Röntgenstreuung umfassend verarbeitet werden, um die darin enthaltenen Informationen in interpretierbarer Form zu extrahieren.

Aus den Kamerabildern wurden die Verschiebungsfelder auf der Front- und Seitenfläche der SCS mit Hilfe der Software *DaVis* (von *LaVision*) extrahiert. Anschließend bestimmten eigens dafür entwickelte Matlab-Programme aus diesen Verschiebungsfeldern die dreidimensionalen Verschiebungsgradienten im Stegbereich der SCS, woraus dreidimensionale Dehnungs- und Rotationsinformationen abgeleitet werden konnten.

Die Rohdaten aus dem Röntgendetektor wurden mit Hilfe eines Programms von Vadim Dyadkin (*Bubble*) [253] hinsichtlich Detektorfehler korrigiert und in Form von konventionellen Liniendiffraktogrammen exportiert, die das Resultat der Mittelung 2° -breiter Polarwinkelsegmente des Detektorbildes waren. Diese bildeten die Grundlage für die anschließende Anpassung der Daten mittels eines auf dieses Materialsystem angepassten, automatisierten Algorithmus auf Grundlage des Whole Powder Pattern Modeling (WPPM), welches ursprünglich von Paolo Scardi [33] entwickelt wurde. Dabei wird das Diffraktogramm aus theoretischen Modellen errechnet und die zu Grunde liegenden Parameter so lange variiert, bis eine optimale Übereinstimmung zwischen Modellrechnung und Messdaten hergestellt ist. Die Parameter, die zur größten Übereinstimmung führen, liefern dann die beste Beschreibung der korrespondierenden physikalischen Eigenschaften in der untersuchten Probe. Dadurch ist es möglich, und gleichzeitig zwingend notwendig, eine große Bandbreite an Parametern aus den Diffraktogrammen zu bestimmen, wie z.B. Korngrößenverteilung, Versetzungsdichte, Gitterdehnungen, Stapelfehler- und Zwillingsgrenzenwahrscheinlichkeit, Debye-Temperatur usw..

Zusammen liefern diese mikrostrukturellen Daten mit den makroskopischen Kraft- und Dehnungsdaten eine umfassende sowie durchgängig konsistente Beschreibung des Verformungsverhaltens nanokristalliner Pd₉₀Au₁₀ SCS. Darüber hinaus liefert die Analyse Informationen zu den aktiven Plastizitätsmechanismen und ihrem Zusammenspiel/ihrer Zusammensetzung im Verlauf der Verformung. Zusätzlich lassen sich verschiedene Modi des Materialversagens beobachten und mögliche Ursachen dafür aus den Daten ableiten. Eine kompakte Zusammenfassung der Ergebnisse und ihrer Interpretation ist in Kapitel 4.6 (S. 379ff) gegeben.

Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, dass die ausgewerteten Daten auch in Form von Visualisierungsprogrammen auf dem Datenträger beiliegen. Damit können auch solche Darstellungen der Daten in Augenschein genommen werden, die nicht in gedruckter Form vorliegen. Insbesondere können die Daten in Bewegung betrachtet werden, wodurch viele Zusammenhänge und Entwicklungen intuitiver erfassbar sind (siehe Anhang A.3, S. 394).

Es könnte der Eindruck entstehen, dass mit den Ergebnissen dieser Arbeit die Konstruktion einer Deformation-Mechanism-Map in Anlehnung an die von Ashby-Frost [169] oder von Langdon-Mohamed [181, 182] möglich sein sollte. Diese Deformation-Mechanism-Maps für konventionelle Materialien sind zweidimensionale Schnitte eines vierdimensionalen Parameterraumes (Scherspannung, Temperatur, Dehnrage und Korngröße), in denen der jeweils dominante Plastizitätsmechanismus eingezeichnet ist. Hypothetischen Deformation-Mechanism-Maps zu den hier untersuchten nanokristallinen Materialien müsste ein erweiterter Parameterraum zu Grunde liegen, da das Verformungsverhalten nicht nur vom Betrag der Scherspannung, sondern vom gesamten 3d Spannungszustand abhängt (+2 Dimensionen), sowie vom Relaxationszustand der Korngrenzen (+1 Dimension). Zudem kann sich das Verformungsverhalten mit zunehmender Dehnung verändern, sodass dieser Parameterraum auch diesen Aspekt enthalten müsste (mindestens +1 Dimension). Die Nützlichkeit und Aussagekraft von

zweidimensionalen Deformation-Mechanism-Maps ist aus diesen Gründen für nanokristalline Materialien zweifelhaft.

Zudem werden auch bei konventionellen Materialien die Deformation-Mechanism-Maps i.d.R. aus Modellen zum Materialverhalten und den Plastizitätsmechanismen abgeleitet und nicht direkt anhand von Messdaten bestimmt. Die Entwicklung von Modellen zum Verformungsverhalten nanokristalliner Materialien ist daher die grundlegendere und nutzbringendere Aufgabe, deren Ergebnis in Form von Deformation-Mechanism-Maps visualisiert werden könnte. Dessen ungeachtet würde bereits das Konzept eines dominanten Mechanismus aufgrund der starken Verflechtung und Überlagerung verschiedener Einzelmechanismen wahrscheinlich keine adäquate Beschreibung des Verformungsverhaltens mehr darstellen.

Bei der Analyse der Ergebnisse aus der WPPM-Anpassung sind drei Probleme zu Tage getreten, die in Zukunft unbedingt adressiert werden sollten. In zwei Fällen kam es zu unbeabsichtigten Wechselwirkungen verschiedener Modellbestandteile, welche die genaue Bestimmung der beteiligten Parameter erschwerte oder verhinderte. Zum einen war das die Wechselwirkung von Debye-Temperatur und der Texturanpassung der Intensität, zum anderen eine Wechselwirkung zwischen dem Modell zur heterogenen Verzerrung unter Last und dem Korngrößenmodell. Das letzte Problem trat beim Modell zur Bestimmung der Zwillingswahrscheinlichkeit auf, dessen Lösung vermutlich in der globalen Anpassung des gesamten Detektorbildes anstatt der einzelnen Liniendiffraktogramme besteht.

Wenn thermodynamische oder kontinuumsmechanische Modelle zum Materialverhalten zur Verfügung stünden, könnte man auch diese in die WPPM-Anpassung integrieren um nur solche Parametervariationen durchzuführen, die eine konsistente Beschreibung im Rahmen des Modells darstellen. Dadurch könnte die konsistente Anpassung der Daten schon während des Fits sichergestellt und eventuell sogar beschleunigt erfolgen. Notwendigerweise müssten dann weitere Messdaten wie z.B. die makroskopische Dehnung, Dehnrates oder die auf die Probe ausgeübte Kraft in einem erweiterten WPPM-Algorithmus mit berücksichtigt werden. Alternativ ist auch denkbar, dass die Parameter dieser Modelle durch eine oder mehrere WPPM-Anpassungen mit-optimiert werden und so über viele Experimente hinweg eine Verbesserung des thermodynamischen oder kontinuumsmechanischen Modells erreicht werden kann.

Auf experimenteller Seite wäre eine Erweiterung der Information aus der Röntgenstreuung von zwei Dimensionen auf drei Dimensionen durch die Verwendung von zwei zueinander verkippten Röntgenstrahlen und Detektoren wünschenswert. Erst dann wäre die komplette räumliche Erfassung von Gitterdehnungen frei von Annahmen möglich – bei den Gitterdefekten könnte man den Umfang der Annahmen zumindest reduzieren. Die Drehung einer rotationssymmetrischen Probengeometrie in einem einzelnen Röntgenstrahl könnte diese Anforderung ebenfalls erfüllen, allerdings müsste dann ein größerer Aufwand in die Vorrichtung zur Verformung fließen um nicht-rotationssymmetrische Spannungs- und Dehnungszustände

einzustellen. Wären diese nämlich ebenfalls rotationssymmetrisch, würde dadurch keine Zusatzinformation erzeugt werden.

Darüber hinaus existieren weiterhin noch eine ganze Reihe offener Fragestellungen zum Thema nanokristalliner Materialien, die z.T. mit ihren mechanischen Eigenschaften in Verbindung stehen. So kann z.B. in ehemals nanokristallinem $\text{Pd}_{90}\text{Au}_{10}$ nach thermisch aktiviertem Kornwachstum eine sehr hohe Härte festgestellt werden, obwohl die Korngrößen im Bereich konventioneller Materialien liegen [8]. Der Grund dafür ist bislang unbekannt. Darüber hinaus kommt es beim Kornwachstum dieser Materialien oft zu abnormalem Kornwachstum, wodurch fraktale Korngrenzen im Material erzeugt werden [276] – die genaue Ursache und alle Konsequenzen aus diesem interessanten Befund sind bereits Gegenstand aktueller Forschung.

A Anhang

A.1 Charakterisierungsdaten

Tabelle A.1: Goldgehalt c_{Au} in Atomprozent (at.%), gemessene Dichte ρ und theoretische Dichte ρ_{theo} des defektfreien Materials gleicher chemischer Zusammensetzung (jeweils in g/cm^3). Zusätzlich sind der Elastizitätsmodul (E) und der Schermodul (G) aus der Ultraschalllaufzeitmessung in GPa angegeben.

Bezeichner	relaxiert	c_{Au}	ρ	ρ_{theo}	E	G
A4r	ja	13(1)	12.422(4)	13.001	104(1)	37(1)
B3r	ja	16(1)	12.270(2)	13.225	99(2)	36(1)
C1r	ja	14(1)	12.370(4)	13.028	107(4)	40(2)
C2r	ja	13(1)	12.496(5)	12.971	116(6)	42(2)
D1r	ja	14(1)	12.346(3)	13.022	101(4)	36(1)
D2r	ja	12(2)	12.295(3)	12.866	105(3)	38(1)
E1r	ja	15(3)	12.300(4)	13.132	108(4)	39(1)
F1r	ja	16(1)	12.250(6)	13.278	101(2)	36(1)
F2r	ja	17(1)	12.218(2)	13.283	99(3)	36(1)
G1	nein	15(1)	11.89(2)	13.140	88(1)	33(1)
G2	nein	14(1)	12.13(1)	13.069	84(4)	31(2)
H1r	ja	13(1.5)	11.921(2)	12.956	98(3)	35(1)
H2	nein	15(3)	11.530(2)	13.153	84(3)	31(1)
J1	nein	12(1.2)	11.518(2)	12.923	84(4)	31(2)
J2	nein	11(1.1)	11.737(3)	12.784	97(3)	35(1)
K2	nein	13(1)	12.293(3)	12.983	103(2)	37(1)
M1	nein	13(1)	11.405(4)	13.002	83(4)	30(1)
M2	nein	12(1)	11.818(1)	12.896	91(2)	33(1)
M3	nein	11(1)	11.588(1)	12.802	91(2)	33(1)
N1	nein	13(1.2)	11.704(3)	12.970	86(2)	32(1)

Tabelle A.2: Fortsetzung von Tabelle A.1.

Bezeichner	relaxiert	c_{Au}	ρ	ρ_{theo}	E	G
N2r	ja	12(1)	12.122(1)	12.923	100(2)	36(1)
O1	nein	18(1)	11.877(4)	13.436	-	-
P1r	ja	16(3)	12.156(2)	13.227	98(4)	36(2)
Q2r	ja	13(2)	12.356(3)	13.014	109(3)	39(1)
R1	nein	15(4)	12.022(3)	13.164	91(3)	33(1)
S1	nein	15(1)	11.589(1)	13.149	83(1)	30(1)
U1	nein	15(2)	11.950(2)	13.131	91(2)	33(1)
V2	nein	14(1)	11.817(4)	13.014	91(3)	33(1)
V3r	ja	14(2)	12.071(4)	13.063	100(3)	36(1)
W2	nein	15(1)	12.043(3)	13.123	87(3)	32(1)
X1	nein	12(3)	11.860(2)	12.827	97(3)	35(1)
X2	nein	15(2)	12.120(4)	13.132	91(5)	33(2)
Y1	nein	15(1)	12.009(2)	13.336	94(2)	34(1)
Y2	nein	13(1)	11.781(3)	13.132	93(2)	34(1)
Y3	nein	12(1)	12.028(5)	13.063	94(2)	34(1)
Y4	nein	13(1)	11.879(4)	13.149	93(2)	34(1)
Z2r	ja	14(1)	12.180(3)	13.207	100(1)	36(1)
Za1kr	ja	13(2)	11.877(5)	12.991	97(1)	36(1)
Zb2kr	ja	15(1)	12.277(3)	13.158	109(1)	39(1)
Zb3kr	ja	15(2)	12.306(4)	13.178	105(1)	38(1)
Zb4kr	ja	14(3)	12.312(2)	13.057	104(1)	38(1)

Tabelle A.3: Geometrische Abmessungen (vgl. Abb. 4.1, S. 233).

Bezeichner	sw [°]	H [mm]	B [mm]	D [μm]	b [μm]	s [μm]
A4r-1	60	6.0	1.22	629	111	122
A4r-2	60	6.0	1.26	629	111	122
B3r-2	25	6.0	1.22	1038	149	130
C1r-1	60	6.0	1.21	712	125	106
C2r-1	45	6.0	1.27	721	122	107
C2r-2	45	6.0	1.22	721	122	107
D1r-1	45	6.0	1.26	735	120	110
D2r-2	45	6.0	1.26	1042	450	130
E1r-1	0	4.5	1.25	912	153	108
F1r-2	0	4.5	1.24	998	149	129
F2r-1	25	6.0	1.25	1027	142	135
F2r-2	25	6.0	1.23	1027	142	135
H1r-2	45	6.0	1.22	812	115	114
H1r-2	45	6.0	1.25	812	115	114
H2-1	60	6.0	1.21	695	123	107
H2-2	60	6.0	1.25	695	123	107
J1-1	0	4.5	1.24	947	149	131
J1-2	0	4.5	1.23	947	149	131
J2-2	45	6.0	1.21	713	118	112
K2-1	45	6.0	1.21	1049	151	132
M1-2	0	4.5	1.22	858	147	132
M2-1	60	6.0	1.26	1370	137	140
M2-2	60	6.0	0.91	1370	137	140
M3-1	45	6.0	1.21	1121	148	134
N1-2	45	6.0	1.25	1050	155	134
N2r-1	45	6.0	1.25	1436	148	132
N2r-2	45	6.0	1.23	1436	148	132
O1-2	25	6.0	1.22	811	119	112
P1r-1	0	4.5	1.24	1012	147	132
R1-1	0	4.5	1.24	862	149	131
R1-2	0	4.5	1.22	862	149	131
Q2r-1	45	6.0	1.26	1093	150	130
Q2r-2	45	6.0	1.21	1093	150	130
S1-1	60	6.0	1.25	1376	147	142
U1-1	0	4.5	1.23	939	149	131
U1-2	0	4.5	1.24	939	149	131
V2-1	45	6.0	1.21	751	119	110
V2-2	45	6.0	1.25	751	119	110

Tabelle A.4: Fortsetzung von Tabelle A.3.

