

- JAMES, H. M. & KEENAN, T. A. (1959). *J. Chem. Phys.* **31**, 12.
 KIHARA, T. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1119.
 KIHARA, T. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 877.
 SCHALLAMACH, A. (1939). *Proc. Roy. Soc. A* **171**, 569.
 SUGAWARA, T. & KANDA, E. (1952). *Sci. Rep. R.I. Tohoku Univ. (Japan)*, **A4**, 607.
 WYCKOFF, R. W. G. (1963). *Crystal Structures*, 2nd ed. Vol. 1. New York: John Wiley.
 WYCKOFF, R. W. G. (1964). *Crystal Structures*, 2nd ed. Vol. 2. New York: John Wiley.
 WYCKOFF, R. W. G. (1966). *Crystal Structures*, 2nd ed. Vol. 5. New York: John Wiley.
 YAMAMOTO, T. (1968). *J. Chem. Phys.* **48**, 3193.

Acta Cryst. (1970). **A26**, 320

Untersuchung über die Begrenzung röntgenographisch ermittelter Teilchengrößen

VON RENATE STERZEL UND W. STERZEL

Institut für anorganische Chemie der Universität Frankfurt, Deutschland

(Eingegangen am 25. November 1968 und wiedereingereicht am 8. April 1969)

Changes of particle size and strain during annealing of cold-worked aluminum powders have been determined by measuring X-ray line breadths. Aluminum powders ground under special conditions show a decrease in particle size as well as a reduction of strains within certain ranges of temperature. This is due to polygonization processes and allows conclusions to be drawn regarding the limits of coherent regions of X-ray diffraction. The X-ray measurements were supplemented by electron microscope studies.

1. Bestimmung von Teilchengrößen und Gitterverzerrungen aus Linienbreiten

Breite und Form der Beugungslinien in Röntgendiagrammen werden durch die Abweichungen der reflektierenden Kristallteilchen vom idealen Gitterbau beeinflusst. Auf Grund der unterschiedlichen Abhängigkeit vom Bragg'schen Beugungswinkel kann die Verbreiterung durch kleine Teilchen von der durch Gitterverzerrungen getrennt werden. Für diese Trennung sind allerdings Annahmen über die Verteilungsfunktionen der Teilchengrößen und Gitterverzerrungen erforderlich. Obwohl die röntgenographisch ermittelten Größen für die Beurteilung des Störungsgrades eines Materials und besonders für den Vergleich von Präparaten sehr wertvoll sind, ist nur sehr wenig über die reale Bedeutung der gewonnenen röntgenographischen Teilchengrößen bekannt.

Bei der Einführung des Teilchengrößenbegriffs in diesem Zusammenhang durch Scherrer (1918) wurde davon ausgegangen, dass ein Präparat aus Bereichen besteht, innerhalb derer eine kohärente Beugung der Röntgenstrahlung erfolgt und die bezüglich der Interferenz der Strahlung klar voneinander getrennt sind. Im realen Material gibt es jedoch alle Übergänge zwischen völlig getrennten Kristallteilchen und Bereichen, die auf Grund einzelner Versetzungen nur sehr geringe Orientierungsunterschiede aufweisen.

Williamson & Hall (1953) kamen bei der Untersuchung von verformten Metallen zu der Ansicht, dass man als röntgenographische Teilchengröße bei der Auswertung von Linienbreiten den mittleren Abstand der Versetzungslinien erfasst. In einer späteren Arbeit

von Williamson & Smallman (1956) wird diese Vorstellung etwas modifiziert und nur im stark verformten und im weitgehend rekristallisierten Zustand werden unregelmäßig verteilte Versetzungen angenommen, deren mittlerer Abstand die röntgenographische Teilchengröße ergibt.

Eigene Untersuchungen an stark verformten Aluminiumpulvern ergaben, dass für einige Präparate in gewissen Bereichen der Erholung die aus den Integralbreiten der Röntgenbeugungslinien ermittelten Teilchengrößen beim Erhitzen abnehmen. Diese Teilchengrößenabnahme erfolgt bei gleichzeitigem Rückgang der gemessenen Gitterverzerrungen. Die genaue Bestimmung der Teilchengrößen und Gitterverzerrungen einer Reihe stark verformter Präparate bei möglichst vielen Stufen der Rekristallisation versprach deshalb neue Informationen über die Begrenzung der röntgenographischen Kohärenz in polykristallinem Material.

