

Praktikum Werkstoffmechanik  
Studiengang: Chemie-Ingenieurwesen  
Technische Universität München SS 2004

# XDR - Röntgendiffraktometrie

Oliver Gobin

24 Juli 2004

Betreuer: Dr. W. Loos

# 1 Aufgabenstellung

Folgende kristalline Phasen eines Türbeschlags und eines Metallkugelschreibers sind mit Hilfe von Röntgenanalyse nachzuweisen:

- Ferritscher Stahl (F)  
kubisch raumzentriert, Gitterparameter  $a = 0,286$  nm
- Aluminium (Al)  
kubisch flächenzentriert,  $a = 0,405$  nm
- Nickel (Ni)  
kubisch flächenzentriert,  $a = 0,352$  nm
- $\alpha$ -Messing ( $\alpha$ -Ms)  
kubisch flächenzentriert,  $a = 0,369$  nm (hängt vom Zn-Gehalt ab)
- $\beta$ -Messing ( $\beta$ -Ms)  
kubisch raumzentriert,  $a = 0,298$  nm
- sog. VA-Stahl (A)  
austenitischer Cr-Ni-Stahl, kubisch flächenzentriert,  $a = 0,360$  nm

## 2 Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlung, engl. X-Ray, ist hochenergetische Strahlung mit Wellenlängen unter dem Nanometerbereich (0.1 pm bis 10 nm) und Energien von 100 eV bis 250 keV. Da mikroskopische Strukturen in Festkörpern Größenordnungen um 0.1 bis 1 nm besitzen, ist es mit Röntgenstrahlung möglich, Wechselwirkungen mit der Elektronenhülle von Atomen hervorzurufen und diese als Charakterisierung der Kristallstruktur zu nutzen. Durch die geringe Absorption der Röntgenstrahlen ist es auch möglich dicke Proben zu untersuchen. Die Absorption wird dabei durch das Lambert-Beersche Absorptionsgesetz beschrieben.

Erzeugt werden Röntgenstrahlen indem man stark beschleunigte Elektronen in einer sog. Röntgenröhre <sup>1</sup> auf Atome schießt. Die Elektronen werden mit einer Hochspannung von etwa 20 bis 30 kV beschleunigt und treffen auf ein Target, das die Anode bildet und aus reinem Material besteht. Dabei entsteht beim Abbremsen der Elektronen sog. *Bremstrahlung* die einen weiten Wellenlängenbereich besitzt und daher auch als *kontinuierliche Strahlung* bezeichnet wird. Die *charakteristische Röntgenstrahlung*, die elementspezifisch ist, entsteht dadurch, dass ein freies, energiereiches Elektron ein an ein Atom gebundenes Elektron durch einen Stoß aus dieser Bindung entfernt. Dabei wird Energie auf das gestoßene Elektron übertragen, die mindestens so groß wie die vorherige Bindungsenergie ist. Die entstandene Lücke und der somit energetisch ungünstige Zustand wird durch den Sprung eines Elektrons einer äußeren Schale auf die innere Schale stabilisiert. Dabei wird die Energiedifferenz des Elektrons aus der höheren Schale in Form von Röntgenstrahlung abgeben. Diese Energiedifferenz der Elektronenhülle in den beiden Zuständen ist elementspezifisch und wird daher als für das Material charakteristisch bezeichnet.

---

<sup>1</sup>Röntgenstrahler: <http://de.wikipedia.org/wiki/Röntgenstrahler>



## 2.2 Röntgendiffraktometrie - XDR

### 2.2.1 Einleitung

Die Röntgendiffraktometrie ist ein wichtiges Verfahren zur zerstörungsfreien Materialuntersuchung. Besonders gut lässt sich damit die Feinstruktur eines Bauteils untersuchen. Weitere Verfahren messen die Absorption der Röntgenstrahlung im Werkstoff und können so Auskunft über die Grobstruktur geben. Als Grobstruktur bezeichnet man Fehler, die den Nanometerbereich weit übersteigen.

Bei der Feinstrukturanalyse mittels Röntgendiffraktometrie lassen sich viele wichtige Informationen direkt über den kristallinen Aufbau bestimmen, so zum Beispiel über die Zusammensetzung der Phasen. Bei bekannten Phasen, ist es möglich die Eigenspannungen im Bauteil zu bestimmen. Die Eigenspannungen sind elastische Versetzungen des Kristallgitters ohne eine äußere Spannung an das Bauteil gelegt zu haben. Eigenspannungen führen dazu, dass sich die Gitterparameter ( $a, b, c$ ) ändern, welche mit der Röntgendiffraktometrie bestimmbar sind. Ein weiteres Gebiet ist die Bestimmung der Orientierungen von kristallographischen Texturen eines vielkristallinen Materials. Unterschiedlich orientierte Texturen, haben unterschiedliche Beugungsebenen und können so identifiziert werden. Auch lassen sich Versetzungsdichte und Netzebenen mit Burgersvektoren bestimmen.

Zusammenfassend sind die drei wichtigsten Anwendungsgebiete der Röntgendiffraktometrie, die Phasenanalyse, die Messung von Eigenspannungen und Texturbestimmung.

### 2.2.2 Das Bragg-Gesetz

Das Braggsche Gesetz stellt die Grundlage für die Untersuchung von Kristallen mit elektromagnetischer oder Teilchenstrahlung, wie Röntgen-, Neutronen-, oder Elektronenstrahlung. Es ist die Lösung eines Gleichungssystems, das aus den drei Laueschen Fundamentalgleichungen besteht, welche die konstruktive Interferenz der Strahlung dreier Kegelschnitt-Scharen beschreibt. Die Braggsche Gleichung selber ist eine *Beziehung* für Reflexion der Strahlung an den Gitterebenen.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \vartheta_{hkl} \quad (1)$$

Dabei bedeutet  $n$  die Ordnung der Beugung und  $d$  der Abstand zweier benachbarter Netzebenen in der zur Kristalloberfläche parallelen Netzebenenchar. Die Netzebenen selbst werden durch die Millerschen Indizes gekennzeichnet.  $\vartheta$  ist der Einfallswinkel des Strahlenbündels bezogen auf die Kristalloberfläche und gleichzeitig auch der Beugungswinkel (Glanzwinkel), unter dem, für die Wellenlänge  $\lambda$ , konstruktive Interferenzen beobachtet werden kann. Nur unter charakteristischen Bragg-Winkeln  $\vartheta_{hkl}$  kann Beugung stattfinden, daher auch als *Bragg-Bedingung* bezeichnet.

Die Reflexion der Strahlung beruht auf der Coulombwechselwirkung mit der Elektronenhülle oder an geladenen Teilchen. Sie ist elastisch, da sich die Energie der Strahlung vor und nach der Beugung (in erster Näherung) nicht entscheidet. Eine anschaulichere Betrachtungsweise ist, sich die Gitterebenen als halbdurchlässigen Spiegel für die Strahlung vorzustellen (siehe Abb. 2).

Damit zwischen zwei benachbarten Strahlen bei der Beugung einen Gangunterschied von  $n \cdot \lambda$  auftritt und die Strahlen damit konstruktiv interferieren können, müssen sie jeweils um den

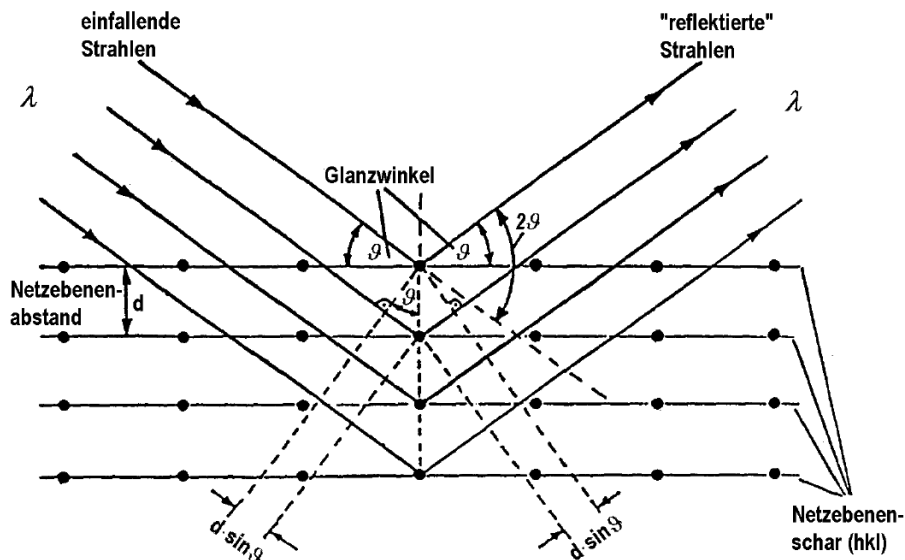


Abbildung 2: Röntgenbeugung am Kristallgitter

Winkel  $2\vartheta$  abgelenkt werden. Das geht aber nur, wenn die Strahlen unter dem Beugungswinkel auf die Netzebenenchar fallen. Die Richtungen konstruktiver Interferenzen liegen dann so, als wurden die Strahlen an den Netzebenen des Kristalls gespiegelt werden (Einfallswinkel gleich Reflexionswinkel).

Die konstruktive Interferenz hängt weiterhin von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung ab und von dem Netzebenenabstand  $d$ . Dieser hängt von der Kristallstruktur und von den Miller-Indizes  $(hkl)$  der kristallographischen Ebenenschar ab. Es gilt:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{Q_{hkl}}} \quad (2)$$

mit  $Q_{hkl} = h^2 + k^2 + l^2$  für eine kubische und  $Q_{hkl} = \frac{4}{3}(h^2 + h \cdot k + k^2) + \left(\frac{a}{c} \cdot l\right)^2$ , für eine hexagonale Gitterstruktur<sup>2</sup>.

Zusammen ergibt sich damit für den Gitterparameter  $a$  bei kubischer Struktur:

$$a = \sqrt{Q_{hkl}} \cdot \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \vartheta} \quad (3)$$

**Reflexionsfähigkeit von Netzebenenchar** Nicht alle Netzebenen sind Reflexionsfähig, es gelten einige geometrische Beziehungen die, die Atombelegung und Anordnung berücksichtigen. Beispielsweise gilt für kubisch-raumzentrierter Metalle, dass nur diejenigen  $(hkl)$ -Netzebenenchar reflexionsfähig sind, für die  $(h+k+l)$  eine gerade Zahl ist. Für kubisch-flächenzentrierte Metalle müssen die  $hkl$  Indizes alle gerade oder alle ungerade sein, wobei Null als eine gerade Zahl gewertet wird.

<sup>2</sup>Weitere Gittersysteme: [http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1\\_ge/kap\\_3/advanced/m3\\_1\\_2.html](http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1_ge/kap_3/advanced/m3_1_2.html)

### 2.2.3 Beugungsverfahren

Es können zahlreiche Beugungsverfahren eingesetzt werden um die mikrostrukturellen Eigenschaften eines Werkstoffs zu untersuchen. Beim *Laue-Verfahren* werden vor allem Einkristalle untersucht. Es lässt sich die Lage des Kristallgitters zum Probenkoordinatensystem feststellen und wird damit besonders zur Orientierungsbestimmung von Einkristallen verwendet. Bei einem Polykristall sind die Interferenzpunkte statistisch verteilt, bei einem amorphen Werkstoff treten keine auf.

Für die Untersuchung von polykristallinen Werkstoffen dient das *Debye-Scherrer-Verfahren*. