

Mechanische Spannungen in Mikroparakristallen

VON R. HOSEMAN, A. LANGE UND M. P. HENTSCHEL

Gruppe Parakristallforschung, c/o Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) und Freie Universität, Berlin, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 9. August 1984; angenommen am 20. März 1985)

Herrn Professor Dr Richard Bonart zum 60. Geburtstag zugedacht

Abstract

The Fourier diffraction method of Warren–Averbach, developed to measure external stress-induced strains of polycrystalline materials, can also be applied to analyse internal distortions of microparacrystals. In one case a function that is proportional to the distance p^2 can be obtained whilst in the second case a function proportional to $|p|$ in the physical space can be derived. More complicated problems arise when both types of distortions occur at the same time, which happens if microparacrystals are exposed to external stresses. This is discussed here for examples of unannealed extruded polyethylene and composite material such as carbon resin fibres. The Warren plot shows that the microparacrystals under investigation suffer rheological transformations, which can no longer be explained by a convolution integral of the reflection profiles with the distribution function of their mean net-plane distance s . The measured function of p can satisfactorily be derived from an empirically detected formula being applied to the convolution product of reciprocal values of the two distortions $1/g^2p$ and $1/\varepsilon^2p^2$, the physical meaning of which still remains an open question.

I. Einleitung

Die Frage, welche Art von Störungen in Kristallen oder kristallähnlichen Gebilden auftreten und welches die atomistische Struktur von Flüssigkeiten, Polymeren, Gläsern, amorphen Metallen, usw. sein mag, ist noch immer vielfach umstritten. Wenn in manchen Fällen drei Ordnungen n eines Netzebenenreflexes auftreten, erhält man direkte Auskunft. Die integrale Breite δb des Reflexes der Ordnung n wächst bei mechanischen Mikrospannungen dann proportional zu $n\delta b_0$

$$\begin{aligned} \bar{b} &= 1/\bar{d}; & \delta b_0 &= (\bar{b}^2 - \bar{b}^2)^{1/2}; \\ b &= 2 \sin \theta / \lambda; & \delta b &= n\delta b_0. \end{aligned} \quad (1)$$

d ist der Netzebenenabstand. Dieser Gleichung liegt die Voraussetzung zugrunde, dass in dem mechanischen Spannungsfeld jeder einzelne Kristallit je nach

Lage und Orientierung eine entsprechend andere Gitterkonstante hat, *innerhalb* des Kristalls aber *keinerlei* zusätzliche Unregelmässigkeiten vorkommen. Bei Mikroparakristallen dagegen, wo nach der ‘*a priori*-Wahrscheinlichkeitsstatistik’ von P. Debye alle Gitterbausteine *innerhalb* des Mikroparakristalls eine Art gleicher statistischer Abstandsschwankungen zeigen, findet auch ohne jedes äussere Spannungsfeld eine auf parakristalline Spannungen zurückzuführende Reflexverbreiterung statt (Hosemann, 1982)

$$d\delta b = 1/N + (\pi gn)^2; \quad g = (\bar{d}^2 - \bar{d}^2)^{1/2}/\bar{d}. \quad (2)$$

Dabei ist d der Abstand nächster Gitterbausteine, benachbarter Netzebenen von Schwerpunkt zu Schwerpunkt in Richtung der Netzebenen-Normalen gerechnet und N die mittlere Zahl der Netzebenen. Im Innern des Parakristalls besteht also ohne jede äussere Einwirkung nun ein atomistisches Spannungsfeld. Im Realversuch sind aber oft die für die Auswertung nach Gleichungen (1) und (2) erforderlichen drei Reflexordnungen nicht verfügbar. Es wird deshalb in § II zunächst das von Warren & Averbach (1950; Warren, 1955, 1963) eingeführte Fourierreverfahren für Kristallite in makroskopischen Spannungsfeldern nochmals kurz zusammengefasst, das mit zwei Reflexprofilen auskommt.

In § III führt dieselbe Fourierrethode für Mikroparakristalle ohne äusseres Spannungsfeld gleichfalls zu brauchbaren Auswertungsverfahren.

In § IV wird versucht, Mikroparakristalle mit mechanischen Mikrospannungen zu analysieren. Das nicht befriedigende Ergebnis öffnet einen neuen Problemkreis, der schliesslich in § V verfahrenstechnisch gelöst und bei der Analyse von ungetempertem Polyäthylen und Kohlefasern angewandt wird. Was strukturell wirklich bei der Einwirkung von äusseren Spannungsfeldern im atomistischen Bereich der Mikroparakristalle geschieht, bleibt eine offene Frage.

§ VI gibt einen historischen Überblick über die aufgetretenen Unsicherheiten und Kontroversen bei der Gitterstörungenanalyse. Die verschiedenen heute diskutierten Störungsarten sind in § VII zusammengestellt.

II. Kristallite in makroskopischen Spannungsfeldern (Gitterstörungen 1. Art)

Warren & Averbach (1950; Warren 1955, 1963) haben gezeigt, wie man Mikrospannungen durch Analyse zweier Reflexprofile einer Netzebenenschar, beispielsweise Reflexe der Ordnung n und $n+1$ errechnen kann. Nach Ewald (1940) ist die Intensitätsfunktion $I(\mathbf{b})$ gegeben durch

$$I(\mathbf{b}) = (1/v) f^2 \widehat{ZS}^2. \quad (3)$$

Die Gitterfunktion Z einer Netzebenenschar mit dem Abstand d ist durch eine Serie von Punktfunktionen ('Gitterpunktfunktion' nach P. P. Ewald) gegeben

$$Z(h) = \sum_n P(h - nh_0); \quad h = 2d \sin \theta / \lambda. \quad (4)$$

Durch Faltung mit dem Gestaltfaktor S^2 entsteht daraus

$$\widehat{ZS}(h) = \sum_n S^2(h - nh_0). \quad (5)$$

Liegen die Kristallite in einem mechanischen Spannungsfeld, so haben sie je nach Lage und Orientierung eine andere Gitterkonstante. Die reziproken Gitterpunkte des Ensembles von Kristalliten entarten in Gauss'scher Näherung dann in

$$P(h - nh_0) \rightarrow [(2\pi)^{1/2} \epsilon n]^{-1} \exp -\left\{\frac{1}{2}[(h - nh_0)/\epsilon n]^2\right\}. \quad (6)$$

$n\epsilon$ ist die Standarddeviation des Reflexes n 'ter Ordnung, die zu n proportional ist, weil jeder einzelne Kristallit seine eigene Gitterkonstante hat. Gleichung (6) ist nichts anderes als das Faltungsprodukt der Summanden (4) mit der für jeden Reflex einzeln normierten Gaussfunktion

$$G(n) = [(2\pi)^{1/2} \epsilon n]^{-1} \exp -\frac{1}{2}(h/\epsilon n)^2. \quad (7)$$

Bildet man nun mit Warren die Fouriertransformierte zweier Reflexe, so wird aus dem Faltungsprodukt mit S^2 (Gleichung 3) ein Produkt der Fouriertransformierten $A(n, p)$ von Gleichung (7) mit der Transformierten von S^2 . Der Einfluss der Gestaltgröße verschwindet deshalb im Quotienten $A(n, p)/A(n+1, p)$. Die Fouriertransformierte von Gleichung (7) ist gegeben durch

$$A(n, p) = \exp -2\pi^2(\epsilon np)^2 \quad (8)$$

wo $p = x/d$ die auf den Netzebenenabstand d reduzierte Länge im physikalischen Raum ist. Für den Logarithmus des Quotienten der auf jeweils den Wert 1 normierten Reflexprofile n und $n+1$ folgt dann

$$\ln [A(n, p)/A(n+1, p)] = 2\pi^2(2n+1)\epsilon^2 p^2. \quad (9)$$

III. Mikroparakristalle ohne makroskopische Spannungsfelder (reine Gitterstörungen 2. Art)

Der in Gleichung (9) definierte Logarithmus auf Mikroparakristalle angewandt, führt auf (Vogel, Haase

& Hosemann, 1974; Hosemann, 1982; Hosemann, Schmidt, Fischer & Baltá-Calleja, 1983).

$$\ln [B(n, p)/B(n+1, p)] = 2\pi^2(2n+1)g^2|p|. \quad (10)$$

Dabei ist wie gesagt

$$g = (\overline{d^2} - \bar{d}^2)^{1/2} / \bar{d} \quad (11)$$

die relative Varianz der Abstände von Atomen benachbarter Netzebenen in Richtung der Netzebenen-Normalen. Alle Stoffe, die der Gleichung (10) gehorchen, sind aus Parakristallen aufgebaut. Beweis: Im Mikroparakristall ist $Z(h)$ von Gleichungen (3) und (4) erweitert auf (Hosemann & Bagchi, 1962):

$$Z(h) = \text{Re} [(1+F)/(1-F)] \\ = (1-|F|^2)/[(1-|F|^2)+4|F| \sin^2 \pi h]. \quad (12)$$

$F(h)$ ist die Fouriertransformierte der *a priori* Abstandsstatistik $H(\mathbf{p})$ der Nachbarn und in Gauss'scher Näherung gegeben durch

$$\mathcal{F}(H) = F(h) = |F| \exp 2\pi i h_0; \\ |F| \approx \exp -(2\pi^2 h^2 g^2). \quad (13)$$

Zugrunde liegt hierbei die von Debye (1930) für Flüssigkeiten eingeführte 'a priori-Wahrscheinlichkeitsstatistik', ein Nachbarmolekül im Abstand p mit der Wahrscheinlichkeit $H(p)$ anzutreffen. In der Theorie des Parakristalls ist diese Idee für dreidimensionale Gebilde aus flüssigkeitsstatistisch gestörten Gitterzellen erweitert worden.* Wenn $H(\mathbf{p})$ bei geringsten parakristallinen Störungen punktförmig wird, entartet Gleichung (12) wieder in die Gitterpunktfunktion (4) der Kristalle. Um das Reflexprofil zu gewinnen, muss man den diffusen Untergrund $U(h)$

$$U(h) = (1-|F|)/(1+|F|) \quad (14)$$

abziehen, was in den meisten Fällen befriedigend möglich ist. Man sieht dann, dass jedes Maximum von Gleichung (12) in guter Näherung durch ein Cauchy-Profil dargestellt ist. Also folgt bei Einführung parakristalliner Störungen als auf 1 normierte Profilnäherung (Hosemann, Schmidt, Lange & Hentschel, 1981):

$$P(h - nh_0) \rightarrow (1/\beta)[1 + \pi^2(h/\beta)^2]^{-1}. \quad (15)$$

β^D ist die integrale Breite des vom Gestaltfaktor S^2 (Gleichung 3) befreiten Reflexes und ist nach der

* Das führt in der Theorie zu einem Faltungspolynom $z(p)$ von drei sogchann Koordinationsstatistiken $H_k(p)$

$$z(p) = \sum_q \overbrace{H_i}^q \sum_r \overbrace{H_k}^r \sum_t \overbrace{H_l}^t$$

Dabei ist $\overline{H} = \int H(\mathbf{q})H(\mathbf{p}-\mathbf{q}) d\mathbf{q}^3$ und $\overline{H} = \overbrace{H \overline{H} \overline{H} \overline{H} \dots \overline{H}}^{q\text{-mal}}$.

Theorie gegeben durch:

$$\beta^D = \frac{1}{2}(1 - |F|) \sim (\pi g n)^2. \quad (16)$$

Die Fouriertransformierte der Cauchy-Funktion (=Lorentz-Funktion mit dem Exponenten 1) ist eine Exponentialfunktion $B(n, p)$

$$B(n, p) = \exp(-2\beta|p|) = \exp(-2\pi^2 g^2 n^2 |p|). \quad (17)$$

Für den Logarithmus Zweier Transformierter folgt dann also Gleichung (10), die eine frappante Ähnlichkeit mit (9) hat, sich aber ganz wesentlich in bezug auf $|p|$ bzw. p^2 unterscheidet.

IV. Mechanische Mikrospannungen in Mikroparakristallen (Gitterstörungen 1. und 2. Art)

Der einfachste Ansatz diese zu berechnen, besteht darin, ähnlich wie in Gleichung (6) geschehen, die Spannungsdeformation im Fourierraum durch Faltung des ungestörten Profils der Gleichung (15) mit der Gauss'scher Näherung (6) der Reflexverbreiterung darzustellen. Da, wie oben erwähnt, die Fouriertransformierte des Faltungsprodukts zweier Funktionen nichts anderes ist als das Produkt der einzelnen Fouriertransformierten, lauten diese Transformierten $A(n, p)B(n, p)$ bzw. $A(n+1, p)B(n+1, p)$. Ihr Quotient ist das Produkt von $A(n, 0)/A(n+1, p)$ mit $B(n, p)/B(n+1, p)$. Es folgt somit aus den Gleichungen (9) und (10):

$$B(p) = \ln [A(n, p)B(n, p)/A(n+1, p)B(n+1, p)] \\ = 2\pi^2(2n+1)[\varepsilon^2 p^2 + g^2 |p|]. \quad (18)$$

$B(p)$ ist demnach also die Summe aus einer mit $g^2 |p|$ linear ansteigenden Funktion und einer Parabel $\varepsilon^2 p^2$. In Wirklichkeit beobachtet man jedoch einen ganz anderen funktionalen Zusammenhang bei linearem extrudiertem Polyäthylen (Fig. 1). Bei 384K getempert, folgt $B(p)$ zwar der spannungsfreien Gleichung 10 mit $g=2,5\%$ und $\varepsilon=0$. Bei 460K sinkt die Steigung und damit der g -Wert auf 2,0% ab, weil innerhalb der Kettensegmente Konformations-Unregelmässigkeiten aus den Mikroparakristallen herausschlüpfen. Ungetempert umgekehrt steigt der g -Wert auf seinen höchsten Wert. Da gleichzeitig ein quadratisch mit p ansteigender Fuss mechanische Spannungen anzeigt und den geraden Verlauf verschiebt, kann der g -Wert nicht mehr genau angegeben werden. Da Gleichung (18) nicht gilt, besteht offensichtlich eine Korrelation zwischen inneren, parakristallinen und von aussen her aufgeprägten Spannungen. Als Grund hierfür könnte man anführen, dass sich die Mikroparakristalle im spannungsfreien Zustand in einem in den konventionellen Theorien unbekanntem neuartigen thermodynamischen Quasi-Gleichgewichtszustand befinden (Hosemann, 1982). Greift von aussen her ein Span-

nungsfeld an, so beeinflusst dieses in irgendeiner Weise den eben genannten Gleichgewichtszustand. Das Reflexprofil ist deshalb im 'reziproken' h -Raum nicht mehr durch das Faltungsprodukt einer Cauchy-Funktion (Gleichung 15) mit einer Gauss-Funktion (Gleichung 6) erklärbar und damit auch seine Fouriertransformierte im physikalischen p -Raum nicht mehr als Produkt analog Gleichung (18) darstellbar. Solche Änderungen der Gleichgewichtsform der Mikroparakristalle sind aus dem Fliess- und Deformationsverhalten von Polymeren wohlbekannt (Hosemann, 1980). Erinnerung sei auch an die schon oben erwähnten Schlüpfvorgänge einzelner Kettensegmente aus den Mikroparakristallen und deren Umwandlung beim Necking Process, wie dies z.B. von Wilke (1980) aus Reflexprofilaten nachgewiesen werden konnte.

V. Rheologische Auswertung

Die Rheologie beschäftigt sich vorzugsweise mit Fliess- und Reibungsvorgängen. Um solche muss es sich bei Mikroparakristallen offensichtlich ebenfalls handeln, wenn beim Anlegen äusserer Spannungsfelder die Defekte im Gitter irgendwie ins Wandern kommen. Solange man nicht weiss, was wirklich vorgeht, versucht man, wie in der Verfahrenstechnik, die erfassten Messdaten mit möglichst wenigen Parametern durch geeignete Formeln zueinander in Beziehung zu bringen.

Die Analyse des nach der Fouriermethode gewonnenen Quotienten im $x/d = p$ -Raum ist im Fall von Spannungen in Mikroparakristallen deshalb schwierig, weil der Gleichgewichtszustand, wie wir weiter oben diskutiert haben, verlorengegangen ist.

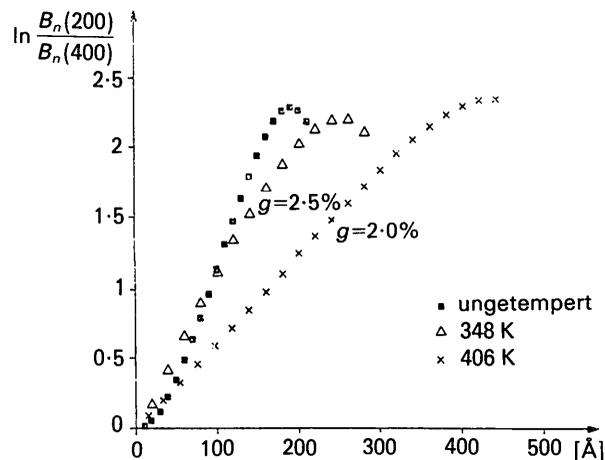


Fig. 1. Der Quotientenlogarithmus $\ln B^*(200, p)/B^*(400, p)$ von extrudiertem Polyäthylen (PÄ) nach verschiedenen Temperaturen. Nur die ungetemperte PÄ-Probe weist gleichzeitig mit den parakristallinen, durch g gekennzeichneten internen auch extern durch Spannungsfelder erzeugte Störungen auf.

Da die physikalischen Hintergründe bei diesen offensichtlich rheologisch bedingten Vorgängen noch unbekannt sind, soll eine Auswertung nach der in der Rheologie oft verwandten verfahrenstechnischen Methode versucht werden.

Offensichtlich verbietet es sich im Logarithmus des Quotienten der Gleichung (18) die Addition von $\varepsilon^2 p^2$ und $g^2 |p|$ vorzunehmen, weil $\varepsilon^2 p^2$ mit steigenden p -Werten dann dominieren würde. Das Gegenteil aber ist der Fall: $\varepsilon^2 p^2$ dominiert bei kleinen und $g^2 |p|$ bei grossen p -Werten. Der einfachste Ansatz, der dieses gewährleistet besteht darin, beide Terme nur als reziproke Werte zu addieren und hiervon den reziproken Wert in die eckige Klammer von Gleichung (18) einzusetzen. Setzen wir in Zukunft $2\pi^2(2n+1) = q$ und bezeichnen mit B^* die Addition dieser reziproken Werte, so folgt

$$\begin{aligned} \ln [B^*(n, p) / B^*(n+1, p)] &= q[(1/g^2 p + 1/\varepsilon^2 p^2)^{-1}] \\ &= q[\varepsilon^2 g^2 p^2 / \varepsilon^2 p^2 + g^2 |p|]. \end{aligned} \quad (19)$$

Es folgen dann als Entartungsfälle

$$\ln [B^*(n, p) / B^*(n+1, p)] = \begin{cases} \varepsilon^2 p^2 / [1 + (\varepsilon/g)^2 p] & p < (g/\varepsilon)^2 \\ g^2 |p| / [1 + (g/\varepsilon)^2 (1/p)] & p > (g/\varepsilon)^2. \end{cases} \quad (20)$$

In Fig. 2 ist die ungetemperte Probe von Fig. 1 in dieser Weise analysiert worden. Die durch den Nullpunkt gehende Gerade liegt parallel zu dem geraden Ausläufer der gemessenen Kurve, der sich dadurch

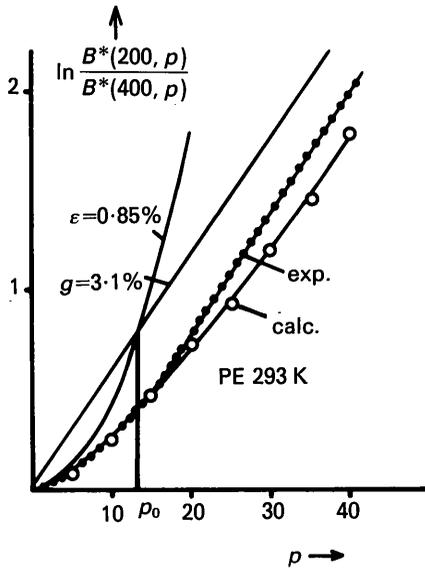


Fig. 2. Auswertung des in Fig. 1 dargestellten Quotientenlogarithmus der ungetemperten PÄ-Profile mittels Gleichung (19). Sie führt auf mechanische Verspannungen von $\varepsilon = 1,18\%$.

entsprechend Gleichung (21) mit wachsendem $p > (g/\varepsilon)^2$ prozentual immer mehr der durch den Nullpunkt gehenden Geraden $g^2 p$ nähert. Hat diese bei $p_0 = 13$ den doppelten Wert der gemessenen Kurve erreicht, so gilt nach Gleichung (20) und (21) $p_0 = (g/\varepsilon)^2$ und $g^2 p_0 = \varepsilon^2 p_0^2$. An diesem Punkt schneidet also die Parabel $\varepsilon^2 p^2$ die Gerade $g^2 p$ (Fig. 2). Die Näherung (19) gibt für $p < p_0$ die experimentell erhaltene Kurve sehr gut wieder, weicht bei $p > p_0$ aber etwas von ihr ab, doch nimmt diese Abweichung, wie schon erwähnt, prozentual mit $(g/\varepsilon)^2 p$ gegenüber dem Sollwert ab. Es folgt

$$g = 3,1\%; \quad \varepsilon = 0,85\%; \quad p_0 = 13 = (g/\varepsilon)^2.$$

Fig. 3 gibt als weiteres Beispiel eine Aufnahme eines Kohlefaser-Harzverbundstoffes. Die nach Gleichung (19) errechnete Näherung mit $p_0 = (g/\varepsilon)^2 = 6$ ist hier unterhalb p_0 nicht mehr ganz so gut wie in Fig. 2, genügt in jedem Fall aber der asymptotischen Annäherung der Gleichung (21), wobei sich die Werte $g = 4,5\%$ und $\varepsilon = 1,8\%$ ergeben. In Fig. 4 ist schliesslich ein anderer derartiger Verbundstoff wiedergegeben, der noch grössere parakristalline Störungen mit einem Wert $g = 7\%$ hat, aber keinerlei Mikrospannungen mehr aufweist. Die bei $p = 6$, d.h. bei 24 \AA einsetzende Schwingung rührt daher, dass hier die Fouriertransformierte des Gestaltfaktors S^2 vernachlässigbar klein geworden ist, der Ausdruck $B^*(002, p) / B^*(004, p)$ also nicht mehr definiert ist. Dies entspricht durchaus dem α^* -Gesetz, wonach die Wurzel \sqrt{N} der mittleren Zahl von Netzebene mit g multipliziert einen Wert nahe $\alpha^* \approx 0,15$ liefert. Hier ergibt sich in bester Übereinstimmung mit dem Gesetz $0,07\sqrt{6} = 0,17$.

Eine offene Frage bleibt schliesslich noch, wie die so errechneten ε -Werte in Spannungswerte

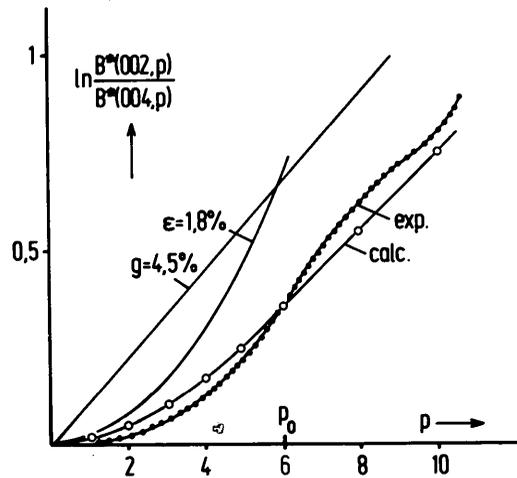


Fig. 3. Auswertung eines Kohlefaser-Verbundstoffes. Der g -Wert entspricht der bei amorpher Kohle bekannten Grösse. Die mechanischen Verspannungen betragen $\varepsilon = 1,8\%$.

umzurechnen sind. Dies ist deshalb nicht so leicht, weil sie sich ja auf Netzebene beziehen, die senkrecht zur Faserachse stehen. Für diese konnten Werte von E -Modulen nicht gefunden werden. Allein die Tatsache aber, dass derartige Spannungsfelder in parakristallinen Stoffen röntgenographisch nachgewiesen und die entsprechenden relativen Abstandsschwankungen ε gemessen werden können, erscheint bemerkenswert.

VI. Historischer Überblick

L. E. Alexander (1969) schildert den damaligen Stand der Kenntnisse betreffend Gitterstörungen so, dass sich die Theorie des Parakristalls im Aufbau befindet, dass aber das gesamte Arbeitsgebiet noch voller Unsicherheiten und Kontroversen ist. Inzwischen wurde die Theorie des Parakristalls und ihre Anwendung erheblich ausgebaut (Hosemann, 1982). Aus ihrer Perspektive soll im Folgenden versucht werden, einen Überblick über die Entwicklung dieser 'neuen Wissenschaft' zu geben. Alexander weist auf die Bedeutung der Arbeiten von Warren & Averbach und die von Buchanan & Miller (1966) hin. Letztere gehen, wie Warren & Averbach, von der Fouriertransformierten $A(p, n)$ einer Reihe von Reflexprofilen $h = n$ aus. Aus Gleichung (3) und den Faltungssätzen der Fouriertransformierten folgt in ihrer Schreibweise

$$A(p, n) = A^D(p, n)A^s(p). \quad (22)$$

Dabei ist $A^2(p)$ die Inversfourier-Transformierte von S^2 und $A^D(p, n)$ diejenige von $Z(h)$ für $|h - nh_0| \leq \frac{1}{2}$. Für interkristalline Gitterstörungen (sogenannt 1. Art) gilt in Gauss'scher Näherung (8). Die Autoren diskutieren ausschliesslich diesen Fall

$$\ln A(p, n) = \ln A^s(p) - 2\pi^2 n^2 p^2 \langle \varepsilon^2 \rangle \quad (23)$$

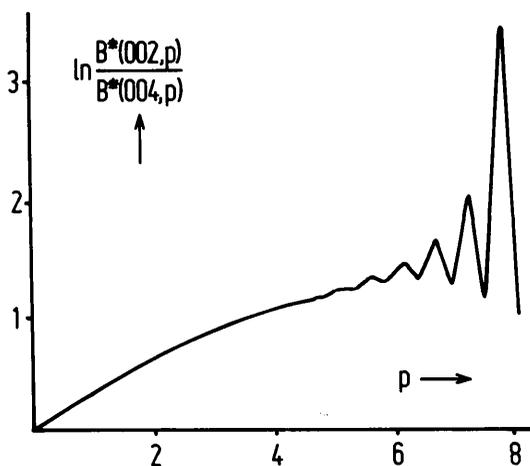


Fig. 4. Die hier vermessene Kohlefaser-Harzverbund-Probe hat besonders grosse parakristalline Störungen ($g = 7\%$) und keine merklichen mechanischen Verspannungen mehr.

und stellen Gleichung (23) graphisch für gemessene Reflexe $n = 1, 2, \dots, 6$ von isotaktischem Polystyrene und Parameterwerten $pd = 10, 20, 40, 60, 80, 100 \text{ \AA}$ dar, wobei als Abszisse willkürlich n^2 genommen wird. Durch Extrapolation auf $n \rightarrow 0$ erhält man nach (23) dann A_p^s isoliert aber willkürlich davon abhängig, ob man als Abszissenmessstab n^2 oder n oder sonst etwas gewählt hat. Bei einer n^2 -Wahl entstehen dann Kurven in Form von

$$A_p^s = N(1 - |p|/N); |p| \leq N. \quad (24)$$

Diese sind nichts anderes als das Faltungsquadrat $\frac{2}{s} = \int s(q)s(p+q) dq$ der Gestaltfunktion $s(p)$ eines eindimensionalen Gitters

$$s(p) = \begin{cases} 1 & \text{für } |p| \leq N \\ 0 & \text{für } |p| \geq N. \end{cases} \quad (25)$$

Die Funktion (24) spielt auch in anderen Publikationen eine Rolle. Diese Fouriermethode zeigt dann weiter, dass in dem betrachteten Fall (ε^2) von $pd = 10$ bis 40 \AA um etwa 30% absinkt und dann etwa konstant bleibt. In einer gesicherten Analyse nach der parakristallinen Theorie zeigten Fischer, Hosemann, Vogel, Koutecky, Pohl & Ralek (1980), dass in ähnlicher Weise ein Ammoniak-Katalysator der Firma BASF, Ludwigshafen, gleichfalls g^2 -Werte zeigte, die bis $pd = 70 \text{ \AA}$ abnahmen und dann konstant blieben. Erklärung: In beiden Fällen kommen Kristalle verschiedener Grösse vor, wobei die kleinen Gitter störanfälliger sind, also bei kleinen p -Werten ε^2 bzw. g^2 grösser werden. Buchanan & Miller werteten aber auch integrale Breiten β aus. In ihrer Fig. (5) treten als Funktion von n vier Reflexe $nm0$ auf. Die Autoren beachten nur die ersten drei Ordnungen, die etwa linear liegen, also den Ansatz (23) von Gitterstörungen 1. Art zu genügen scheinen. Fügt man aber die Reflexe 440 hinzu, so erhält man eindeutig den für Parakristalle charakteristischen Anstieg der Gleichung (16) mit n^2 . Da im Parakristall die Reflexe nach Gleichungen (12) und (15) Cauchy-artig sind, woraus dann (17) folgt, so ist dies nicht nach Katayama (1961) auf Cauchy-artige Störungen 1. Art zurückzuführen, sondern fordert nach der Theorie des Parakristalls, dass sich die integrale Breite β in guter Näherung linear aus β^D (Gleichung 16) und $\beta^s \sim \bar{N}/N^2$ zusammensetzt:

$$\beta = \beta^s + \beta^D. \quad (26)$$

Immerhin ist es das Verdienst von Katayama, dass er bei der Fourieranalyse von linearem verstreuten Polyäthylen den Cauchy-Charakter für β^D klar erkannt hat. Viele Arbeiten beschäftigen sich mit der β -Auswertung. Wären β^D und β^s beide Gauss-artig, müssten sie quadratisch zusammengesetzt werden. Es lässt sich übrigens auch dann noch klar erkennen, ob β^D linear oder quadratisch mit n wächst. Auf alle Fälle aber müssen drei Reflexordnungen zur Ver-

fügung stehen. Selbstverständlich brauchen Gitterstörungen 1. Art nicht Gaussform zu haben. Dann treten in Gleichung (9) eben noch Terme mit p^4 usf. auf. Schoening (1965) hat Auswertungsverfahren publiziert, die auf der Annahme basieren, dass β^S Cauchy-artig und β^D Gauss-artig ist. Ja, Kulshreshtha, Kothari & Dweltz (1971) bieten sogar ein Verfahren an, allein mittels des zweiten und vierten Moments eines einzelnen Reflexes die Grössen N und g bestimmen zu können.

Die von Alexander skizzierten Unsicherheiten illustrieren die folgenden Arbeiten in besonderer Masse:

Crist & Cohen (1979) gehen von einer sogenannten Fourieranalyse der Form aus

$$A_p(n) = N_p / N(\cos 2\pi n Z_p - \sin 2\pi n Z_p). \quad (27)$$

Der erste Faktor rechts erinnert an Gleichung (24) und gründet sich auch auf Arbeiten von Bertaut (1949). Der zweite Faktor in Gleichung (27) stellt offensichtlich eine Invertransformierte A_p^D aus dem h -Raum dar, doch sind die Z_p Struktureigenschaften im physikalischen Raum ('deviations from the ideal separation of a particular pair of p 'th neighbours'). Gleichung (27) hat also nichts mit der Fourieranalyse zu tun, sondern ist als trigonometrische Reihenentwicklung aufzufassen. Formte man das erste Glied dieser Reihenentwicklung wie folgt um,

$$\cos \alpha \sim 1 - \alpha^2/2 \sim \exp -2\pi^2 \alpha^2,$$

so ergibt sich statt Gleichung (27) für in $|h - n h_0|$ gerade Reflexe.

$$A_p^D(n) = \exp -2\pi^2 Z_p^2 n^2. \quad (28)$$

Rothman & Cohen (1971) konstatieren mittels Röntgeninterferenzen von Metallen, dass die Abstandsfluktuation mit dem elektronenmikroskopisch gemessenen Versetzungsdichten übereinstimmen. 'By averaging the displacements occurring in the inhomogeneous strain fields of non interacting dislocations' (Crist & Cohen, 1979) 'ergibt sich'

$$Z_p^2 = pG^2. \quad (29)$$

Setzt man dies in Gleichung (28) ein, so hat man Gleichung (17) der Parakristalle erreicht, falls man G^2 durch g^2 ersetzt. Mischt man nämlich statistisch in ein Haufwerk mit gleichgrossen Kugeln $\alpha\%$ grössere Kugeln mit dem Radius R_2 , so folgt für den parakristallinen g -Wert

$$g^2 = \alpha(1 - \alpha)(R_2 - R_1) / [R_1 + (1 - \alpha)\Delta R] \quad (30)$$

wobei R_1 der Radius der kleineren Kugeln ist. In ähnlicher Weise haben Kulshreshtha & Dweltz (1971) den 'paracrystallinity parameter' g gefunden.

Allen diesen Arbeiten ist gemeinsam, dass in unerwarteter Weise Gleichungen auftreten, deren Begriffsbezeichnung nicht ersichtlich ist.

VII. Schlussbemerkung

Die Gitterstörungen 2. Art lassen sich röntgenographisch eindeutig bestimmen, falls die notwendigen Details aus der Intensitätskurve erhältlich sind. Sie sind im Gegensatz zu den Gitterstörungen 1. Art intrakristalliner Natur und rühren von statistisch im Gitter verteilten Defekten her. Dazu gehören Caterpillars (Reneker, 1962), Kinken (Pechhold & Blasenbrey, 1970), Mäanderwürfel (Pechhold, Gross & Grossmann, 1982), Disclinations (Rivier, 1979), Twist Dispiration Loops (Reneker & Mazur, 1984), Entanglements (Kausch & Dettenmaier, 1980), Nodules (Schoon & Teichmann, 1964), aber auch Stufen- und Schraubenversetzungen und Burgers Vektoren, falls sie nur dreidimensional statistisch im Gitter verteilt sind. Wandern sie aber, wie das bei Metallen üblich ist in Korngrenzen aus, verbleiben höchstens Gitterstörungen 1. Art. Die von Rothman & Cohen diskutierten parakristallinen Störungen in Metallen treten, wie Steffen (1980) und Vogel, Haase & Hosemann (1974) zeigten, nur bei extrem schnell, auf tiefste Temperaturen abgeschreckten Metallfolien als 'Metallglas' oder 'amorphes Metall' auf.

Literatur

- ALEXANDER, L. E. (1969). *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*, Cap. VII, pp. 423-453. New York: Wiley-Interscience.
- BERTAUT, E. F. (1949). *C. R. Acad. Sci.* **228**, 492-499.
- BUCHANAN, D. R. & MILLER, R. L. (1966). *J. Appl. Phys.* **37**, 4003-4012.
- CRIST, B. & COHEN, J. B. (1979). *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **17**, 1001-1010.
- DEBYE, P. (1930). *Z. Phys.* **31**, 348-361.
- EWALD, P. P. (1940). *Proc. Phys. Soc. London*, **52**, 167-174.
- FISCHER, A., HOSEMANN, R., VOGEL, W., KOUTECKY, J., POHL, J. & RALEK, M. (1980). *Proc. 7. International Congress on Catalysis, Tokyo, 1980*, Teil A, pp. 341-354. Amsterdam: Elsevier Scientific.
- HOSEMANN, R. (1980). *Colloid Polym. Sci.* **260**, 864-870.
- HOSEMANN, R. (1982). *Phys. Scr.* **T1**, 142-148.
- HOSEMANN, R. & BAGCHI, S. N. (1962). *Direct Analysis of Diffraction by Matter*. Amsterdam: North-Holland.
- HOSEMANN, R., SCHMIDT, W., FISCHER, A. & BALTÁ-CALLEJA, F. J. (1983). *An. Fis.* **A79**, 145-154.
- HOSEMANN, R., SCHMIDT, W., LANGE, A. & HENTSCHEL, M. (1981). *Colloid Polym. Sci.* **259**, 1161-1169.
- KATAYAMA, K. (1961). *J. Phys. Soc. Jpn.* **16**, 462.
- KAUSCH, H. H. & DETTENMAIER, H. (1980). *Colloid Polym. Sci.* **260**, 120-123.
- KULSHRESHTHA, A. K. & DWELTZ, N. E. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 670-676.
- KULSHRESHTHA, A. K., KOTHARI, N. R. & DWELTZ, N. E. (1971). *J. Appl. Cryst.* **4**, 125-132.
- PECHHOLD, W. & BLASENBREY, S. (1970). *Kolloid-Z. Z. Polym.* **241**, 955-976.
- PECHHOLD, W., GROSS, T. & GROSSMANN, H. P. (1982). *Colloid Polym. Sci.* **260**, 378-393.
- RENEKER, D. H. (1962). *J. Polym. Sci.* **59**, 39-49.
- RENEKER, D. H. & MAZUR, J. (1982). *Proc. 28. Macromolecular Symposium, Amherst*, pp. 590-598.
- RIVIER, N. (1979). *Philos. Mag.* **A40**, 859-868.
- ROTHMAN, R. L. & COHEN, J. B. (1971). *J. Appl. Phys.* **42**, 971-978.
- SCHOENING, F. R. L. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 975-981.

- SCHOON, T. G. F. & TEICHMANN, O. (1964). *Kolloid-Z. Z. Polym.* **197**, 33-42.
- WARREN, B. E. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 483-486.
- WARREN, B. E. (1963). *Acta Metall.* **11**, 995-1095.
- WARREN, B. E. & AVERBACH, B. L. (1950). *J. Appl. Phys.* **21**, 595-602.
- WARREN, B. E. & AVERBACH, B. L. (1950). *J. Appl. Phys.* **21**, 595-602.
- VOGEL, W., HAASE, J. & HOSEMANN, R. (1974). *Z. Naturforsch. Teil A*, **29**, 1152-1158.
- WILKE, W. (1980). *Colloid Polym. Sci.* **258**, 360-364.

Acta Cryst. (1985). **A41**, 440-445

Group-Theoretical Consideration of the CSL Symmetry

BY E. G. DONI, G. L. BLERIS AND TH. KARAKOSTAS

Physics Department, University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece

J. G. ANTONOPOULOS

Department of Electrical Engineering, Democritus University of Thrace, Xanthi, Greece

AND P. DELAVIGNETTE

Materials Science Department, CEN/SCK, B-2400 Mol, Belgium

(Received 4 June 1984; accepted 2 April 1985)

Abstract

A theoretical analysis for the computation of the coincidence site lattice (CSL) symmetry is presented. It is shown that three types of symmetry elements can exist and each one can be found by properly using the CSL's rotation matrix of the smallest-angle description. Thus, from the existence of the subgroup H_1 , the order of which is directly connected with the number of the different orientations that the sublattice A_1^1 can have, a low-symmetry H_1 group implies more possibilities for the formation of the corresponding CSL. From the existence of the symmetry elements of the second type, the smallest-angle rotation matrix can be a symmetry element but only of the fourth or sixth order. From the third type of elements a connection between CSLs of different Σ values can exist. Since the analytical form of this smallest-angle rotation matrix can be deduced for every crystallographic system, the procedure described here is of general use. Thus a new classification of the different CSLs is possible according to their symmetry group. This allows the study of the CSL model from the symmetry point of view.

1. Introduction

In this paper we present results of a study of the CSL model, which is based on the theory established by Bleris & Delavignette (1981). According to this theory a rotation matrix, which produces the CSL describing a bicrystal, can be expressed as a function of the

integral numbers m , n , α and the rotation axis $[uvw]$. The algorithms for the calculation of these values have been recently given (Bleris, Karakostas & Delavignette, 1983) for any CSL of the cubic and hexagonal systems. With a complete classification of all CSLs according to the rotation matrix of their smallest-angle description, the question to be answered was 'how can we use this rotation matrix in order to define the crystallographic elements of a given CSL, *i.e.* the crystal system of the CSL and its base?'

In this paper we shall give the group-theoretical information for the computation of the symmetry of a given CSL. The use of group theory for the study of the CSL was first introduced by Pond & Bollmann (1979), where the stability of a CSL boundary was examined by means of some selection rules based on the black and white symmetries. Later, Gratias & Portier (1982) presented an extension of Pond's idea. Neither of these works deals with the CSL symmetry. Thus, the only existing information for comparison with our results is the Bravais classes of the cubic CSLs, which have been determined by a method described by Mighell, Santoro & Donnay in *International Tables for X-ray Crystallography* (1969), and have been given for the CSLs up to $\Sigma = 49$ by Grimmer, Bollmann & Warrington (1974).

In the following paper (Bleris, Doni, Karakostas, Antonopoulos & Delavignette, 1985) we shall present the necessary analytical expressions for the CSL's base computation, using some of the results of the present work.