2. Die verwendeten Aluminiumpräparate

Die untersuchten Aluminiumpulver wurden durch Mahlen in einer Kugelmühle aus einem Material hoher Reinheit gewonnen. Durch den Mahlprozess, der in verschiedenen Mahlflüssigkeiten unter Edelgasatmosphäre mit dosierten Sauerstoffanteilen erfolgte, wurden feinteilige Aluminiumpulver mit sehr hohem Störungsgrad erhalten. Nach Untersuchungen von Royen & Romeis (1962) sind in solchen Aluminiumpulvern die Gitterstörungen durch eingemahlene Oxidteilchen bzw. durch die Oxidbedeckung der Oberflächen stabilisiert, und die Rekristallisation ist auch bei höheren Temperaturen stark gehemmt.

Die Eigenschaften der Metallpulver sind stark von der verwendeten Mahlflüssigkeit abhängig. Bei der Verwendung von Benzol wurden feinkörnige Pulver erhalten, deren extrem hoher Störungsgrad besonders temperaturstabil ist, wenn beim Mahlen durch Sauerstoff der Oxidgehalt erhöht wurde. Bei Verwendung von Butylacetat als Mahlflüssigkeit entstanden sehr dünne blättchenförmige Pulverteilchen, die wegen ihrer guten Durchstrahlbarkeit einer direkten elektronenmikroskopischen Untersuchung zugänglich waren.

Um das Rekristallisationsverhalten der Präparate genau zu erfassen, wurde jedes der Aluminiumpulver nach der Untersuchung bei Zimmertemperatur bei 8 verschiedenen Temperaturen zwischen 50 und 500 °C jeweils drei Stunden im Vakuum getempert und jede dieser Rekristallisationsstufen röntgenographisch untersucht.

3. Die röntgenographische Untersuchung der Präparate

Als Standardmethode für die Ermittlung von Teilchengrößen und Gitterverzerrungen wurde die Auswertung der integralen Breiten der Röntgenbeugungslinien herangezogen. Die Trennung der Beiträge zur Gesamtverbreiterung, die durch Gitterverzerrungen bzw. durch kleine kohärente Teilchen verursacht werden, erfolgte unter Annahme von Gaussverteilungen

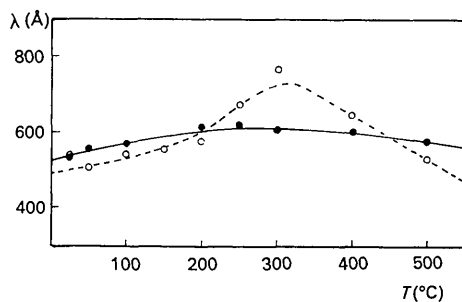


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der Teilchengröße bei in Benzol gemahlenem Aluminiumpulver.

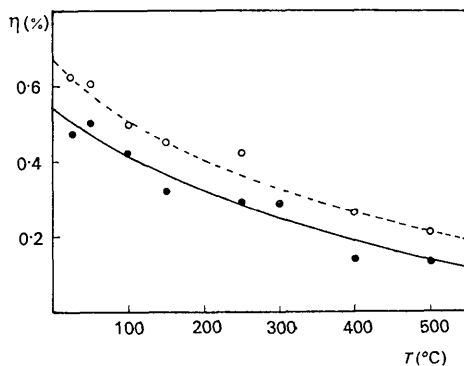


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der Gitterverzerrungen bei in Benzol gemahlenem Aluminiumpulver.

wie von Royen & Romeis (1962) vorgeschlagen wurde. Die mittleren Verzerrungen und Teilchengrößen werden dann aus der folgenden Gleichung gewonnen:

$$\left(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{1}{D}\right)^2 + \left(\frac{\eta \sin \theta}{\lambda}\right)^2$$

Im dieser Gleichung ist β die gemessene und bezüglich apparativer Verbreiterung und des α_2 -Anteils korrigierte Integralbreite des Reflexes, θ der Bragg'sche Reflexionswinkel, λ die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung, D ist die gesuchte mittlere Teilchengröße und η sind die von Stokes & Wilson (1942) definierten scheinbaren Gitterverzerrungen. Die Korrektur der Integralbreiten erfolgte nach Korrekturfunktionen von Jones (1938) bzw. Schoening, van Niekerk & Haul (1952). Nähere Einzelheiten über die Messung und Auswertung können den Arbeiten von Royen & Romeis (1962) und Royen & Sterzel (1964) entnommen werden.

4. Ergebnisse der röntgenographischen Messungen

Die Breitenauswertung der verformten und bei verschiedenen Temperaturen erhitzten Aluminiumpulver ergab für die mit Benzol als Mahlflüssigkeit gemahlene Pulver eine stark gehemmte Rekristallisation. Fig. 1 zeigt den Verlauf der mittleren Teilchengrößen eines solchen Aluminiumpulvers bei zunehmender Temperatur. Die Teilchengrößenbestimmung erfolgte für zwei kristallographische Richtungen aus je zwei Reflexordnungen. Die ausgefüllten Kreise und die durchgezogenen Linien in den Abbildungen entsprechen den für die [111]-Richtung aus den Reflexen 111 und 222 ermittelten Werten, die anderen Kurven geben den aus den Reflexen 200 und 400 für die [100]-Richtung erhaltenen Verlauf wieder. Die Genauigkeit der Messungen in [111]-Richtung war in allen Fällen wesentlich besser, da die hierfür auswertbaren Röntgenreflexe höhere Intensitäten aufweisen als für die [100]-Richtung.

Fig. 1 zeigt, dass die Teilchengröße eines Präparates dieses Typs zwischen Zimmertemperatur und 500 °C annähernd konstant bleibt. Eine eigentliche Rekristallisation findet bei dieser Art von Pulvern nicht statt. Die röntgenographisch nachweisbaren Gitterverzerrungen des gleichen Präparates nehmen, wie Fig. 2 zeigt, mit steigender Temperatur laufend ab.

Bei Präparaten, die unter Einwirkung von Sauerstoff in Benzol gemahlen wurden, ist der Betrag der Gitterverzerrungen höher und gegenüber Temperaturbehandlung stabiler als für das in den Fig. 1 und 2 charakterisierte Präparat. Die Teilchengrößen verhalten sich dagegen sehr ähnlich.

Aluminiumpräparate, die in Butylacetat mit oder ohne Sauerstoffeinwirkung gemahlen wurden, verhalten sich bei Temperaturerhöhung anders. Die Präparate dieses Typs zeigen keinen stetigen Verlauf der röntgenographischen Teilchengrößen bei steigender Temperatur. Zunächst erfolgt zwischen Zimmertemperatur

und 200 bis 250 °C ein Anstieg der Teilchengrößen. Diesem 'normalen' Verhalten folgt oberhalb dieser Temperatur ein deutlicher Rückgang der Teilchengrößen, der in manchen Fällen bis auf die ursprünglichen Werte der nicht erhitzten Präparate zurückführt und bei etwa 400 °C abgeschlossen ist. Darauf folgt bei höheren Temperaturen erneut Teilchenwachstum. Fig.3 zeigt das Verhalten der Teilchengrößen eines solchen Aluminiumpulvers.

Der Teilchengrößenverlauf lässt vermuten, dass im gesamten Temperaturgebiet ein Vorgang abläuft, der zu einem Teilchengrößenwachstum mit steigender Temperatur führt und dem im Temperaturgebiet zwischen 200 und 400 °C ein zweiter Mechanismus überlagert ist, der eine Abnahme der röntgenographischen Teilchengrößen bewirkt.

Der über ein Maximum und ein Minimum führende Gang der Teilchengrößen wurde für alle Aluminiumpulver dieses Typs für beide kristallographische Richtungen gefunden. Kontrollmessungen unter Anwendung der Varianzmethode nach Tournarie (1956) und Wilson (1962, 1963) zeigten, dass die beobachteten charakteristischen Teilchengrößenveränderungen nicht durch Änderungen der Verteilungsfunktionen für Teilchengrößen und Gitterverzerrungen vorgetäuscht waren. Gegen eine solche Deutung spricht auch der Befund, dass bereits die unkorrigierten Integralbreiten dieser Präparate bei stetiger Temperaturerhöhung Maximum- und Minimumwerte durchlaufen. Der in Fig.4 gezeigte Verlauf der scheinbaren Gitterverzerrungen eines mit Butylacetat gemahlene Aluminiumpulvers zeigt, dass in dem Temperaturgebiet, in dem die interessanten Teilchengrößeneffekte auftreten, die Abnahme der Gitterverzerrungen stetig erfolgt.

5. Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop

Die blättchenförmige Gestalt und geringe Dicke der in Butylacetat gemahlene Aluminiumpulver ermöglichte eine Durchstrahlung im Elektronenmikroskop. Es wurde ein Elmiskop I der Firma Siemens verwendet, in der das ausgewählte Aluminiumblättchen im Elektronenmikroskop getempert werden konnte. Mit Hilfe dieser Heizeinrichtung gelang es, elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahmen und Beugungsaufnahmen der gleichen Stelle eines Präparates nach dem Erhitzen auf jede Temperaturstufen zu erhalten, die auch für die röntgenographischen Untersuchungen gewählt worden waren.

Die bei 6 Temperaturstufen erhaltenen Aufnahmen eines Pulverblättchens, dessen röntgenographisches Verhalten in den Fig.3 und 4 wiedergegeben ist, zeigen bei Zimmertemperatur eine Struktur, wie sie für hochgestörte Metalle mit aufgestauten Versetzungen typisch ist. Bei Temperaturen bis 200 °C geht diese Strukturierung etwas zurück. Zwischen 200° und 300 °C erfolgt eine deutliche Neustrukturierung des Kristallgefüges, wie ein Vergleich von Fig.5(a) und (b) zeigt. Nach dem

Erhitzen auf 500 °C ist eine weitgehende Sammelkristallisation erfolgt, so dass bis auf wenige kleine Bereiche das gesamte Aluminiumteilchen eine einheitliche Ordnung aufweist.

6. Deutung der Ergebnisse

Das an mehreren Präparaten beobachtete Auftreten eines Temperaturbereiches, in dem die röntgenographisch ermittelten Teilchengrößen abnehmen, während gleichzeitig die Gitterverzerrungen zurückgehen, ist verständlich, wenn man annimmt, dass in diesem Bereich die Entstehung neuer, die Kohärenz unterbrechender Korngrenzen den Abbau schon vorhandener Grenzen überwiegt. Bei der Polygonisation gestörter Kristallbereiche findet eine Anordnung unregelmäßig verteilter Versetzungen zu Versetzungswänden statt. In diesen Versetzungswänden, die Kristallbereiche mit geringen Orientierungsunterschieden gegeneinander abgrenzen, sind die Einzelversetzungen äquidistant angeordnet.

Die Bildung solcher Versetzungswände erfolgt über diffusionsabhängige Versetzungsbewegungen. Bei Aluminium ist die Aktivierungsenergie für diese Bewegungen sehr gering, so dass schon bei Zimmertemperatur Polygonisation verformter Bereiche eintreten kann, wie von Hirsch & Kellar (1952) beobachtet wurde. In den

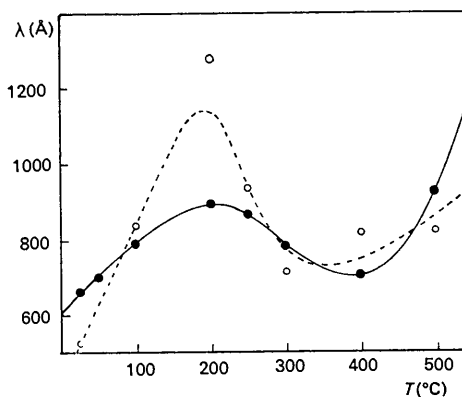


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit der Teilchengröße bei in Butylacetat gemahlene Aluminiumpulver.

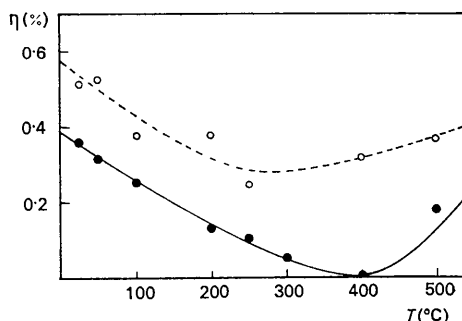
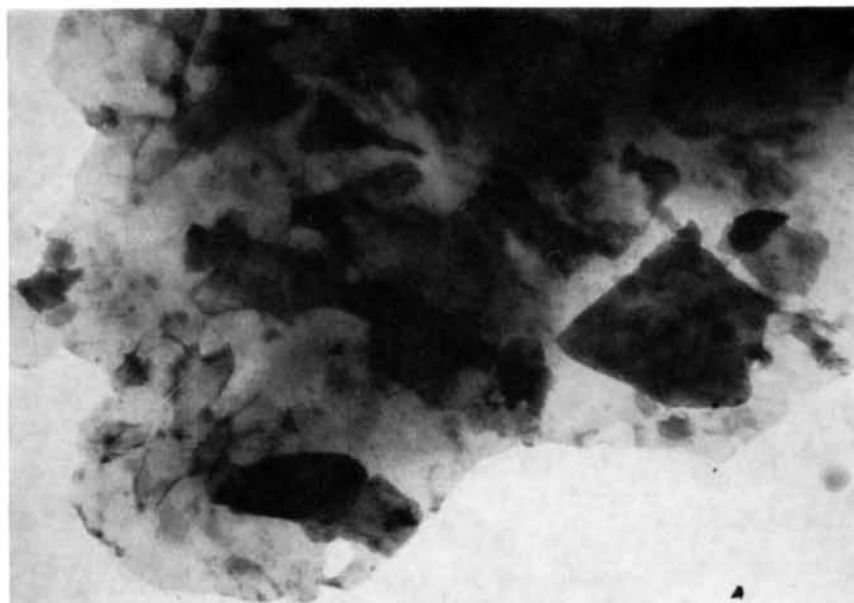
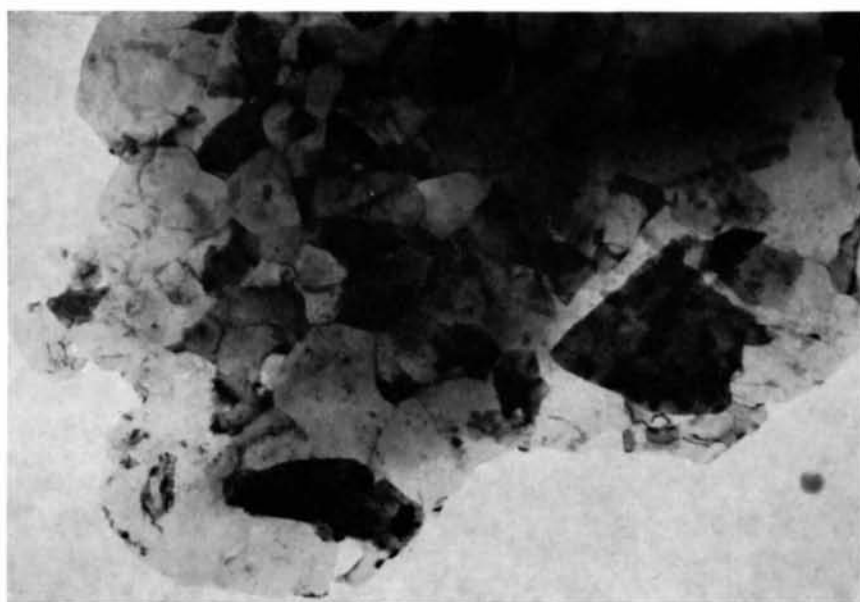


Fig. 4. Temperaturabhängigkeit der Gitterverzerrungen bei in Butylacetat gemahlene Aluminiumpulver.



(a)



(b)

Fig. 5. Elektronenmikroskopische Durchstrahlungen eines Aluminiumteilchens bei verschiedenen Temperaturen. (a) 200° C, (b) 300° C. Vergrößerung 1:12000.

gemahlene Präparaten, wie sie für die vorliegenden Untersuchungen verwendet wurden, ist die Beweglichkeit der Versetzungen durch Wechselwirkung mit hochdispersen Oxidteilchen gehemmt, so dass die Polygonisation und Rekristallisation in einem grossen Anteil des Materials zu wesentlich höheren Temperaturen verschoben ist.

Die Deutung der beobachteten temperaturabhängigen Teilchengrößenabnahme als Folge der Polygonisation setzt allerdings voraus, dass die unregelmässig verteilten Einzelversetzungen vor der Bildung von Versetzungswänden für die röntgenographische Kohärenz nicht begrenzend wirken, da die Zahl der Einzelversetzungen vor der Polygonisation auf jeden Fall grösser ist als die Zahl der Versetzungswände nachher. In diesem Punkt steht die Deutung im Widerspruch zu Annahmen von Williamson & Smallman (1956), die für unregelmässig verteilte Versetzungen die röntgenographische Teilchengrösse dem mittleren Versetzungsabstand gleichsetzen.

Ein Vergleich der Teilchengrößenänderung mit dem Verlauf der scheinbaren Gitterverzerrungen bei Temperaturerhöhung zeigt, dass sich die beiden Grössen unabhängig voneinander ändern können und abnehmende Gitterverzerrungen keineswegs immer mit zunehmenden Teilchengrössen verbunden sind. Ein solcher Zusammenhang war von Williamson *et al.* (1956) angenommen worden und wurde in besonders krasser Form von den Autoren Rovinsky & Rybakova (1965) formuliert, nach deren Ansicht das Produkt aus röntgenographischen Teilchengrössen und Gitterverzerrungen für jedes Material konstant ist. Dieser Ansicht widersprechen nicht nur die Messungen an den Aluminiumpulvern, die den Effekt kleiner werdender Teilchen bei abnehmenden Gitterverzerrungen zeigen (vergl. Fig. 3 und 4) sondern auch die Präparate mit konstanter Teilchengrösse bei kleiner werdenden Gitterstörungen (vergl. Fig. 1 und 2).

Die Interpretation des ungewöhnlichen Verhaltens der röntgenographisch bestimmten Teilchengrössen bei speziellen Präparaten als Folge einer Korngrenzenzunahme in bestimmten Temperaturbereichen wird durch die elektronenmikroskopischen Aufnahmen bestätigt. Die charakteristische Teilchengrössenabnahme oberhalb 200 °C, wie sie in Fig. 3 wiedergegeben ist, entspricht das Auftreten klar im Kontrast voneinander

der abgegrenzter Bereiche in der Serie der elektronenmikroskopischen Aufnahmen [Fig. 5(b)].

Die gemahlene Aluminiumpräparate, bei denen der Effekt abnehmender Teilchengrösse und gleichzeitig abnehmender Gitterverzerrungen deutlich gemessen werden konnte, zeichneten sich vor den anderen Aluminiumpulvern, bei denen dieses Verhalten nicht beobachtet wurde, durch ihre ausgeprägte Blättchenform aus. Vielleicht ist bei Metallpulvern aus sehr dünnen Blättchen die Korngrenzenbeweglichkeit durch die oxidbedeckten Oberflächen relativ stärker behindert als die Versetzungsbeweglichkeit. Dies könnte dazu führen, dass in bestimmten Temperaturbereichen eine ungewöhnliche Zunahme der Korngrenzendichte eintritt, weil Versetzungsbewegungen zur Bildung von Versetzungswänden führen, ohne dass deren Zahl gleichzeitig durch normale Korngrenzenbewegung, die zur Vereinigung oder Auswanderung führt, vermindert wird.

Herrn Professor Dr P. Royen danken wir für die verständnisvolle Förderung dieser Arbeit. Für die zur Durchführung dieser Arbeit benötigten Grossapparaturen danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Literatur

- HIRSCH, B. P. & KELLAR, J. N. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 162.
 JONES, F. W. (1938). *Proc. Roy. Soc. A* **166**, 16.
 ROVINSKY, B. M. & RYBAKOVA, L. M. (1965). *Fiz. Metal. Metaloved.* **19**, 596.
 ROYEN, P. & ROMEIS, H. (1962). *Z. anorg. allg. Chem.* **319**, 126.
 ROYEN, P. & STERZEL, W. (1964). *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **68**, 153.
 SCHERRER, P. (1918). *Göttinger Nachrichten, Math. Phys.* **98**.
 SCHOENING, F. R. L., VAN NIEKERK, J. N. & HAUL, R. A. W. (1952). *Proc. Phys. Soc.* **65B**, 528.
 STOKES, A. R. & WILSON, A. J. C. (1942). *Proc. Camb. Phil. Soc.* **38**, 313.
 TOURNARIE, M. (1956). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **242**, 2061, 2161.
 WILLIAMSON, G. K. & HALL, R. E. (1953). *Acta Metallurg.* **1**, 22.
 WILLIAMSON, G. K. & SMALLMAN, R. E. (1956). *Phil. Mag.* **1**, 34.
 WILSON, A. J. C. (1962). *Nature, Lond.* **193**, 568; *Proc. Phys. Soc.* **80**, 286.
 WILSON, A. J. C. (1963). *Proc. phys. Soc.* **81**, 41.