Bezeichner	sw [°]	H [mm]	B [mm]	D [µm]	b [µm]	s [µm]
V3r-1	0	4.5	1.22	1018	150	129
V3r-2	0	4.5	1.24	1018	150	129
W2-1	60	6.0	1.26	675	122	108
X1-1	45	6.0	1.26	758	120	109
X1-2	45	6.0	1.22	758	120	109
X2-1	25	6.0	1.26	706	118	112
X2-2	25	6.0	1.22	706	118	112
Y1-1	45	6.0	1.21	983	149	131
Y1-2	45	6.0	1.25	983	149	131
Y2-2	0	4.5	1.23	875	150	130
Y3-1	45	6.0	1.25	1098	149	131
Y3-2	45	6.0	1.21	1098	149	131
Y4-1	45	6.0	1.25	1039	145	130
Y4-1	45	6.0	1.22	1039	145	130
Z2r-1	60	6.0	1.25	1020	140	143
Z2r-2	60	6.0	1.25	1020	140	143
Za1kr-1	45	6.0	1.26	760	113	118
Za1kr-2	45	6.0	1.22	760	113	118
Za2kr	45	6.0	1.25	1574	142	141
Zb2kr-2	25	6.0	1.25	962	150	130
Zb3kr-1	45	6.0	1.23	1029	149	130
Zb3kr-2	45	6.0	1.26	1029	149	130
Zb4kr-1	0	4.5	1.25	940	150	129
Zb4kr-2	0	4.5	1.22	940	150	129

Tabelle A.5: Parameter der Verformungsexperimente. Wenn die Proben Risse entwickeln, aber beide Probenhälften bis zum Ende der Verformung verbunden bleiben, wird das in der Spalte „Rissbildung“ mit (ja) markiert. Der Stegwinkel wird mit sw abgekürzt.

Bezeichner	relaxiert	sw [°]	Dehnrate [1/s]	Rissbildung
A4r-1	ja	60	$1 \cdot 10^{-1}$	ja
A4r-2	ja	60	$1 \cdot 10^{-3}$	ja
B3r-2	ja	25	$1 \cdot 10^{-3}$	nein
C1r-1	ja	60	$9 \cdot 10^{-2}$	ja
C2r-1	ja	45	$1 \cdot 10^{-1}$	nein
C2r-2	ja	45	$1 \cdot 10^{-2}$	nein
D1r-1	ja	45	$1 \cdot 10^{-2}$	nein
D2r-2	ja	45	$1 \cdot 10^{-2}$	nein
E1r-1	ja	0	$1.4 \cdot 10^{-5}$	nein
F1r-1	ja	0	$1 \cdot 10^{-1}$	(ja)
F1r-2	ja	0	$2 \cdot 10^{-4}$	nein
F2r-1	ja	25	$1 \cdot 10^{-4}$	nein
F2r-2	ja	25	$1 \cdot 10^{-3}$	nein
H1r-2	ja	45	$1 \cdot 10^{-2}$	(ja)
H1r-2	ja	45	$1 \cdot 10^{-1}$	(ja)
H2-1	nein	60	$1 \cdot 10^{-3}$	ja
H2-2	nein	60	$9.2 \cdot 10^{-2}$	ja
J1-1	nein	0	$1.6 \cdot 10^{-4}$	(ja)
J1-2	nein	0	$1 \cdot 10^{-2}$	(ja)
J2-2	nein	45	$1 \cdot 10^{-1}$	nein
K2-1	nein	45	$1.5 \cdot 10^{-5}$	nein
M1-2	nein	0	$1 \cdot 10^{-1}$	(ja)
M2-1	nein	60	$1 \cdot 10^{-3}$	(ja)
M2-2	nein	60	$7 \cdot 10^{-2}$	ja
M3-1	nein	25	$1 \cdot 10^{-2}$	nein
N1-1	nein	45	$1.2 \cdot 10^{-4}$	nein
N1-2	nein	45	$2 \cdot 10^{-4}$	(ja)
N2r-1	ja	45	$1 \cdot 10^{-3}$	(ja)
N2r-2	ja	45	$1 \cdot 10^{-1}$	(ja)
O1-2	nein	25	$1 \cdot 10^{-3}$	nein
P1r-1	ja	0	$1 \cdot 10^{-2}$	nein
R1-1	nein	0	$1 \cdot 10^{-1}$	nein
R1-2	nein	0	$1 \cdot 10^{-3}$	nein
Q2r-1	ja	45	$2 \cdot 10^{-5}$	nein
Q2r-2	ja	45	$1 \cdot 10^{-3}$	nein
S1-1	nein	60	$1 \cdot 10^{-3}$	ja
U1-1	nein	0	$1 \cdot 10^{-3}$	nein
U1-2	nein	0	$1 \cdot 10^{-2}$	ja
V2-1	nein	45	$1 \cdot 10^{-2}$	nein
V2-2	nein	45	$1 \cdot 10^{-1}$	nein

Tabelle A.6: Fortsetzung von Tabelle A.5.

Bezeichner	relaxiert	sw [°]	Dehnrate [1/s]	Rissbildung
V3r-1	ja	0	$1 \cdot 10^{-3}$	nein
V3r-2	ja	0	$1 \cdot 10^{-2}$	nein
W2-1	nein	60	$1.5 \cdot 10^{-5}$	ja
X1-1	nein	45	$1 \cdot 10^{-2}$	nein
X1-2	nein	45	$1 \cdot 10^{-3}$	nein
X2-1	nein	25	$1 \cdot 10^{-3}$	nein
X2-2	nein	25	$1 \cdot 10^{-1}$	nein
Y1-1	nein	45	$1.5 \cdot 10^{-4}$	nein
Y1-2	nein	45	$1 \cdot 10^{-1}$	nein
Y2-2	nein	0	$1 \cdot 10^{-4}$	nein
Y3-1	nein	45	$1 \cdot 10^{-3}$	nein
Y3-2	nein	45	$1 \cdot 10^{-3}$	nein
Y4-1	nein	45	$1 \cdot 10^{-3}$	nein
Y4-1	nein	45	$1 \cdot 10^{-3}$	nein
Z2r-1	ja	60	$1.2 \cdot 10^{-5}$	ja
Z2r-2	ja	60	$1 \cdot 10^{-3}$	ja
Za1kr-1	ja	45	$1 \cdot 10^{-1}$	ja
Za1kr-2	ja	45	$1 \cdot 10^{-3}$	ja
Za2kr-1	ja	45	$2 \cdot 10^{-4}$	nein
Zb2kr-2	ja	25	$1 \cdot 10^{-1}$	nein
Zb3kr-1	ja	45	$1 \cdot 10^{-4}$	nein
Zb3kr-2	ja	45	$1 \cdot 10^{-3}$	nein
Zb4kr-1	ja	0	$1 \cdot 10^{-3}$	nein
Zb4kr-2	ja	0	$1 \cdot 10^{-4}$	nein

A.2 Mittlere Elastizitätstensoren

Hier sind die mittleren Elastizitätstensoren für Palladium $\overset{\equiv}{\bar{C}}_{hkl} = \langle \overset{\equiv}{\bar{C}}(\chi_{hkl}) \rangle_{\chi_{hkl}}$ in Voigt-Notation angegeben, die über alle Rotationen $\chi \in [0^\circ, 360^\circ)$ um die hkl -Achse gemittelt wurden. In der Rechnung wurden die elastischen Konstanten von Pd aus [46] genutzt ($c_{11} = 226$ GPa, $c_{12} = 175$ GPa und $c_{44} = 71.4$ GPa). Die Richtung entlang des ersten Basisvektors (Indizes 11 bzw. xx) entspricht bei $\overset{\equiv}{\bar{C}}_{hkl}$ immer hkl in der gezeigten Darstellung. In den Rechnungen zu den untersuchten Proben wurde der Goldgehalt in den elastischen Konstanten vor der Mittlung der Elastizitätstensoren berücksichtigt (siehe [277]).

$$\overset{\equiv}{\bar{C}}_{111} = \begin{pmatrix} 287.2 & 144.4 & 144.4 & 0 & 0 & 0 \\ 144.4 & 287.2 & 165.4 & 0 & 0 & 0 \\ 144.4 & 165.4 & 287.2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 50.4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 36.6 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 36.6 \end{pmatrix} \quad \text{Angaben in GPa} \quad (\text{A.1})$$

$$\overset{\equiv}{\bar{C}}_{200} = \begin{pmatrix} 226.0 & 175.0 & 175.0 & 0 & 0 & 0 \\ 175.0 & 243.5 & 157.5 & 0 & 0 & 0 \\ 175.0 & 157.5 & 243.5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 43.0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 71.4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 71.4 \end{pmatrix} \quad \text{Angaben in GPa} \quad (\text{A.2})$$

$$\overset{\equiv}{\bar{C}}_{220} = \begin{pmatrix} 264.8 & 155.6 & 155.6 & 0 & 0 & 0 \\ 155.6 & 258.6 & 161.8 & 0 & 0 & 0 \\ 155.6 & 161.8 & 258.6 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 48.4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 43.0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 43.0 \end{pmatrix} \quad \text{Angaben in GPa} \quad (\text{A.3})$$

$$\overset{\equiv}{\bar{C}}_{311} = \begin{pmatrix} 247.8 & 164.1 & 164.1 & 0 & 0 & 0 \\ 164.1 & 258.6 & 159.6 & 0 & 0 & 0 \\ 164.1 & 159.6 & 258.6 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 46.3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 51.3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 51.3 \end{pmatrix} \quad \text{Angaben in GPa} \quad (\text{A.4})$$

A.3 Programme zur Visualisierung der Daten

Viele der Daten und der daraus abgeleiteten Größen können aus Platzgründen in dieser Arbeit nur auszugsweise dargestellt werden. Zudem ist eine adäquate Darstellung der Dynamik der Daten in vielen Fällen in gedruckter Form nicht möglich. Um dem Leser diese Aspekte dennoch zugänglich zu machen, sind auf dem beigegeführten Datenträger fünf Programme enthalten, die für die neun im Ergebnisteil diskutierten Proben einen großen Teil der Daten vollständig visualisieren können (siehe Ordner /Datenvisualisierung). Die in den Programmen visualisierten Größen sind Tabelle A.7 gelistet.

Technische Hinweise: Bei der Installation der Programme unter Windows kommt es i.d.R. bei der ersten Ausführung zu einer Warnung („Der Computer wurde durch Windows geschützt ...“). Die Ursache dafür ist die fehlende Signatur der Programme, die Programme an sich können aber bedenkenlos ausgeführt und installiert werden. Dazu muss man in der Warnmeldung auf „Weitere Informationen“ und dann auf die Schaltfläche „Trotzdem ausführen“ klicken.

Die Programme sind allein lauffähige Matlab-Programme. Bei der Installation wird die für die Ausführung notwendige, frei verfügbare Matlab-Runtime (MATLAB Runtime for R2020a) automatisch aus dem Internet installiert. Alternativ kann diese Runtime auch manuell heruntergeladen und installiert werden; die Programme aus dem „Linux und Mac“ Unterordner sind dann ohne Installation lauffähig (auch Linux, OS X).

Tabelle A.7: Programme zur Visualisierung verschiedener Größen.
Ordner: ./Datenvisualisierung.

Name	dargestellte Größen
WPPM-Fit Viewer	Rohdaten Diffraktogramme, WPPM-Fits, Abweichung. Zur Orientierung: Spannungs-Dehnungs-Kurve in y-Richtung, Spannungen in der x-y-Ebene. Die Datendichte ist gegenüber den Ausgangsdaten um mehr als die Hälfte reduziert. Auf die Darstellung hat das nahezu keine sichtbaren Auswirkungen.
Tensor Viewer	Spannungs- und Dehnungstensoren, Spannungs-Dehnungs-Kurve
Intensity Viewer	Intensität ($\Delta I''$) sowie Texturstärke von Übergangs- und Endtextur. Zur Orientierung: Spannungs-Dehnungs-Kurve in y-Richtung.
Size Viewer	Korngröße $\langle D \rangle_{vol}$, Verteilungsbreite σ' und logarithmische Normalverteilungen in Blickrichtung. Zur Orientierung: Spannungs-Dehnungs-Kurve in y-Richtung.
DiStaTwi Viewer	Stereologische Projektionen der Versetzungsdichte ρ , Stapelfehlerdichte α und Zwillingsdichte β . Zusätzlich kann die TDS-Intensität mit eingblendet werden. Zur Orientierung: Spannungs-Dehnungs-Kurve in y-Richtung.

A.4 Programme zur Datenauswertung

Hier erfolgt ein Überblick über die Programme (siehe beigefügter Datenträger), welche im Rahmen dieser Arbeit entstanden und bei der Datenauswertung verwendet wurden. Die Auflistung beschränkt sich hier auf die relevantesten Programme – Hilfsprogramme oder solche, die der Visualisierung dienen, werden hier nicht beschrieben. Die meisten Programme wurden bis kurz vor Entstehung dieser Arbeit noch aktiv entwickelt oder modifiziert weshalb eine ausführliche Kommentierung der Quelltexte in vielen Fällen fehlt.

A.4.1 Sonstige Programme

Tabelle A.8: Programme zur Experimentsteuerung. Ordner: ./Quelltexte/Steuerungssoftware

Name	Funktion	Abhängigkeiten
SCS_Control	Zentrale Steuerung der Experimente (siehe S. 151)	alle anderen VI im Ordner Steuerungssoftware

Tabelle A.9: Programme zur Charakterisierung der Proben vor der Durchführung der ESRF-Experimente (siehe S. 136). Ordner: ./Quelltexte/Charakterisierung.

Name	Funktion	Abhängigkeiten
Density-Measurement	Berechnung der Probendichte	Dichtemessung
PulseEcho	Berechnung der elastischen Konstanten aus Ultraschallmessungen	Probendicke, Laufzeitmessungen, Dichte
UltimateXray	Berechnung von Korngröße (Williamson-Hall) und Gitterkonstante (Nelson-Riley)	Röntgendiffraktogramm (Labordiffraktometer)

Tabelle A.10: Programme zur Umwandlung der ESRF-Daten in Matlab-Daten (siehe S. 167). Ordner: ./Quelltexte/Bubble_Companion.

Name	Funktion	Abhängigkeiten
bubble_companion	Umwandlung der ESRF-Daten	Bubble [253], diverse detektor- und messungsspezifische Kalibrierdaten (siehe Ordner).

A.4.2 Programme zur Auswertung der Verschiebungsfelder

Tabelle A.11: Programme zur Auswertung der Verschiebungsfelder.
Ordner: ./Quelltexte/ Vektorfelder_Optisch.

Name	Funktion	Abhängigkeiten
Vec_wrapper	Einlesen der Vektorfelder und deren komplette Analyse	Spannungs- und Dehnungstensoren (Röntgen), WPPM-Ergebnisse, VectorMaster, Macroanalyse_neo
VectorMaster	Einlesen der Vektorfelder, Korrekturen (S. 157) und Korrelation mit Kraftdaten	Vektorfelder (DaVis), Kraftdaten, vecfield_wrapper
vecfield_wrapper	Einlesen der Vektorfelder und Korrekturen (S. 157)	Vektorfelder (DaVis), vecfield_deconstructor, Xcorrection, side_pseudoelast, vec2strain_neo
vecfield-deconstructor	Zerlegung der Vektorfelder (siehe (S. 161))	Vektorfelder
Xcorrection	Korrektur der Vektorfelder	Zerlegung aus vecfield_deconstructor
side_pseudoelast	Extrapolation des seitlichen Verschiebungsfeldes zum Steg (siehe (S. 162))	korrigierte Vektorfelder
vec2strain_neo	Extraktion des Verschiebungsgradienten im Stegzentrum	korrigierte Vektorfelder und Extrapolation zum Steg
Macroanalyse_neo	Berechnung von Dehnungen, Spannungen und Volumenänderung	Spannungs- und Dehnungstensoren (Röntgen), Ergebnisse aus VectorMaster

A.4.3 Programme zur Auswertung der Röntgendaten

Tabelle A.12: Programme zur Durchführung der WPPM (siehe S. 169ff).

Ordner: ./Quelltext/WPPM_und_Analyse/WPPM.

Name	Funktion	Abhängigkeiten
WPPM_ManagerSi	Durchführung der automatisierten Anpassung eines Datensatzes (Experiment)	Rohdaten, WPPM-minimize_skewAbet, data_compressor_A/B
WPPMminimize_skewAbet	Anpassung eines einzelnen Diffraktogramms und teilweise Berechnung des Vorfaktors	WholePattern_fft_allin, Vorberechnete Modelle, Rohdaten Diffraktogramm
WholePattern_fft_allin	Berechnung eines Diffraktogramms mittels WPPM	Vorberechnete Modelle, Parameter aus WPPM-minimize_skewAbet
data_compressor_A/B	Komprimieren der Rohdaten	Rohdaten

Tabelle A.13: Programme zur weiteren Analyse.

Ordner: ./Quelltext/WPPM_und_Analyse/Tensor_Rekonstruktion bzw. /Texturfit bzw. /Analyse_komplexe_Groessen.

Name	Funktion	Abhängigkeiten
tensor_wrapper_neo	Extraktion der Spannungs- und Dehnungstensoren aus den Ergebnissen der WPPM (S. 219)	Ergebnisse aus der WPPM-Anpassung, Multiplizitäten mittlere elastische Konstanten
elasticity_wrapper	Berechnung der mittleren elastischen Konstanten	Goldkonzentration
Texture_fit_3	Bestimmung der Texturkomponenten anhand der Intensitätsverteilung (S. 276ff)	Intensitäten, Winkelbeziehungen, texture_builder_3
texture_builder_3	Berechnung der Intensitätsverteilung aus den Texturkomponenten	Texturkomponenten, Winkelbeziehungen

Tabelle A.14: Programme zur weiteren Analyse (S. 227).

Ordner: ./Quelltext/WPPM_und_Analyse/Analys_komplexe_Groessen.

Name	Funktion	Abhängigkeiten
richtungs- rekonstruktion3d	Analyse von Versetzungsdichte, Stapelfehler- und Zwillingswahrscheinlichkeit (S. 227)	Ergebnisse WPPM, Winkelbeziehungen, Gewichtungen, Versetzungskontrastfaktor
VersetzungStat	Erzeugung der Histogramme zur Versetzungsdichte (S. 336)	Ergebnis richtungs- rekonstruktion3d
versetzungen- _vorrechnung	Berechnung der Gewichtung für die Versetzungen	Versetzungskontrast- faktoren
stapelre- konstruktion- _vorberechnung	Berechnung der Gewichtung für die Stapelfehler und Zwillinge	Winkelbeziehungen (S. 95)

Tabelle A.15: Programme zur Entwicklung von Modellen in der WPPM (S. 179ff).

Ordner: ./Quelltext/WPPM_und_Analyse/Vorberechnung_Modelle_WPPM-
/Fehlpassung.

Name	Funktion	Abhängigkeiten
stress_on_grain- _wrapper_shape- change_damping	Berechnung der Histogramme zur Dehnung entlang <i>hkl</i> für Gauß-verteilte 3d Spannungsschwankungen	Kroener_RTU_aligned, stress_on_grain- _statistics_shapechange- _200damper
Mstrain- _model.builder	Erstellen des Fehlpassungsmodells für die WPPM aus den Dehnungshistogrammen	Dehnungshistogramme

Tabelle A.16: Programme zur Entwicklung von Modellen in der WPPM (S. 187ff).

Ordner: ./Quelltext/WPPM_und_Analyse/Vorbereitung_Modelle_WPPM-/KG_Verzerrung.

Name	Funktion	Abhängigkeiten
Spherestrain- _columns	Berechnung der Mikroverzerrung durch die Korngrenzen für eine Korngrößenverteilung	Vorberechnungen anhand normierter Kugeln
brute_force_sphere- _quick	Vorberechnungen zur Mikroverzerrung anhand normierter Kugeln	Verzerrung in normierten Kugeln
brute_force_sphere- _precalc	Verzerrung in normierten Kugeln	–
CL_get_coeff	Erstellen des Modells für die WPPM	Ergebnisse aus Spherestrain_columns

Tabelle A.17: Programme zur Entwicklung von Modellen in der WPPM (S. 199ff).

Ordner: ./Quelltext/WPPM_und_Analyse/Vorbereitung_Modelle_WPPM-/TDS_Berechnung.

Name	Funktion	Abhängigkeiten
TDS1_gridisphere	Berechnung der thermodynamischen Streuung 1. Ordnung	interatomare Kraftkonstanten, build_dynamic_matrix
build_dynamic- _matrix	Berechnung von Schwingungsfrequenz und Moden eines Phononenvektors	interatomare Kraftkonstanten, Phononenvektor
TDS2	Berechnung der thermodynamischen Streuung 2. Ordnung	interatomare Kraftkonstanten, build_dynamic_matrix, B_zone_scanray
B_zone_scanray	Rasterung der Überlappung von echter und virtueller 1. BZ	–
build_TDS_model	Erstellen des Modells für die WPPM	Ergebnisse zur TDS 1. und 2. Ordnung

Literaturverzeichnis

- [1] A. BRAVAIS. *Études cristallographiques*. Gauthier-Villars, Paris (1866).
- [2] F. E. NEUMANN. *Vorlesungen über die Theorie der Elastizität der festen Körper und des Lichtäthers, gehalten an der Universität Königsberg*. B. G. Teubner Verlag, Leipzig (1885).
- [3] A. S. ARGON. *Plastic deformation in metallic glasses*. *Acta Metall.* (1979). **27**(1): 47–58. ISSN 0001-6160. doi: 10.1016/0001-6160(79)90055-5.
- [4] R. BIRRINGER, H. GLEITER, H. P. KLEIN und P. MARQUARDT. *Nanocrystalline materials - An approach to a novel solid structure with gas-like disorder?* *Phys. Lett. A* (1984). **102**(8): 365–369. ISSN 0375-9601. doi: 10.1016/0375-9601(84)90300-1.
- [5] L. KURMANAEVA, Y. IVANISENKO, J. MARKMANN, K. YANG, H. J. FECHT und J. WEISSMÜLLER. *Work hardening and inherent plastic instability of nanocrystalline metals*. *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters* (2010). **4**(5-6): 130–132. ISSN 18626254. doi: 10.1002/pssr.201004095.
- [6] A. LEIBNER, C. BRAUN, J. HEPPE, M. GREWER und R. BIRRINGER. *Plastic yielding in nanocrystalline Pd-Au alloys mimics universal behavior of metallic glasses*. *Physical Review B* (2015). **91**(17): 1–9. ISSN 1550235X. doi: 10.1103/PhysRevB.91.174110.
- [7] T. J. RUPERT, J. R. TRELEWICZ und C. A. SCHUH. *Grain boundary relaxation strengthening of nanocrystalline Ni-W alloys*. *Journal of Materials Research* (2012). **27**(09): 1285–1294. ISSN 0884-2914. doi: 10.1557/jmr.2012.55.
- [8] M. J. DECKARM, N. BOUSSARD, C. BRAUN und R. BIRRINGER. *Structural relaxation of nanocrystalline PdAu alloy: Mapping pathways through the potential energy landscape*. *Journal of Applied Physics* (2020). **127**(12): 125.115. ISSN 0021-8979. doi: 10.1063/1.5141525.
- [9] T. J. RUPERT, W. CAI und C. A. SCHUH. *Abrasive wear response of nanocrystalline Ni-W alloys across the Hall-Petch breakdown*. *Wear* (2013). **298-299**(1): 120–126. ISSN 00431648. doi: 10.1016/j.wear.2013.01.021.
- [10] Y. IVANISENKO, E. D. TABACHNIKOVA, I. A. PSARUK, S. N. SMIRNOV, A. KILMAMETOV, A. KOBLER, C. KÜBEL, L. KURMANAEVA, K. CSACH, Y. MISHKUF,

- T. SCHERER, Y. A. SEMERENKO und H. HAHN. *Variation of the deformation mechanisms in a nanocrystalline Pd-10 at.% Au alloy at room and cryogenic temperatures*. International Journal of Plasticity (2014). **60**: 40–57. ISSN 07496419. doi: 10.1016/j.ijplas.2014.04.011.
- [11] J. WEHRIS, M. J. DECKARM, J. M. WHEELER, X. MAEDER, R. BIRRINGER, S. MISCHLER und J. MICHLER. *Elevated temperature, micro-compression transient plasticity tests on nanocrystalline Palladium-Gold: Probing activation parameters at the lower limit of crystallinity*. Acta Materialia (2017). **129**: 124–137. ISSN 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2017.02.045.
- [12] R. BIRRINGER. *Nanocrystalline materials*. Mater. Sci. Eng. A (1989). **117**: 33–43. ISSN 0921-5093. doi: 10.1016/0921-5093(89)90083-X.
- [13] H. GLEITER. *Nanocrystalline materials*. Prog. Mater. Sci. (1989). **33**(4): 223–315. ISSN 0079-6425. doi: 10.1016/0079-6425(89)90001-7.
- [14] K. S. KUMAR, H. VAN SWYGENHOVEN und S. SURESH. *Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys*. Acta Materialia (2003). **51**(19): 5743–5774. ISSN 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2003.08.032.
- [15] H. CONRAD. *Grain-size dependence of the flow stress of Cu from millimeters to nanometers*. Metallurgical and Materials Transactions A (2004). **35**(9): 2681–2695. ISSN 1073-5623. doi: 10.1007/s11661-004-0214-5.
- [16] M. MEYERS, A. MISHRA und D. BENSON. *Mechanical properties of nanocrystalline materials*. Progress in Materials Science (2006). **51**(4): 427–556. ISSN 0079-6425. doi: 10.1016/J.PMATSCI.2005.08.003.
- [17] M. DAO, L. LU, R. J. ASARO, J. T. M. DE HOSSON und E. MA. *Toward a quantitative understanding of mechanical behavior of nanocrystalline metals*. Acta Materialia (2007). **55**(12): 4041–4065. ISSN 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2007.01.038.
- [18] E. O. HALL. *The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results*. Proc. Phys. Soc. London (1951). **64**(9): 747. doi: 10.1088/0370-1301/64/9/303.
- [19] N. J. PETCH. *The cleavage strength of polycrystals*. J. Iron Steel Inst. (1953). **174**: 25. doi: 10.5402/2012/180750.
- [20] H. LI, H. CHOO, Y. REN, T. A. SALEH, U. LIENERT, P. K. LIAW und F. EBRAHIMI. *Strain-dependent deformation behavior in nanocrystalline metals*. Physical Review Letters (2008). **101**(1): 1–4. ISSN 00319007. doi: 10.1103/PhysRevLett.101.015502.
- [21] Y. IVANISENKO, W. SKROTZKI, R. CHULIST, T. LIPPMANN und L. KURMANAEVA. *Texture development in a nanocrystalline Pd-Au alloy studied by synchrotron radiation*.

- Scripta Materialia (2012). **66**(3-4): 131–134. ISSN 13596462. doi: 10.1016/j.scriptamat.2011.10.004.
- [22] B. WANG, H. IDRISSE, M. GALCERAN, M. S. COLLA, S. TURNER, S. HUI, J. P. RASKIN, T. PARDOEN, S. GODET und D. SCHRYVERS. *Advanced TEM investigation of the plasticity mechanisms in nanocrystalline freestanding palladium films with nanoscale twins*. Int. J. Plasticity (2012). ISSN 0749-6419. doi: 10.1016/j.ijplas.2012.04.003.
- [23] S. VAN PETEGEM, L. LI, P. M. ANDERSON und H. VAN SWYGENHOVEN. *Deformation mechanisms in nanocrystalline metals: Insights from in-situ diffraction and crystal plasticity modelling*. Thin Solid Films (2013). **530**: 20–24. ISSN 00406090. doi: 10.1016/j.tsf.2012.03.053.
- [24] J. LOHMILLER, R. BAUMBUSCH, O. KRAFT und P. A. GRUBER. *Differentiation of deformation modes in nanocrystalline Pd films inferred from peak asymmetry evolution using in situ X-ray diffraction*. Physical Review Letters (2013). **110**(6): 1–5. ISSN 00319007. doi: 10.1103/PhysRevLett.110.066101.
- [25] M. GREWER. *Plastische Verformungsprozesse in nanokristallinen Palladium-Gold-Legierungen: Dehnratenabhängige mechanische Prüfung und in-situ Diffraction an Scherkompressionsproben*. Dissertation, Universität des Saarlandes (2013).
- [26] J. LOHMILLER, M. GREWER, C. BRAUN, A. KOBLER, C. KÜBEL, K. SCHÜLER, V. HONKIMÄKI, H. HAHN, O. KRAFT, R. BIRRINGER und P. A. GRUBER. *Untangling dislocation and grain boundary mediated plasticity in nanocrystalline nickel*. Acta Materialia (2014). **65**: 295–307. ISSN 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2013.10.071.
- [27] R. BAUMBUSCH. *Plastizität nanokristalliner Palladiumschichten beobachtet mittels Röntgenbeugung im Zugversuch*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (2013).
- [28] M. GREWER, C. BRAUN, M. J. DECKARM, J. LOHMILLER, P. A. GRUBER, V. HONKIMÄKI und R. BIRRINGER. *Anatomizing deformation mechanisms in nanocrystalline Pd90Au10*. Mechanics of Materials (2017). **114**: 254–267. ISSN 0167-6636. doi: 10.1016/J.MECHMAT.2017.08.010.
- [29] M. AMES. *Miniaturisierung der shear compression specimen (SCS) und ihre Anwendung auf nanokristalline Metalle und Legierungen*. Dissertation, Universität des Saarlandes (2012).
- [30] C. BRAUN. *Plastizität von PdAu-Legierungen am unteren Ende der Nanoskala: ein Übergang zu glasartigem Verhalten*. Dissertation, Universität des Saarlandes (2015).
- [31] M. J. DECKARM. *Untersuchungen zur Mechanik und Energetik von Scherprozessen in nanokristallinen Legierungen*. Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (2013).

- [32] M. J. DECKARM, C. BRAUN und R. BIRRINGER. *Structural relaxation of nanocrystalline PdAu alloy: Probing the spectrum of potential barriers*. Journal of Applied Physics (2019). **126**(20): 205.102. ISSN 0021-8979. doi: 10.1063/1.5121520.
- [33] P. SCARDI und M. LEONI. *Whole powder pattern modelling*. Acta Crystallographica Section A (2002). **58**(2): 190–200. ISSN 01087673. doi: 10.1107/S0108767301021298.
- [34] E. WIGNER und F. SEITZ. *On the Constitution of Metallic Sodium*. Physical Review (1933). **43**(10): 804–810. ISSN 0031-899X. doi: 10.1103/PhysRev.43.804.
- [35] W. KLEBER, H. J. BAUTSCH und J. BOHM. *Einführung in die Kristallographie*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München (1998). ISBN 9783486273199.
- [36] R. GROSS und A. MARX. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München (2012). ISBN 9783486712940.
- [37] H. IBACH und H. LÜTH. *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. Springer-Lehrbuch. Springer, Berlin/Heidelberg (2008). ISBN 9783540857945.
- [38] C. E. SHANNON. *Communication in the presence of noise*. Proceedings of the IEEE (1998). **86**(2): 447–457. ISSN 1558-2256. doi: 10.1109/JPROC.1998.659497.
- [39] M. UNSER. *Sampling - 50 years after Shannon*. Proceedings of the IEEE (2000). **88**(4): 569–587. ISSN 0018-9219. doi: 10.1109/5.843002.
- [40] M. I. AROYO (Hg.). *International Tables for Crystallography Volume A, Band A*. International Union of Crystallography, Chester (2016). ISBN 978-0-470-97423-0. doi: 10.1107/97809553602060000114.
- [41] J. F. NYE und P. NYE. *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*. Oxford science publications. Clarendon Press (1985). ISBN 9780198511656.
- [42] R. ASARO und V. LUBARDA. *Mechanics of Solids and Materials*. Cambridge University Press, Cambridge (2006). ISBN 9781139448994.
- [43] D. C. WALLACE. *Thermodynamics of Crystals*. Dover books on physics. Dover Publications (1998). ISBN 9780486402123.
- [44] R. HOOKE. *Lectures de potentia restitutiva, or, Of spring: explaining the power of springing bodies : to which are added some collections / by Robert Hooke*. Printed for J. Martyn, London (1678).
- [45] E. H. F. DATE, K. W. ANDREWS, R. G. C. ARRIDGE, M. W. B. LOCK, J. TURLEY und G. SINES. *The anisotropy of Young's modulus, shear modulus and Poisson's ratio*

- in cubic materials*. J. Phys. D: Appl. Phys. (1971). 4(4). doi: 10.1088/0022-3727/4/2/312.
- [46] J. A. RAYNE. *Elastic constants of palladium from 4.2-300K*. Physical Review (1960). 118(6): 1545–1549. ISSN 0031899X. doi: 10.1103/PhysRev.118.1545.
- [47] C. ZENER. *Elasticity and Anelasticity of Metals*. University of Chicago press, Chicago (1948).
- [48] S. I. RANGANATHAN und M. OSTOJA-STARZEWSKI. *Universal Elastic Anisotropy Index*. Physical Review Letters (2008). 055504(August): 3–6. doi: 10.1103/PhysRevLett.101.055504.
- [49] R. BIRRINGER, M. HOFFMANN und P. ZIMMER. *Interface stress in nanocrystalline materials*. Z. f. Metallk. (2003). 94(10): 1052–1061. doi: 10.3139/146.031052.
- [50] W. SKROTZKI, A. ESCHKE, B. JÓNI, T. UNGÁR, L. S. TÓTH, Y. IVANISENKO und L. KURMANAEVA. *New experimental insight into the mechanisms of nanoplasticity*. Acta Materialia (2013). 61(19): 7271–7284. ISSN 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2013.08.032.
- [51] V. HAAS, R. BIRRINGER und H. GLEITER. *Preparation and characterisation of compacts from nanostructured powder produced in an aerosol flow condenser*. Materials Science and Engineering: A (1998). 246(1–2): 86–92. ISSN 0921-5093. doi: 10.1016/S0921-5093(97)00754-5.
- [52] A. C. LUND, T. G. NIEH und C. A. SCHUH. *Tension/compression strength asymmetry in a simulated nanocrystalline metal*. Phys. Rev. B (2004). 69(1): 12.101. doi: 10.1103/PhysRevB.69.012101.
- [53] H.-E. SCHAEFER, K. REIMANN, W. STRAUB, F. PHILLIPP, H. TANIMOTO, U. BROSSMANN und R. WÜRSCHUM. *Interface structure studies by atomic resolution electron microscopy, order–disorder phenomena and atomic diffusion in gas-phase synthesized nanocrystalline solids*. Materials Science and Engineering: A (2000). 286(1): 24–33. ISSN 0921-5093. doi: 10.1016/S0921-5093(00)00659-6.
- [54] J. MACKENZIE. *The distribution of rotation axes in a random aggregate of cubic crystals*. Acta Metallurgica (1964). 12(2): 223–225. ISSN 0001-6160. doi: 10.1016/0001-6160(64)90191-9.
- [55] A. MORAWIEC. *Misorientation-Angle Distribution of Randomly Oriented Symmetric Objects*. Journal of Applied Crystallography (1995). 28(3): 289–293. ISSN 0021-8898. doi: 10.1107/S0021889894011088.

- [56] W. VOIGT. *Lehrbuch der Kristallphysik (mit Ausschluss der Kristalloptik)*. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden (2014). ISBN 9783663158844.
- [57] A. REUSS. *Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle*. ZAMM - Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik (1929). 9(1): 49–58. ISSN 0044-2267. doi: 10.1002/zamm.19290090104.
- [58] E. KRÖNER. *Berechnung der Elastischen Konstanten des Vielkristalls aus den Konstanten des Einkristalls*. Zeitschrift für Physik (1958). 151: 504–518. ISSN 0044-3328. doi: 10.1007/BF01337948.
- [59] R. HILL. *The elastic behaviour of a crystalline aggregate*. Proc. Phys. Soc. (1952). 65: 349–354. doi: 10.1088/0370-1298/65/5/307.
- [60] J. D. ESHELBY. *The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems*. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences (1957). 241(1226).
- [61] E. KRÖNER. *Allgemeine Kontinuumstheorie der Versetzungen und Eigenspannungen*. Archive for Rational Mechanics and Analysis (1959). 4(1): 273–334. ISSN 00039527. doi: 10.1007/BF00281393.
- [62] B. E. WARREN. *X-Ray Diffraction*. Dover Books on Physics. Dover Publications, New York (2012). ISBN 9780486141619.
- [63] M. BORN und K. HUANG. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford classic texts in the physical sciences. Clarendon Press, Oxford (1988). ISBN 9780198503699.
- [64] G. H. BEGBIE und M. BORN. *Thermal scattering of X-rays by crystals – I. Dynamical foundation*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences (1947). 188(1013): 179–188. ISSN 2053-9169. doi: 10.1098/rspa.1947.0003.
- [65] R. A. HORN, R. A. HORN und C. R. JOHNSON. *Matrix Analysis*. Cambridge University Press, Cambridge (1990). ISBN 9780521386326.
- [66] J. W. LYNN, H. G. SMITH und R. M. NICKLOW. *Lattice dynamics of gold*. Physical Review B (1973). 8(8): 3493–3499. ISSN 01631829. doi: 10.1103/PhysRevB.8.3493.
- [67] A. P. MILLER und B. N. BROCKHOUSE. *Anomalous behavior of the lattice vibrations and the electronic specific heat of palladium*. Physical Review Letters (1968). 20(15): 798–801. ISSN 00319007. doi: 10.1103/PhysRevLett.20.798.
- [68] K. KOPITZKI und P. HERZOG. *Einführung in die Festkörperphysik*. B. G. Teubner Verlag, Stuttgart/Leipzig/Wiesbaden, 5. Auflage (2004).

-
- [69] G. GOTTSTEIN. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer-Lehrbuch. Springer, Berlin, 3. Aufl. Auflage (**2007**). ISBN 3-540-71104-X ; 978-3-540-71104-9.
- [70] D. HULL und D. J. BACON. *Introduction to Dislocations*. Butterworth-Heinemann, Amsterdam/Heidelberg, 4 Auflage (**2001**). ISBN 978-0-08-096672-4. doi: 10.1016/C2009-0-64358-0.
- [71] R. W. CAHN. *Vacancies in nickel–aluminium and other alloys*. Nature (**1979**). **279**(5714): 579–581. ISSN 0028-0836. doi: 10.1038/279579b0.
- [72] A. H. COTTRELL. *Constitutional vacancies in NiAl*. Intermetallics (**1995**). **3**(5): 341–345. ISSN 09669795. doi: 10.1016/0966-9795(95)00015-Q.
- [73] R. O. SIMMONS und R. W. BALLUFFI. *Measurement of Equilibrium Concentrations of Lattice Vacancies in Gold*. Physical Review (**1962**). **125**(3): 862–872. doi: 10.1103/PhysRev.125.862.
- [74] R. W. CAHN und P. HAASEN. *Physical Metallurgy*. Nummer 1 in Physical Metallurgy. Elsevier Science (**1996**). ISBN 9780080538945.
- [75] E. OROWAN. *Zur Kristallplastizität. I*. Zeitschrift für Physik (**1934**). **89**(April): 605–613. ISSN 1434-6001. doi: 10.1007/BF01341480.
- [76] E. OROWAN. *Zur Kristallplastizität. II*. Zeitschrift für Physik (**1934**). **89**(9-10): 614–633. ISSN 1434-6001. doi: 10.1007/BF01341479.
- [77] E. OROWAN. *Zur Kristallplastizität. III*. Zeitschrift für Physik (**1934**). **89**(April): 634–659. ISSN 1434-6001. doi: 10.1007/BF01341480.
- [78] M. POLANYI. *Über eine Art Gitterstörung, die einen Kristall plastisch machen könnte*. Zeitschrift für Physik (**1934**). **89**(9-10): 660–664. ISSN 1434-6001. doi: 10.1007/BF01341481.
- [79] G. I. TAYLOR. *The Mechanism of Plastic Deformation of Crystals. Part I. Theoretical*. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences (**1934**). **145**(855): 362–387. ISSN 1364-5021. doi: 10.1098/rspa.1934.0106.
- [80] G. I. TAYLOR. *The Mechanism of Plastic Deformation of Crystals. Part II. Comparison with Observations*. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences (**1934**). **145**(855): 388–404. ISSN 1364-5021. doi: 10.1098/rspa.1934.0107.
- [81] J. D. ESHELBY. *Screw Dislocations in Thin Rods*. Journal of Applied Physics (**1953**). **24**(2): 176–179. ISSN 0021-8979. doi: 10.1063/1.1721234.

