

Elektronenmikroskopische Überprüfung der röntgenographischen Linienbreitenanalyse nach Hall

E. Tschegg, A. Wagendristel und P. Skalicky

Institut für Angew. Physik der Technischen Hochschule in Wien

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1735–1736 [1973]; eingegangen am 22. September 1973)

In the submicroscopic range crystallite sizes which are determined by means of various X-Ray methods show often considerable discrepancies. The reason for this are different analytical approximations made in the underlying theories of these methods. The results of the analysis of the X-Ray line width of wet-milled aluminium powder are compared with crystallite sizes which were obtained by dark-field electron microscopy. The basic method was Hall's analysis using different elimination procedures for apparatus parameters and grain-size and internal strain contributions. The best agreement with the electron microscopic data was obtained by the Wagner-Aqua method combined with an approximation of the strain- and particle size profiles by Gaussian functions.

Zu Gefügeuntersuchungen im submikroskopischen Bereich werden häufig röntgenmetallographische Verfahren verwendet, die den Informationsgehalt der Lage und der Intensitätsverteilung der Röntgeninterferenzen im Hinblick auf Kristallitgröße und Gitterverzerrungen ausnützen. Die zahlreichen Varianten der Linienform und Linienbreitenanalysen zeigen in praxi leider oft nur mangelhafte Übereinstimmung. Die Ursache hierfür liegt teils in ihrer Empfindlichkeit gegenüber Meßungenauigkeiten, welche sich auch bei sorgfältiger Versuchsdurchführung nicht vollkommen vermeiden lassen, zum Großteil jedoch in ihren verschiedenen analytischen Approximationen, welche zur Trennung der einzelnen Einflüsse notwendig sind. Eine kritische Gegenüberstellung der einzelnen Verfahren findet sich in ¹. Ihre objektive Prüfung steht jedoch noch aus. Aus diesem Grunde wird in der vorliegenden Arbeit ein Vergleich röntgenographisch und elektronenmikroskopisch ermittelter Korngrößen durchgeführt. Hierbei werden unterschiedliche Verfahren zur Trennung des Geräteeinflusses vom physikalischen Beugungsprofil benutzt, die Linienbreitenanalyse selbst wird nach der von Hall ² angegebenen Methode durchgeführt. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt sowohl in der Berücksichtigung aller beobachtbaren Interferenzen als auch, wegen der Verwendung der Integralbreite als Meßgröße, in einer geringeren Empfindlichkeit gegenüber dem unvermeidbaren Unschärfebereich des Profilverlaufes.

Die Theorie ist einfach und rasch skizziert: Die Winkelabhängigkeit der Breite des Teilchenkleinheitsprofils β_T ist durch die Scherrer-Formel

Sonderdruckanforderungen an Dr. E. Tschegg, Inst. f. Angew. Physik der TH Wien, A-1040 Wien (Österreich), Karlsplatz 13.

$$\beta_T = \text{const } \lambda / \Delta \cos \Theta$$

jene des Verzerrungseinflusses aus der Bragg'schen Gleichung durch die Profilbreite

$$\beta_V = -\eta \cot \Theta$$

gegeben. Mit Δ wird die lineare Kristallitdimension, mit η die Halbwertsbreite der Verteilung der relativen Atomverrückung aus der Ideallage bezeichnet. Zur näherungsweise analytischen Beschreibung der beiden Profile werden häufig Cauchy- oder Gauß-Verteilungen benutzt. Dies führt zu folgenden Ausdrücken für die Integralbreite des physikalischen Profils, welches durch Faltung des Verzerrungs- und Teilchenkleinheitsprofils entsteht.

$$\frac{\beta \cos \Theta}{\lambda} = \frac{1}{\Delta} + \eta \frac{\sin \Theta}{\lambda} \quad \text{für Cauchy-Approximation}$$

und

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

für Gauß-Approximation.

Dies sind Geradengleichungen in

$$\beta \cos \Theta / \lambda \quad \text{und} \quad \sin \Theta / \lambda$$

bzw. in ihren Quadraten. Aus dem Ordinatenabschnitt kann Δ , aus der Steigung η ermittelt werden.

Zur Bestimmung der physikalischen Linienbreite β aus dem gemessenen Intensitätsverlauf ist die Eliminierung des Einflusses der im sogenannten Geräteprofil zusammengefaßten Strahldivergenzen, der Absorption in der Probe u. dgl. sowie gegebenenfalls die Berücksichtigung des K_α -Dubletts notwendig. Letzteres kann sehr einfach nach einem von Ebel ³ angegebenen Verfahren erfolgen, wonach für die Integralbreite einer K_α -Linie

$$IB = \int I(\Theta) d\Theta / (2 I_1 - I_2)$$

gilt. I_1 ist die Intensität des Profils $I(\Theta)$ an der Idealposition des K_α -Reflexes, I_2 jene für den K_α -Reflex.

Eine Analyse des Geräteprofils wird von Taylor ⁴ angegeben. Demnach ist dieses schwer durch einen analytischen Ausdruck zu erfassen. Es ist daher, ebenso wie bei der quadratischen oder linearen Zusammensetzung der Integralbreiten, ein systematischer Fehler zu erwarten, wenn das Geräteprofil nur durch seine Breite b beschrieben wird. Folgende Möglichkeiten einer Elimination der Gerätefunktion werden empfohlen ¹:

1. linear $\beta = IB - b$,
2. quadratisch $\beta^2 = IB^2 - b^2$,
3. nach Taylor ⁴ $\beta^2 = (IB - b) \cdot (IB^2 - b^2)^{1/2}$
(geom. Mittel aus 1 u. 2),
4. nach Wagner ⁵ $\beta = IB - b^2/IB$.

Pulver	Mahldauer in Std.	λ in μm nach Wagner	Quadr.	Taylor	Elektronenmikr.
reinst Alu.	1,5	0,4	0,11	0,22	0,52
	3	0,12	0,08	0,15	0,13
	8	0,08	0,06	0,09	0,1
	16	0,08	0,07	0,11	0,11
	20	0,08	0,08	0,105	0,095
gesprühtes Alu.	1	0,19	0,24	0,16	0,2
	4	0,11	0,145	0,075	0,12
	12	0,05	0,08	0,05	0,07
	20	0,04	0,07	0,045	0,06

Zur Ermittlung von b muß auf ein Eichpräparat mit hinreichend großen, verzerrungsfreien Kohärenzbereichen zurückgegriffen werden, so daß bei der Diffraktion nur die Gerätefunktion abgebildet wird. Die Erfüllung dieser Bedingungen ist häufig nicht ohne weiteres möglich und daher eine Fehlerquelle. Die praktische Herstellung der Standardprobe erfolgt meist durch eine Wärmebehandlung der Versuchssubstanz.

Röntgenographische Untersuchungen

Als Versuchssubstanz diente Reinstaluminiumpulver, welches durch Zerspanen hergestellt wurde, sowie druckverdüstes technisch reines Aluminium. Zur Kristallfragmentierung wurden die Pulver einer Schwingmahlbehandlung unter Testbenzin mit unterschiedlicher Dauer ausgesetzt und anschließend zu Preßlingen verdichtet. Bei der Herstellung der Referenzprobe durch eine Wärmebehandlung wurde der Gefügestand mit Hilfe von Rückstrahlaufnahmen laufend solange kontrolliert, bis das Auftreten einzelner Interferenzpunkte abgeschlossene Erholung und beginnendes Kornwachstum anzeigte. Die Aufnahme der Profile erfolgte in einem Zählrohrgoniometer mit schrittweiser Abtastung. Als Strahlung diente die Cu-K_α -Linie. Zur Auswertung nach den oben angegebenen Methoden wurde eine elektronische Rechenanlage benutzt.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Bei Beschleunigungsspannungen von 100 kV liegt die Durchstrahlbarkeitsgrenze bei Präparatedicken von etwa $0,3 \mu\text{m}$. Da solche Teilchen im Feinstbereich des Mahlgutes existieren, konnte fallweise auf eine eigene Präparation verzichtet werden. Insbesondere bei länger vermahlten Proben mußten jedoch zu Blechen verwalzte Pulver elektrolytisch abgedünnt werden. Da die Mahlbeanspruchung eine so starke Gefügestörung bewirkt, daß Korngrenzen

oft nicht zu erkennen sind, wurde die Dunkelfeldmikroskopie zur Kristallitgrößenanalyse herangezogen. Hierbei wird der reflexionsgünstig gelegene Anteil der Kohärenzbereiche im abgelenkten Strahl erfaßt. Da dies aus statistischen Gründen jeweils nur wenige Körner sind, erscheinen sie deutlich abgegrenzt, was die Auswertung sehr erleichtert. Der in der Tabelle angegebene Korndurchmesser wurde als Mittelwert aus etwa 50 Einzelmessungen gebildet.

Meßergebnisse

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der quadratischen Hall-Auswertung mit Abtrennung des Geräteprofils nach Wagner, Taylor und durch quadratische Subtraktion der Breiten wiedergegeben. Die lineare Trennung von β_V und β_T lieferte in allen Fällen negative Kristallitgrößen, so daß auf ihre Darstellung verzichtet werden kann. Demnach ist eine Annäherung des physikalischen Profils durch Cauchy-Funktionen unzulässig, und daher auch eine lineare Abtrennung der Gerätebreite nicht sinnvoll. Die Gegenüberstellung der Daten zeigt, daß die Abtrennung nach Taylor durchwegs größere Werte für die Teilchengröße liefert. Die beste Übereinstimmung mit den elektronenmikroskopisch gefundenen Werten zeigen die nach Wagner ermittelten Daten. Die maximale Abweichung der röntgenographisch gefundenen Werte untereinander beträgt nahezu 100% (bezogen auf die Werte nach Wagner).

Abschließend ist festzustellen, daß die Abtrennung des Geräteprofils nach Wagner von den zugrundeliegenden Annahmen her offensichtlich den vorliegenden, mit dem Elektronenmikroskop objektiv beobachtbaren physikalischen Sachverhalt am besten beschreibt, während sich die Annäherung der Teilprofile durch Cauchy-Verteilungen zumindest im gegenständlichen Fall nicht eignet.

Herrn Prof. Dr. F. Lihl danken wir für sein wohlwollendes Interesse an dieser Arbeit.

¹ F. Sturm, Acta Phys. Austriaca **27**, 226 [1968].

² W. H. Hall, Proc. Phys. Soc. London **A 62**, 741 [1949].

³ H. Ebel, Acta Phys. Austr. **30**, 356 [1969].

⁴ A. Taylor, Phil. Mag. Ser. 7, **31**, 339 [1941].

⁵ C. N. J. Wagner, Adv. X-Ray Anal. **7**, 46 [1963].