- [82] G. LU. *The Peierls-Nabarro Model of Dislocations: A Venerable Theory and its Current Development*. In S. YIP (Hg.), *Handbook of Materials Modeling*, Kapitel 2.20, Seiten 793–811. Springer Netherlands. ISBN 9781402032868 (2007).
- [83] J. D. ESHELBY. *LXXXII. Edge dislocations in anisotropic materials*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science (1949). 40(308): 903–912. doi: 10.1080/14786444908561420.
- [84] F. R. N. NABARRO. *Dislocations in a simple cubic lattice*. Proceedings of the Physical Society (1947). 59(2): 256–272. doi: 10.1088/0959-5309/59/2/309.
- [85] V. VÍTEK. *Intrinsic stacking faults in body-centred cubic crystals*. Philosophical Magazine (1968). 18(154): 773–786. ISSN 00318086. doi: 10.1080/14786436808227500.
- [86] J. CAI, F. WANG, C. LU und Y. Y. WANG. *Structure and stacking-fault energy in metals Al, Pd, Pt, Ir, and Rh*. Physical Review B (2004). 69(22): 1–4. ISSN 01631829. doi: 10.1103/PhysRevB.69.224104.
- [87] N. M. ROSENGAARD und H. L. SKRIVER. *Calculated stacking-fault energies of elemental metals*. Physical Review B (1993). 47(19): 865–873.
- [88] H. W. SHENG, M. J. KRAMER, A. CADIEN, T. FUJITA und M. W. CHEN. *Highly optimized embedded-atom-method potentials for fourteen fcc metals*. Physical Review B (2011). 83(13): 134.118. ISSN 1098-0121. doi: 10.1103/PhysRevB.83.134118.
- [89] H. W. SHENG, M. J. KRAMER, A. CADIEN, T. FUJITA und M. W. CHEN. *Pd - EAM potentials: <https://sites.google.com/site/eampotentials/Pd>*.
- [90] S. PLIMPTON. *Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics*. Journal of Computational Physics (1995). 117(1): 1 – 19. ISSN 0021-9991. doi: <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>.
- [91] P. HOHENBERG und W. KOHN. *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review (1964). 136(3B): B864–B871. ISSN 0031-899X. doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [92] A. STUKOWSKI, J. MARKMANN, J. WEISSMÜLLER und K. ALBE. *Atomistic origin of microstrain broadening in diffraction data of nanocrystalline solids*. Acta Materialia (2009). 57(5): 1648–1654. ISSN 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2008.12.011.
- [93] A. LEONARDI, K. R. BEYERLEIN, T. XU, M. LI, M. LEONI und P. SCARDI. *Microstrain in nanocrystalline samples from atomistic simulation*. Z. Kristallogr. Proc. (2011). 1: 37–42. doi: 10.1524/zkpr.2011.0005.
- [94] A. LEONARDI, M. LEONI und P. SCARDI. *Directional pair distribution function for diffraction line profile analysis of atomistic models*. Journal of Applied Crystallography (2013). 46(1): 63–75. ISSN 0021-8898. doi: 10.1107/s0021889812050601.

-
- [95] A. LEONARDI, M. LEONI und P. SCARDI. *Atomistic interpretation of microstrain in diffraction line profile analysis*. In *Thin Solid Films*, Band 530. Elsevier B.V. ISSN 00406090 (2013) Seiten 40–43. doi: 10.1016/j.tsf.2012.05.037.
- [96] A. LEONARDI und D. L. BISH. *Interactions of lattice distortion fields in nano polycrystalline materials revealed by molecular dynamics and X-ray powder diffraction*. *Acta Materialia* (2017). **133**: 380–392. ISSN 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2017.04.072.
- [97] V. TURLO und T. J. RUPERT. *Grain boundary complexions and the strength of nanocrystalline metals: Dislocation emission and propagation*. *Acta Materialia* (2018). **151**(1): 100–111. ISSN 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2018.03.055.
- [98] A. SEEGER. *The Mechanism of Glide and Work Hardening in Face-Centered Cubic And Hexagonal Close-Packed Metals*. In J. C. FISHER, W. G. JOHNSTON, R. THOMSON und T. VREELAND (Hg.), *Dislocations and mechanical properties of crystals*, Seite 243ff. John Wiley And Sons Inc. (1957).
- [99] J. SCHÄFER, A. STUKOWSKI und K. ALBE. *Plastic deformation of nanocrystalline Pd-Au alloys: On the interplay of grain boundary solute segregation, fault energies and grain size*. *Acta Materialia* (2011). **59**(8): 2957–2968. ISSN 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2011.01.036.
- [100] Z. H. JIN, S. T. DUNHAM, H. GLEITER, H. HAHN und P. GUMBSCH. *A universal scaling of planar fault energy barriers in face-centered cubic metals*. *Scripta Materialia* (2011). **64**(7): 605–608. ISSN 13596462. doi: 10.1016/j.scriptamat.2010.11.033.
- [101] J.-H. XU, W. LIN und A. J. FREEMAN. *Twin-boundary and stacking-fault energies in Al and Pd*. *Physical Review B* (1991). **43**(3): 2018–2024. doi: 10.1103/PhysRevB.43.2018.
- [102] H. VAN SWYGENHOVEN, P. M. DERLET und A. G. FRØSETH. *Stacking fault energies and slip in nanocrystalline metals*. *Nature Materials* (2004). **3**(6): 399–403. ISSN 1476-1122. doi: 10.1038/nmat1136.
- [103] J. WEISSMÜLLER und J. MARKMANN. *Deforming Nanocrystalline Metals: New Insights, New Puzzles*. *Advanced Engineering Materials* (2005). **7**(4): 202–207. ISSN 1527-2648. doi: 10.1002/adem.200400211.
- [104] C. CARLTON, L. RABENBERG und P. FERREIRA. *On the nucleation of partial dislocations in nanoparticles*. *Philosophical Magazine Letters* (2008). **88**(9-10): 715–724. ISSN 0950-0839. doi: 10.1080/09500830802307641.
- [105] W. J. READ. *Dislocations in Crystals*. McGraw-Hill, New York (1953). ISBN 978-0353228887.

- [106] S. CRAMPIN, K. HAMPEL, D. D. VVEDENSKY und J. M. MACLAREN. *The calculation of stacking fault energies in close-packed metals*. Journal of Materials Research (**1990**). **5**(10): 2107–2119. ISSN 0884-2914. doi: 10.1557/JMR.1990.2107.
- [107] P. M. ANDERSON, J. P. HIRTH und J. LOTHE. *Theory of Dislocations*. Cambridge University Press, Cambridge (**2017**). ISBN 9780521864367.
- [108] R. ABBASCHIAN und R. E. REED-HILL. *Physical Metallurgy Principles*. Cengage Learning (**2008**). ISBN 9780495082545.
- [109] J. K. MACKENZIE. *Second Paper on Statistics Associated with the Random Disorientation of Cubes*. Biometrika (**1958**). **45**(1/2): 229. ISSN 00063444. doi: 10.2307/2333059.
- [110] W. CAI und W. D. NIX. *Imperfections in Crystalline Solids*. MRS-Cambridge Materials Fundamentals. Cambridge University Press (**2016**). ISBN 9781316571712.
- [111] W. BOLLMANN. *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*. Springer, Berlin/Heidelberg (**2012**). ISBN 9783642491733.
- [112] J. HAN, S. L. THOMAS und D. J. SROLOVITZ. *Grain-boundary kinetics: A unified approach*. Progress in Materials Science (**2018**). **98**: 386–476. ISSN 0079-6425. doi: 10.1016/J.PMATSCI.2018.05.004.
- [113] A. P. SUTTON und R. W. BALLUFFI. *Interfaces in Crystalline Materials*. Oxford Classic Texts in the Physical Sciences. Oxford University Press, Oxford (**2006**). ISBN 9780199211067.
- [114] I. A. OVID'KO und A. G. SHEINERMAN. *Special strain hardening mechanism and nanocrack generation in nanocrystalline materials*. Applied Physics Letters (**2007**). **90**(17): 10–13. ISSN 00036951. doi: 10.1063/1.2734393.
- [115] I. A. OVID'KO und A. G. SHEINERMAN. *Enhanced ductility of nanomaterials through optimization of grain boundary sliding and diffusion processes*. Acta Materialia (**2009**). **57**(7): 2217–2228. ISSN 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2009.01.030.
- [116] F. SCHÄFER. *Quantifizierung des Korngrenzenwiderstandes gegen Gleittransfer von Versetzungen in fcc Metallen*. Dissertation, Universität des Saarlandes (**2018**). doi: 10.22028/D291-27410.
- [117] E.-M. STEYSKAL, B. OBERDORFER, W. SPRENGEL, M. ZEHETBAUER, R. PIPPAN und R. WÜRSCHUM. *Direct Experimental Determination of Grain Boundary Excess Volume in Metals*. Physical Review Letters (**2012**). **108**(5): 055.504. ISSN 0031-9007. doi: 10.1103/PhysRevLett.108.055504.
- [118] R. BIRRINGER, C. E. KRILL und M. KLINGEL. *Orientation-phase-space-averaged properties of grain boundaries*. Phil. Mag. Lett. (**1995**). **72**(2): 71–77.

- [119] H. B. CALLEN. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. Wiley and Sons, New York (1985). ISBN 9780471862567.
- [120] P. R. CANTWELL, M. TANG, S. J. DILLON, J. LUO, G. S. ROHRER und M. P. HARMER. *Grain boundary complexions*. *Acta Materialia* (2014). **62**(1): 1–48. ISSN 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2013.07.037.
- [121] M. TANG, W. C. CARTER und R. M. CANNON. *Diffuse interface model for structural transitions of grain boundaries*. *Physical Review B* (2006). **73**(2): 024102. ISSN 1098-0121. doi: 10.1103/PhysRevB.73.024102.
- [122] H. L. SKRIVER und N. M. ROSEGAARD. *Surface energy and work function of elemental metals*. *Physical Review B* (1992). **46**(11): 7157.
- [123] M. E. GURTIN, J. WEISSMÜLLER und F. LARCHÉ. *A general theory of curved deformable interfaces in solids at equilibrium*. *Philosophical Magazine A* (1998). **78**(5): 1093–1109. ISSN 0141-8610. doi: 10.1080/01418619808239977.
- [124] R. BIRRINGER, M. HOFFMANN und P. ZIMMER. *Interface Stress in Polycrystalline Materials: The Case of Nanocrystalline Pd*. *Physical Review Letters* (2002). **88**(20): 206104. ISSN 0031-9007. doi: 10.1103/PhysRevLett.88.206104.
- [125] Y. ZHOU, S. VAN PETEGEM, D. SEGERS, U. ERB, K. AUST und G. PALUMBO. *On Young's modulus and the interfacial free volume in nanostructured Ni-P*. *Materials Science and Engineering: A* (2009). **512**(1-2): 39–44. ISSN 0921-5093. doi: 10.1016/J.MSEA.2009.01.020.
- [126] P. SANDERS, J. EASTMAN und J. WEERTMAN. *Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium*. *Acta Materialia* (1997). **45**(10): 4019–4025. ISSN 1359-6454. doi: 10.1016/S1359-6454(97)00092-X.
- [127] S. AGNEW, B. ELLIOTT, C. YOUNGDAHL, K. HEMKER und J. WEERTMAN. *Microstructure and mechanical behavior of nanocrystalline metals*. *Materials Science and Engineering: A* (2000). **285**(1-2): 391–396. ISSN 0921-5093. doi: 10.1016/S0921-5093(00)00669-9.
- [128] D. V. BACHURIN und P. GUMBSCH. *Atomistic simulation of the deformation of nanocrystalline palladium: the effect of voids*. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* (2014). **22**: 025.011. ISSN 0965-0393. doi: 10.1088/0965-0393/22/2/025011.
- [129] S. VAN PETEGEM, F. DALLA TORRE, D. SEGERS und H. VAN SWYGENHOVEN. *Free volume in nanostructured Ni*. *Scripta Materialia* (2003). **48**(1): 17–22. ISSN 1359-6462. doi: 10.1016/S1359-6462(02)00322-6.

- [130] E. M. STEYSKAL, B. OBERDORFER, W. SPRENGEL, M. ZEHETBAUER, R. PIPPAN und R. WÜRSCHUM. *Direct experimental determination of grain boundary excess volume in metals*. Physical Review Letters (2012). **108**(5): 1–5. ISSN 00319007. doi: 10.1103/PhysRevLett.108.055504.
- [131] R. M. SPRIGGS. *Expression for Effect of Porosity on Elastic Modulus of Polycrystalline Refractory Materials, Particularly Aluminum Oxide*. Journal of the American Ceramic Society (1961). **44**(12): 628–629. ISSN 0002-7820. doi: 10.1111/j.1151-2916.1961.tb11671.x.
- [132] S. NEMAT-NASSER, M. HORI und J. D. ACHENBACH. *Micromechanics: Overall Properties of Heterogeneous Materials*. North-Holland Series in Applied Mathematics and Mechanics. Elsevier Science (2013). ISBN 9781483291512.
- [133] A. J. C. WILSON (Hg.). *International Tables for Crystallography*, Band C: Mathematical, physical and chemical tables. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1995).
- [134] T. INO und N. MINAMI. *Intensity profile of Debye–Scherrer line from small crystallites*. Acta Crystallographica Section A (1984). **40**(5): 538–544. ISSN 0108-7673. doi: 10.1107/S0108767384001136.
- [135] A. H. COMPTON. *A Quantum Theory of the Scattering of X-rays by Light Elements*. Physical Review (1923). **21**(5): 483–502. ISSN 0031-899X. doi: 10.1103/PhysRev.21.483.
- [136] A. R. STOKES und A. J. C. WILSON. *A method of calculating the integral breadths of Debye-Scherrer lines: generalization to non-cubic crystals*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society (1944). **40**(2): 197–198. ISSN 0305-0041. doi: 10.1017/S0305004100018314.
- [137] P. SCARDI und M. LEONI. *Diffraction line profiles from polydisperse crystalline systems*. Acta Crystallographica Section A (2001). **57**(5): 604–613. ISSN 0108-7673. doi: 10.1107/S0108767301008881.
- [138] C. E. KRILL und R. BIRNINGER. *Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis*. Phil. Mag. A (1998). **77**(3): 621–640.
- [139] P. SCARDI, M. LEONI und K. R. BEYERLEIN. *On the modelling of the powder pattern from a nanocrystalline material*. Zeitschrift für Kristallographie (2011). **226**(12): 924–933. ISSN 00442968. doi: 10.1524/zkri.2011.1448.
- [140] P. SCARDI und M. LEONI. *Fourier modelling of the anisotropic line broadening of X-ray diffraction profiles due to line and plane lattice defects*. Journal of Applied Crystallography (1999). **32**(4): 671–682. ISSN 0021-8898. doi: 10.1107/S002188989900374X.

- [141] 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*. Journal of Applied Crystallography (2000). **33**(2): 296–306. ISSN 00218898. doi: 10.1107/S0021889800000133.
- [142] K. R. BEYERLEIN, R. L. SNYDER und P. SCARDI. *Faulting in finite face-centered-cubic crystallites*. Acta Crystallographica Section A (2011). **67**(3): 252–263. ISSN 01087673. doi: 10.1107/S0108767311009482.
- [143] K. R. BEYERLEIN, M. LEONI, R. L. SNYDER und P. SCARDI. *On Faulting in Nanocrystallites of FCC Metals*. Materials Science Forum (2011). **681**: 13–18. ISSN 1662-9752. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.681.13.
- [144] M. WILKENS. *Fundamental aspects of dislocation theory*. Nummer 2 in NBS special publication. U.S. National Bureau of Standards, Washington DC (1970).
- [145] O. A. GLEBOV und M. A. KRIVOGLAZ. *X-Ray and Neutron Diffraction in Nonideal Crystals*. Springer, Berlin/Heidelberg (2012). ISBN 9783642742910.
- [146] I. GROMA, T. UNGÁR und M. WILKENS. *Asymmetric X-ray line broadening of plastically deformed crystals. I. Theory*. Journal of Applied Crystallography (1988). **21**(1): 47–54. ISSN 00218898. doi: 10.1107/S0021889887009178.
- [147] L. REBUFFI, A. TROIAN, R. CIANCIO, E. CARLINO, A. AMIMI, A. LEONARDI und P. SCARDI. *On the reliability of powder diffraction Line Profile Analysis of plastically deformed nanocrystalline systems*. Scientific Reports (2016). **6**(August 2015): 1–13. ISSN 20452322. doi: 10.1038/srep20712.
- [148] J. VAN BERKUM. *Strain Fields in Crystalline Materials - Methods of Analysis Based on X-Ray Diffraction-Line Broadening*. Dissertation, Delft University of Technology (1994).
- [149] N. C. POPA. *The (hkl) Dependence of Diffraction-Line Broadening Caused by Strain and Size for all Laue Groups in Rietveld Refinement*. Journal of Applied Crystallography (1998). **31**(2): 176–180. ISSN 00218898. doi: 10.1107/S0021889897009795.
- [150] T. UNGÁR und G. TICHY. *The Effect of Dislocation Contrast on X-Ray Line Profiles in Untextured Polycrystals*. Physica Status Solidi (a) (1999). **171**(2): 425–434. ISSN 00318965. doi: 10.1002/(SICI)1521-396X(199902)171:2<425::AID-PSSA425>3.0.CO;2-W.
- [151] T. UNGÁR, I. DRAGOMIR, A. RÉVÉSZ und A. BORBÉLY. *The contrast factors of dislocations in cubic crystals: The dislocation model of strain anisotropy in practice*. Journal of Applied Crystallography (1999). **32**(5): 992–1002. ISSN 00218898. doi: 10.1107/S0021889899009334.

- [152] R. KUŽEL und P. KLIMANEK. *X-ray diffraction line broadening due to dislocations in non-cubic materials. II. The case of elastic anisotropy applied to hexagonal crystals.* Journal of Applied Crystallography (**1988**). **21**(4): 363–368. ISSN 0021-8898. doi: 10.1107/S002188988800336X.
- [153] P. KLIMANEK und R. KUŽEL. *X-ray diffraction line broadening due to dislocations in non-cubic materials. I. General considerations and the case of elastic isotropy applied to hexagonal crystals.* Journal of Applied Crystallography (**1988**). **21**(1): 59–66. ISSN 0021-8898. doi: 10.1107/S0021889887009580.
- [154] J. MARTINEZ-GARCIA, M. LEONI und P. SCARDI. *A general approach for determining the diffraction contrast factor of straight-line dislocations.* Acta Crystallographica Section A (**2009**). **65**(2): 109–119. doi: 10.1107/S010876730804186X.
- [155] A. BORBÉLY, J. DRAGOMIR-CERNATESCU, G. RIBÁRIK und T. UNGÁR. *Computer program ANIZC for the calculation of diffraction contrast factors of dislocations in elastically anisotropic cubic, hexagonal and trigonal crystals.* Journal of Applied Crystallography (**2003**). **36**(1): 160–162. doi: 10.1107/S0021889802021581.
- [156] A. BORBÉLY, J. DRAGOMIR-CERNATESCU, G. RIBÁRIK und T. UNGÁR. *The Program Anizc: <http://metal.elte.hu/anizc/program-cubic.html>.*
- [157] A. LEONARDI und P. SCARDI. *Atomistic Model of Metal Nanocrystals with Line Defects: Contribution to Diffraction Line Profile.* Frontiers in Materials (**2015**). **1**(February): 1–10. doi: 10.3389/fmats.2014.00037.
- [158] A. LEONARDI und P. SCARDI. *Dislocation Effects on the Diffraction Line Profiles from Nanocrystalline Domains.* Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science (**2016**). **47**(12): 5722–5732. ISSN 10735623. doi: 10.1007/s11661-015-2863-y.
- [159] K. R. BEYERLEIN, M. LEONI und P. SCARDI. *Temperature diffuse scattering of nanocrystals.* Acta Crystallographica Section A (**2012**). **68**(3): 382–392. ISSN 0108-7673. doi: 10.1107/S0108767312009853.
- [160] R. LAKES. *Viscoelastic Materials.* Cambridge University Press, New York (**2009**). ISBN 9780521885683.
- [161] S. DARTEVELLE. *Numerical and granulometric approaches to geophysical granular flows.* Dissertation, Michigan Technological University (**2003**).
- [162] S. DARTEVELLE. *Granular Volcano Group - Home Page, <http://www.granular.org/>.*

-
- [163] R. NOVA. *The role of non-normality in soil mechanics and some of its mathematical consequences*. Computers and Geotechnics (2004). **31**(3): 185–191. ISSN 0266352X. doi: 10.1016/j.compgeo.2004.01.006.
- [164] U. F. KOCKS, A. S. ARGON und M. F. ASHBY. *Thermodynamics and kinetics of slip*, Band 19. Progress in Materials Science (1975).
- [165] A. S. ARGON. *Strengthening Mechanisms in Crystal Plasticity*. Oxford University Press, Oxford (2008).
- [166] M. GREWER und R. BIRRINGER. *Shear shuffling governs plastic flow in nanocrystalline metals: An analysis of thermal activation parameters*. Physical Review B (2014). **89**(18): 1–8. ISSN 1550235X. doi: 10.1103/PhysRevB.89.184108.
- [167] A. G. M. STEINBACH. *Deformationsverhalten und thermische Aktivierungsparameter von nanokristallinen PdAu-Legierungen*. Masterarbeit, Universität des Saarlandes (2015).
- [168] U. F. KOCKS und H. MECKING. *Physics and phenomenology of strain hardening: The FCC case*. Progress in Materials Science (2003). **48**(3): 171–273. ISSN 00796425. doi: 10.1016/S0079-6425(02)00003-8.
- [169] H. J. FROST und M. F. ASHBY. *Deformation-Mechanism Maps: The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics*. Pergamon Press (1982).
- [170] F. R. N. NABARRO. *Deformation of Crystals by the Motion of Single Lonsin, Report of a Conference on the Strength of Solids*. Technischer Bericht, Physical Society, Bristol (1948).
- [171] C. HERRING. *Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solid*. Journal of Applied Physics (1950). **21**(5): 437–445. ISSN 0021-8979. doi: 10.1063/1.1699681.
- [172] R. L. COBLE. *A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials*. Journal of Applied Physics (1963). **34**(1958): 1679–1684.
- [173] I. M. LIFSHITZ. *On the theory of diffusion-viscous flow of polycrystalline bodies*. Soviet Physics JETP (1963). **17**(44): 1349–1367.
- [174] G. B. GIBBS. *Fluage par diffusion dans les solides polycristallins*. Memoires Scientifiques De La Revue De Metallurgie (1965). **62**(10): 781.
- [175] R. RAJ und M. F. ASHBY. *On grain boundary sliding and diffusional creep*. Metallurgical Transactions (1971). **2**(4): 1113–1127. ISSN 0360-2133. doi: 10.1007/BF02664244.
- [176] G. I. TAYLOR. *Plastic Strain in Metals*. J. Inst. Metal. (1938). **62**: 307–324.

- [177] U. F. KOCKS. *The relation between polycrystal deformation and single-crystal deformation*. Metallurgical and Materials Transactions B (**1970**). **1**(5): 1121–1143. ISSN 1073-5615. doi: 10.1007/BF02900224.
- [178] T. G. LANGDON. *Grain boundary sliding revisited: Developments in sliding over four decades*. Journal of Materials Science (**2006**). **41**(3): 597–609. ISSN 00222461. doi: 10.1007/s10853-006-6476-0.
- [179] W. A. RACHINGER. *Relative grain translations in the plastic flow of aluminium*. J. Inst. Metals (**1952**). **81**.
- [180] H. LÜTHY, R. A. WHITE und O. D. SHERBY. *Grain boundary sliding and deformation mechanism maps*. Materials Science and Engineering (**1979**). **39**(2): 211–216. ISSN 00255416. doi: 10.1016/0025-5416(79)90060-0.
- [181] F. A. MOHAMED und T. G. LANGDON. *Deformation mechanism maps based on grain size*. Metallurgical Transactions (**1974**). **5**(11): 2339–2345. ISSN 0360-2133. doi: 10.1007/BF02644014.
- [182] T. G. LANGDON und F. A. MOHAMED. *A new type of deformation mechanism map for high-temperature creep*. Materials Science and Engineering (**1978**). **32**(2): 103–112. ISSN 0025-5416. doi: 10.1016/0025-5416(78)90029-0.
- [183] G. SAADA. *Hall-Petch revisited*. Materials Science and Engineering A (**2005**). **400-401**(1-2): 146–149. ISSN 09215093. doi: 10.1016/j.msea.2005.02.091.
- [184] D. J. DUNSTAN und A. J. BUSHBY. *Grain size dependence of the strength of metals: The Hall-Petch effect does not scale as the inverse square root of grain size*. International Journal of Plasticity (**2014**). **53**: 56–65. ISSN 07496419. doi: 10.1016/j.ijplas.2013.07.004.
- [185] S. TAKEUCHI. *The mechanism of the inverse Hall-Petch relation of nanocrystals*. Scripta Materialia (**2001**). **44**(8-9): 1483–1487. ISSN 13596462. doi: 10.1016/S1359-6462(01)00713-8.
- [186] M. AMES, M. GREWER, C. BRAUN und R. BIRRINGER. *Nanocrystalline metals go ductile under shear deformation*. Materials Science and Engineering A (**2012**). **546**: 248–257. ISSN 09215093. doi: 10.1016/j.msea.2012.03.061.
- [187] Y. M. WANG und E. MA. *Temperature and strain rate effects on the strength and ductility of nanostructured copper*. Appl. Phys. Lett. (**2003**). **83**(15): 3165–3167. doi: 10.1063/1.1618370.

- [188] A. C. LUND, T. G. NIEH und C. A. SCHUH. *Tension/compression strength asymmetry in a simulated nanocrystalline metal*. Phys. Rev. B (2004). **69**(1): 12.101. doi: 10.1103/PhysRevB.69.012101.
- [189] D. V. BACHURIN und P. GUMBSCH. *Accommodation processes during deformation of nanocrystalline palladium*. Acta Materialia (2010). **58**(16): 5491–5501. ISSN 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2010.06.026.
- [190] A. TSCHÖPE, R. BIRRINGER und H. GLEITER. *Calorimetric measurements of the thermal relaxation in nanocrystalline platinum*. Journal of Applied Physics (1992). **71**: 5391–5394. doi: 10.1063/1.350560.
- [191] A. TSCHÖPE und R. BIRRINGER. *Thermodynamics of nanocrystalline platinum*. Acta Metall. Mater. (1993). **41**(9): 2791–2796. doi: 10.1016/0956-7151(93)90147-K.
- [192] J. KARCH, R. BIRRINGER und H. GLEITER. *Ceramics ductile at low temperature*. Nature (1987). **330**(6148): 556–558. ISSN 0028-0836. doi: 10.1038/330556a0.
- [193] A. CHOKSHI, A. ROSEN, J. KARCH und H. GLEITER. *On the validity of the Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials*. Scripta Metallurgica (1989). **23**(10): 1679–1683. ISSN 0036-9748. doi: 10.1016/0036-9748(89)90342-6.
- [194] V. YAMAKOV, D. WOLF, S. R. PHILLIPOT und H. GLEITER. *Grain-boundary diffusion creep in nanocrystalline palladium by molecular-dynamics simulation*. Acta Materialia (2002). **50**(1): 61–73. ISSN 13596454. doi: 10.1016/S1359-6454(01)00329-9.
- [195] J. MARKMANN, P. BUNZEL, H. RÖSNER, K. W. LIU, K. A. PADMANABHAN, R. BIRRINGER, H. GLEITER und J. WEISSMÜLLER. *Microstructure evolution during rolling of inert-gas condensed palladium*. Scripta Mat. (2003). **49**: 637–644. doi: 10.1016/S1359-6462(03)00401-9.
- [196] H. HAHN, P. MONDAL und K. PADMANABHAN. *Plastic deformation of nanocrystalline materials*. Nanostructured Materials (1997). **9**(1-8): 603–606. ISSN 09659773. doi: 10.1016/S0965-9773(97)00135-9.
- [197] I. A. OVID’KO und A. G. SHEINERMAN. *Enhanced ductility of nanomaterials through optimization of grain boundary sliding and diffusion processes*. Acta Mater. (2009). **57**(7): 2217–2228. ISSN 1359-6454. doi: 10.1016/j.actamat.2009.01.030.
- [198] N. Q. VO, R. S. AVERBACK, P. BELLON und A. CARO. *Limits of hardness at the nanoscale: Molecular dynamics simulations*. Physical Review B (2008). **78**(24): 2–5. ISSN 10980121. doi: 10.1103/PhysRevB.78.241402.

- [199] H. VAN SWYGENHOVEN und P. DERLET. *Grain-boundary sliding in nanocrystalline fcc metals*. Physical Review B (2001). **64**(22): 1–9. ISSN 0163-1829. doi: 10.1103/PhysRevB.64.224105.
- [200] J. WEISSMÜLLER, J. MARKMANN, M. GREWER und R. BIRRINGER. *Kinematics of polycrystal deformation by grain boundary sliding*. Acta Materialia (2011). **59**(11): 4366–4377. ISSN 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2011.03.060.
- [201] T. J. RUPERT. *Solid solution strengthening and softening due to collective nanocrystalline deformation physics*. Scripta Materialia (2014). **81**: 44–47. ISSN 13596462. doi: 10.1016/j.scriptamat.2014.03.006.
- [202] Z. X. WU, Y. W. ZHANG, M. H. JHON und D. J. SROLOVITZ. *Anatomy of nanomaterial deformation: Grain boundary sliding, plasticity and cavitation in nanocrystalline Ni*. Acta Materialia (2013). **61**(15): 5807–5820. ISSN 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2013.06.026.
- [203] Y. IVANISENKO, L. KURMANAEVA, J. WEISSMÜLLER, K. YANG, J. MARKMANN, H. RÖSNER, T. SCHERER und H.-J. FECHT. *Deformation mechanisms in nanocrystalline palladium at large strains*. Acta Mater. (2009). **57**(11): 3391–3401. ISSN 1359-6454. doi: 10.1016/j.actamat.2009.03.049.
- [204] J. W. CAHN und J. E. TAYLOR. *A unified approach to motion of grain boundaries, relative tangential translation along grain boundaries, and grain rotation*. Acta Materialia (2004). **52**(16): 4887–4898. ISSN 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2004.02.048.
- [205] J. W. CAHN, Y. MISHIN und A. SUZUKI. *Coupling grain boundary motion to shear deformation*. Acta Materialia (2006). **54**(19): 4953–4975. ISSN 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2006.08.004.
- [206] M. LEGROS, D. S. GIANOLA und K. J. HEMKER. *In situ TEM observations of fast grain-boundary motion in stressed nanocrystalline aluminum films*. Acta Materialia (2008). **56**(14): 3380–3393. ISSN 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2008.03.032.
- [207] A. RAJABZADEH, F. MOMPIOU, M. LEGROS und N. COMBE. *Elementary Mechanisms of Shear-Coupled Grain Boundary Migration*. Physical Review Letters (2013). **110**(26): 265.507. ISSN 0031-9007. doi: 10.1103/PhysRevLett.110.265507.
- [208] N. COMBE, F. MOMPIOU und M. LEGROS. *Disconnections, kinks and competing modes in shear-coupled grain boundary migration*. Physical Review B (2016). **93**(2): 024.109. ISSN 2469-9950. doi: 10.1103/PhysRevB.93.024109.
- [209] N. COMBE, F. MOMPIOU und M. LEGROS. *Shear-coupled grain-boundary migration dependence on normal strain/stress*. Physical Review Materials (2017). **1**(3): 1–7. ISSN 24759953. doi: 10.1103/PhysRevMaterials.1.033605.

- [210] S. V. BOBYLEV, N. F. MOROZOV und I. A. OVID'KO. *Cooperative grain boundary sliding and migration process in nanocrystalline solids*. Physical Review Letters (2010). **105**(5): 1–4. ISSN 00319007. doi: 10.1103/PhysRevLett.105.055504.
- [211] M. GREWER und R. BIRRINGER. *Shear shuffling governs plastic flow in nanocrystalline metals: An analysis of thermal activation parameters*. Physical Review B (2014). **89**(18): 1–9. ISSN 1550235X. doi: 10.1103/PhysRevB.89.184108.
- [212] Z. SHAN, E. A. STACH, J. M. K. WIEZOREK, J. A. KNAPP, D. M. FOLLSTAEDT und S. X. MAO. *Grain Boundary-Mediated Plasticity in Nanocrystalline Nickel*. Science (2004). **305**: 654–657. doi: 10.1126/science.1098741.
- [213] A. KOBLER. *Untersuchung der Deformationsmechanismen in nanostrukturierten Metallen und Legierungen mit Transmissionselektronenmikroskopie*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2015).
- [214] B. CHEN, L. ZHU, Y. XIN und J. LEI. *Grain Rotation in Plastic Deformation*. Quantum Beam Science (2019). **3**(3): 17. ISSN 2412-382X. doi: 10.3390/qubs3030017.
- [215] J. MARKMANN. *Mikrostrukturuntersuchungen an kaltgewalztem nanokristallinem Palladium*. Dissertation, Universität des Saarlandes (2005).
- [216] J. MARKMANN, P. BUNZEL, H. RÖSNER, K. W. LIU, K. A. PADMANABHAN, R. BIRRINGER, H. GLEITER und J. WEISSMÜLLER. *Microstructure evolution during rolling of inert-gas condensed palladium*. Scripta Materialia (2003). **49**(7): 637–644. ISSN 13596462. doi: 10.1016/S1359-6462(03)00401-9.
- [217] R. J. ASARO und S. SURESH. *Mechanistic models for the activation volume and rate sensitivity in metals with nanocrystalline grains and nano-scale twins*. Acta Mater. (2005). **53**(12): 3369–3382. ISSN 1359-6454. doi: 10.1016/j.actamat.2005.03.047.
- [218] A. FRØSETH, P. DERLET und H. VAN SWYGENHOVEN. *Dislocations emitted from nanocrystalline grain boundaries: nucleation and splitting distance*. Acta Materialia (2004). **52**(20): 5863–5870. ISSN 1359-6454. doi: 10.1016/J.ACTAMAT.2004.09.001.
- [219] A. KOBLER, J. LOHMILLER, J. SCHÄFER, M. KERBER, A. CASTRUP, A. KASHIWAR, P. A. GRUBER, K. ALBE, H. HAHN und C. KÜBEL. *Deformation-induced grain growth and twinning in nanocrystalline palladium thin films*. Beilstein Journal of Nanotechnology (2013). **4**(1): 554–566. ISSN 21904286. doi: 10.3762/bjnano.4.64.
- [220] P. GU, M. DAO, R. J. ASARO und S. SURESH. *A unified mechanistic model for size-dependent deformation in nanocrystalline and nanotwinned metals*. Acta Materialia (2011). **59**(18): 6861–6868. ISSN 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2011.07.019.

- [221] P. GU, M. DAO, R. J. ASARO und S. SURESH. *A unified mechanistic model for size-dependent deformation in nanocrystalline and nanotwinned metals*. *Acta Materialia* (2011). **59**(18): 6861–6868. ISSN 1359-6454. doi: 10.1016/J.ACTAMAT.2011.07.019.
- [222] E. MA, Y. M. WANG, Q. H. LU, M. L. SUI, L. LU und K. LU. *Strain hardening and large tensile elongation in ultrahigh-strength nano-twinned copper*. *Applied Physics Letters* (2004). **85**(21): 4932–4934. ISSN 00036951. doi: 10.1063/1.1814431.
- [223] Y. WANG und X. CHENG. *Nanocrystalline Aluminum*. *Science* (2003). **300**(May): 1275–1277. doi: 10.1126/science.1083727.
- [224] D. V. BACHURIN und P. GUMBSCH. *Elastic and plastic anisotropy after straining of nanocrystalline palladium*. *Physical Review B* (2012). **85**(8): 1–9. ISSN 10980121. doi: 10.1103/PhysRevB.85.085407.
- [225] A. C. LUND und C. A. SCHUH. *Strength asymmetry in nanocrystalline metals under multiaxial loading*. *Acta Materialia* (2005). **53**(11): 3193–3205. ISSN 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2005.03.023.
- [226] A. S. ARGON und S. YIP. *The strongest size*. *Philosophical Magazine Letters* (2006). **86**(11): 713–720. ISSN 0950-0839. doi: 10.1080/09500830600986091.
- [227] J. R. TRELEWICZ und C. A. SCHUH. *The Hall-Petch breakdown in nanocrystalline metals: A crossover to glass-like deformation*. *Acta Materialia* (2007). **55**(17): 5948–5958. ISSN 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2007.07.020.
- [228] C. A. SCHUH, T. C. HUFNAGEL und U. RAMAMURTY. *Mechanical behavior of amorphous alloys*. *Acta Materialia* (2007). **55**(12): 4067–4109. ISSN 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2007.01.052.
- [229] A. L. GREER und E. MA. *Bulk Metallic Glasses: At the Cutting Edge of Metals Research*. *MRS Bulletin* (2007). **32**(8): 611–619. ISSN 0883-7694. doi: 10.1557/mrs2007.121.
- [230] M. M. TREXLER und N. N. THADHANI. *Mechanical properties of bulk metallic glasses*. *Progress in Materials Science* (2010). **55**(8): 759–839. ISSN 00796425. doi: 10.1016/j.pmatsci.2010.04.002.
- [231] A. L. GREER, Y. Q. CHENG und E. MA. *Shear bands in metallic glasses*. *Materials Science and Engineering R: Reports* (2013). **74**(4): 71–132. ISSN 0927796X. doi: 10.1016/j.mser.2013.04.001.

- [232] D. WOLF, V. YAMAKOV, S. R. PHILLPOT, A. MUKHERJEE und H. GLEITER. *Deformation of nanocrystalline materials by molecular-dynamics simulation: Relationship to experiments?* Acta Materialia (2005). **53**(1): 1–40. ISSN 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2004.08.045.
- [233] M. GREWER, J. MARKMANN, R. KAROS, W. ARNOLD und R. BIRRINGER. *Shear softening of grain boundaries in nanocrystalline Pd.* Acta Materialia (2011). **59**(4): 1523–1529. ISSN 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2010.11.016.
- [234] I. M. HODGE. *Enthalpy relaxation and recovery in amorphous materials.* Journal of Non-Crystalline Solids (1994). **169**(3): 211–266. ISSN 0022-3093. doi: 10.1016/0022-3093(94)90321-2.
- [235] R. WÜRSCHUM. *Struktur und Diffusionseigenschaften Nanokristalliner Metalle und Legierungen.* Dissertation, Universität Stuttgart (1997).
- [236] H. OKAMOTO und T. B. MASSALSKI. *The Au-Pd (Gold-Palladium) System.* Bulletin of Alloy Phase Diagrams (1985). **6**(3): 229–235.
- [237] Y. KAWASAKI, S. INO und S. OGAWA. *Electron Diffraction Study on the Superlattice Formation in the Gold-Palladium Alloy System.* Journal of the Physical Society of Japan (1971). **30**(6): 1758–1759. ISSN 0031-9015. doi: 10.1143/JPSJ.30.1758.
- [238] C. BRAUN. *Untersuchung der skalenabhängigen mechanischen Eigenschaften von nanokristallinem Palladium mit Indentationsmethoden.* Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (2009).
- [239] J. MARKMANN, V. YAMAKOV und J. WEISSMÜLLER. *Validating grain size analysis from X-ray line broadening: A virtual experiment.* Scripta Materialia (2008). **59**(1): 15–18. ISSN 13596462. doi: 10.1016/j.scriptamat.2008.02.056.
- [240] H. P. KLUG und L. E. ALEXANDER. *X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials.* Wiley-Interscience, 2. Auflage (1974).
- [241] C. E. KRILL. *Versuchsanleitung zur Röntgenbeugung, Universität des Saarlandes.*
- [242] I. C. NOYAN und J. B. COHEN. *Residual Stress - Measurement by Diffraction and Interpretation.* Materials Research and Engineering. Springer-Verlag (1987).
- [243] J. B. NELSON und D. P. RILEY. *An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals.* Proceedings of the Physical Society (1945). **57**(3): 160–177. ISSN 0959-5309. doi: 10.1088/0959-5309/57/3/302.
- [244] M. HOFFMANN und R. BIRRINGER. *Elastic and plastic behavior of submicrometer-sized polycrystalline NiAl.* Acta Mater. (1996). **44**(7): 2729–2736.

- [245] R. TRUPELL, C. ELBAUM und B. B. CHICK. *Ultrasonic methods in solid state physics*. Academic Press (**1969**). ISBN 9781483233185.
- [246] P. G. SANDERS, J. A. EASTMAN und J. R. WEERTMAN. *Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium*. *Acta Mater.* (**1997**). **45**(10): 4019–4025.
- [247] G. J. FAN, L. F. FU, Y. D. WANG, Y. REN, H. CHOO, P. K. LIAW, G. Y. WANG und N. D. BROWNING. *Uniaxial tensile plastic deformation of a bulk nanocrystalline alloy studied by a high-energy X-ray diffraction technique*. *Applied Physics Letters* (**2006**). **89**(10): 10–13. ISSN 00036951. doi: 10.1063/1.2348783.
- [248] M. AMES, J. MARKMANN und R. BIRRINGER. *Mechanical testing via dominant shear deformation of small-sized specimen*. *Materials Science and Engineering A* (**2010**). **528**(1): 526–532. ISSN 09215093. doi: 10.1016/j.msea.2010.09.049.
- [249] R. VALIEV, R. ISLAMGALIEV und I. ALEXANDROV. *Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation*. *Progress in Materials Science* (**2000**). **45**(2): 103–189. ISSN 00796425. doi: 10.1016/S0079-6425(99)00007-9.
- [250] D. RITTEL und G. RAVICHANDRAN. *A shear compression specimen for large strain testing*. *Experimental Mechanics* (**2002**). **42**(1): 58–64. ISSN 0014-4851. doi: 10.1007/BF02411052.
- [251] A. DOROGOY und D. RITTEL. *A numerical study of the applicability of the shear compression specimen to parabolic hardening materials*. *Experimental Mechanics* (**2006**). **46**(3): 355–366. ISSN 00144851. doi: 10.1007/s11340-006-6414-8.
- [252] J. U. NEUROHR. *Einfluss von Alterungseffekten auf die Plastizität von naokristallinen Palladium-Gold-Legierungen*. Bachelorarbeit, Universität des Saarlandes (**2014**).
- [253] V. DYADKIN, P. PATTISON, V. DMITRIEV und D. CHERNYSHOV. *A new multipurpose diffractometer PILATUS@SNBL*. *Journal of Synchrotron Radiation* (**2016**). **23**(3): 825–829. ISSN 1600-5775. doi: 10.1107/S1600577516002411.
- [254] P. SCHERRER. *Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen*. *Kolloidchemie*. Spamer, Leipzig (**1920**).
- [255] J. MARKMANN, D. BACHURIN, L. SHAO, P. GUMBSCH und J. WEISSMÜLLER. *Microstrain in nanocrystalline solids under load by virtual diffraction*. *Europhysics Letters* (**2010**). **89**(6): 66.002. ISSN 0295-5075. doi: 10.1209/0295-5075/89/66002.
- [256] M. AMES, J. MARKMANN, R. KAROS, A. MICHELS, A. TSCHÖPE und R. BIRRINGER. *Unraveling the nature of room temperature grain growth in nanocrystalline materials*. *Acta Materialia* (**2008**). **56**(16): 4255–4266. ISSN 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2008.04.051.

- [257] J. A. LOHMILLER. *Investigation of deformation mechanisms in nanocrystalline metals and alloys by in situ synchrotron X-ray diffraction*. Dissertation, KIT (2013). doi: 10.5445/ksp/1000031997.
- [258] T. UNGÁR und A. BORBÉLY. *The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: A new approach to line profile analysis*. Applied Physics Letters (1996). 69(November): 3173–3175. ISSN 00036951. doi: 10.1063/1.117951.
- [259] C. E. KRIL und R. BIRRINGER. *Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis*. Philosophical Magazine A (1998). 77(3): 621–640. ISSN 0141-8610. doi: 10.1080/01418619808224072.
- [260] J. I. LANGFORD. *A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function*. Journal of Applied Crystallography (1978). 11(1): 10–14. ISSN 0021-8898. doi: 10.1107/S0021889878012601.
- [261] T. H. DE KEIJSER, J. I. LANGFORD, E. J. MITTEMEIJER und A. B. P. VOGELS. *Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening*. J. Appl. Crystallogr. (1982). 15(3): 308–314. doi: 10.1107/S0021889882012035.
- [262] C. KUNKA, B. L. BOYCE, S. M. FOILES und R. DINGREVILLE. *Revealing inconsistencies in X-ray width methods for nanomaterials*. Nanoscale (2019). 11(46): 22.456–22.466. ISSN 2040-3364. doi: 10.1039/C9NR08268A.
- [263] P. SCARDI. *Recent advancements in Whole Powder Pattern Modelling*. Zeitschrift für Kristallographie Supplements (2008). 2008(27): 101–111. ISSN 0930-486X. doi: 10.1524/zksu.2008.0014.
- [264] L. REBUFFI, A. TROIAN, R. CIANCIO, E. CARLINO, A. AMIMI, A. LEONARDI und P. SCARDI. *On the reliability of powder diffraction Line Profile Analysis of plastically deformed nanocrystalline systems*. Scientific Reports (2016). 6. ISSN 20452322. doi: 10.1038/srep20712.
- [265] J. WEISSMÜLLER und J. W. CAHN. *Mean stresses in microstructures due to interface stresses: A generalization of a capillary equation for solids*. Acta Materialia (1997). 45(5): 1899–1906. ISSN 1359-6454. doi: 10.1016/S1359-6454(96)00314-X.
- [266] P. ZIMMER und R. BIRRINGER. *Measuring the interface stress of nanocrystalline iron*. Applied Physics Letters (2008). 92(8): 2008–2010. ISSN 00036951. doi: 10.1063/1.2888751.
- [267] E. ZECHMANN. *Make Icosahedron, MathWorks Matlab Central File Exchange*, https://de.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/19169-make-icosahedron?s_tid=mwa_osa_a (2018).

- [268] H. ABDOLVAND, J. WRIGHT und A. J. WILKINSON. *Strong grain neighbour effects in polycrystals*. Nature Communications (2018). 9(1): 171. ISSN 2041-1723. doi: 10.1038/s41467-017-02213-9.
- [269] E. BICKEL. *Die Metallischen Werkstoffe des Maschinenbaues*. Springer, Berlin/Heidelberg (2013). ISBN 9783642863158.
- [270] M. F. ASHBY. *The deformation of plastically non-homogeneous materials*. The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics (1970). 21(170): 399–424. doi: 10.1080/14786437008238426.
- [271] M. THIRION. *Untersuchung der elastischen Eigenschaften von nanokristallinem Palladium*. Dissertation, Universität des Saarlandes (2006).
- [272] P. E. DONOVAN. *A yield criterion for Pd40Ni40P20 metallic glass*. Acta Metallurgica (1989). 37(2): 445–456. ISSN 00016160. doi: 10.1016/0001-6160(89)90228-9.
- [273] C. A. SCHUH, T. C. HUFNAGEL und U. RAMAMURTY. *Mechanical behavior of amorphous alloys*. Acta Materialia (2007). 55(12): 4067–4109. ISSN 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2007.01.052.
- [274] X. ZHOU, Z. FENG, L. ZHU, J. XU, L. MIYAGI, H. DONG, H. SHENG, Y. WANG, Q. LI, Y. MA, H. ZHANG, J. YAN, N. TAMURA, M. KUNZ, K. LUTKER, T. HUANG, D. A. HUGHES, X. HUANG und B. CHEN. *High-pressure strengthening in ultrafine-grained metals*. Nature (2020). 579(7797): 67–72. ISSN 14764687. doi: 10.1038/s41586-020-2036-z.
- [275] S. VYAZOVKIN, A. K. BURNHAM, J. M. CRIADO, L. A. PÉREZ-MAQUEDA, C. POPESCU und N. SBIRRAZZUOLI. *ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data*. Thermochemica Acta (2011). 520(1-2): 1–19. ISSN 00406031. doi: 10.1016/j.tca.2011.03.034.
- [276] C. BRAUN, J. M. DAKE, C. E. KRILL und R. BIRRINGER. *Abnormal grain growth mediated by fractal boundary migration at the nanoscale*. Scientific Reports (2018). 8(1): 1–6. ISSN 20452322. doi: 10.1038/s41598-018-19588-4.
- [277] W. RAUSCHER und W. KÖSTER. *Relations Between the Modulus of Binary Alloys and their Structure*. National Advisory Committee for Aeronautics (1951). 1321.
- [278] D. METTUS, M. J. DECKARM, A. LEIBNER, R. BIRRINGER, M. STOLPE, R. BUSCH, D. HONECKER, J. KOHLBRECHER, P. HAUTLE, N. NIKETIC, J. R. FERNÁNDEZ, L. F. BARQUÍN und A. MICHELS. *Magnetic small-angle neutron scattering on bulk metallic glasses: A feasibility study for imaging displacement fields*. Phys. Rev. Materials (2017). 1: 074.403. doi: 10.1103/PhysRevMaterials.1.074403.

- [279] C. ZEITZ, T. FAIDT, S. GRANDTHYLL, H. HÄHL, N. THEWES, C. SPENGLER, J. SCHMAUCH, M. J. DECKARM, C. GACHOT, H. NATTER, M. HANNIG, F. MÜLLER und K. JACOBS. *Synthesis of Hydroxyapatite Substrates: Bridging the Gap between Model Surfaces and Enamel*. ACS Applied Materials and Interfaces (2016). 8(39). ISSN 19448252. doi: 10.1021/acsami.6b10089.

Publikationsübersicht

- M. J. DECKARM, N. BOUSSARD, C. BRAUN und R. BIRRINGER. *Structural relaxation of nanocrystalline PdAu alloy: Mapping pathways through the potential energy landscape*. Journal of Applied Physics (2020). **127**(12): 125.115. ISSN 0021-8979. doi: 10.1063/1.5141525.
- M. J. DECKARM, C. BRAUN und R. BIRRINGER. *Structural relaxation of nanocrystalline PdAu alloy: Probing the spectrum of potential barriers*. Journal of Applied Physics (2019). **126**(20): 205.102. ISSN 0021-8979. doi: 10.1063/1.5121520.
- D. METTUS, M. J. DECKARM, A. LEIBNER, R. BIRRINGER, M. STOLPE, R. BUSCH, D. HONECKER, J. KOHLBRECHER, P. HAUTLE, N. NIKETIC, J. R. FERNÁNDEZ, L. F. BARQUÍN und A. MICHELS. *Magnetic small-angle neutron scattering on bulk metallic glasses: A feasibility study for imaging displacement fields*. Phys. Rev. Materials (2017). **1**: 074.403. doi: 10.1103/PhysRevMaterials.1.074403.
- J. WEHRS, M. J. DECKARM, J. M. WHEELER, X. MAEDER, R. BIRRINGER, S. MISCHLER und J. MICHLER. *Elevated temperature, micro-compression transient plasticity tests on nanocrystalline Palladium-Gold: Probing activation parameters at the lower limit of crystallinity*. Acta Materialia (2017). **129**: 124–137. ISSN 13596454. doi: 10.1016/j.actamat.2017.02.045.
- M. GREWER, C. BRAUN, M. J. DECKARM, J. LOHMILLER, P. A. GRUBER, V. HONKIMÄKI und R. BIRRINGER. *Anatomizing deformation mechanisms in nanocrystalline Pd90Au10*. Mechanics of Materials (2017). **114**: 254–267. ISSN 0167-6636. doi: 10.1016/J.MECHMAT.2017.08.010.
- C. ZEITZ, T. FAIDT, S. GRANDTHYLL, H. HÄHL, N. THEWES, C. SPENGLER, J. SCHMAUCH, M. J. DECKARM, C. GACHOT, H. NATTER, M. HANNIG, F. MÜLLER und K. JACOBS. *Synthesis of Hydroxyapatite Substrates: Bridging the Gap between Model Surfaces and Enamel*. ACS Applied Materials and Interfaces (2016). **8**(39). ISSN 19448252. doi: 10.1021/acsami.6b10089.

Danksagung

Zum Schluss möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich bei meiner Arbeit während der Promotion unterstützt haben und so die Entstehung dieser Dissertation überhaupt erst ermöglichten.

Prof.-Dr. Rainer Birringer hat mir über viele Jahre ein freies Arbeiten und Forschen an nanokristallinen Metallen unter optimalen Bedingungen ermöglicht. Dabei hat er den Fortgang meiner Arbeit stets mit Interesse begleitet und stand jederzeit für Diskussionen, Ratschläge und Ermutigungen zur Verfügung. Herzlichen Dank dafür.

Prof.-Dr. Christian Motz danke ich dafür, dass er sich zur Anfertigung des Zweitgutachtens bereit erklärt hat.

Der DFG danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Bei meinem langjährigen Bürokollegen Andreas Leibner möchte ich mich für die Zusammenarbeit an den Vorbereitungen und der Durchführung der ESRF-Experimente 2016 bedanken. An der ESRF wurden wir von Artem Malyeyev unterstützt, der dafür eine ganze Woche seiner Zeit als Master-Student an unserem Lehrstuhl geopfert hat. Herzlichen Dank auch dafür.

Des Weiteren möchte ich mich bei Jörg Schwarz für seine Unterstützung bei der Konstruktion des Testaufbaus und bei Jörg Schmauch für die Unterstützung bei der Charakterisierung der Proben bedanken.

Außerdem gilt mein Dank den Mitarbeitern der Beamline ID11 der ESRF, Dr. Marta Majkut, Dr. Jonathan Wright und Dr. Vadim Dyadkin, die uns bei der Durchführung der Experimente unterstützt haben. Vadim Dyadkin danke ich insbesondere für die Anpassung seiner Software *Bubble*, mit der die ESRF-Daten in eine für uns nutzbare Form übertragen werden konnten.

Ganz herzlich bedanken möchte ich mich auch bei meinen Testlesern und Korrektoren Manuel Grewer, Anja Steinbach, Madlen Witt, Jörg Schmauch und Anja Duvencek, durch deren Hilfe die Qualität dieses Schriftstücks in kurzer Zeit dramatisch verbessert wurde.

Zusätzlich gilt mein Dank den vielen Diskussionspartnern, durch die ich in den Jahren meiner Promotion vieles über nanokristalline Metalle, Thermodynamik und Streuung lernen konnte. Ein besonderes Dankeschön gilt hier innerhalb der Arbeitsgruppe Rainer Birringer, Manuel Grewer, Christian Braun, Andreas Leibner und Andreas Tschöpe, sowie den „externen“ Diskussionspartnern Dr. Paolo Scardi, Dr. Michael Atzmon, Dr. Karsten Albe, Dr. Juri Wehrs, Dr. Johann Michler, Dr. Jeffrey Wheeler, Dr. Jürgen Markmann, Dr. Moritz Stolpe, Dr. Patric Gruber, Dr. Werner Skrotzki, Dr. Carl E. Krill und Dr. Michael J. Demkowicz.

Schließlich möchte ich mich bei allen (ehemaligen) Mitgliedern des Lehrstuhls Birringer für die schöne Zeit, die interessanten Gespräche in der Kaffeebar und die Grillfeste zu allen Jahreszeiten bedanken. Dank euch habe ich mich auch am Lehrstuhl zu Hause gefühlt und bin jeden Tag gerne ins Büro gekommen.

Freunden und Familie danke ich für die Abwechslung zum und willkommene Ablenkung vom Uni-Alltag, für gute Ratschläge und schöne Erinnerungen.

Anja Duvneck möchte ich dafür danken, dass sie eine bemerkenswerte Toleranz an den Tag gelegt hat, wenn ich mal spät von der Uni kam und wenn ich zu Hause geistig öfters mal nicht anwesend war. Außerdem dafür, dass sie mir in den intensiveren Abschnitten der Promotion zu Hause den Rücken freigehalten hat und immer ein offenes Ohr für Frust und Freude bei der Wissenschaft hatte.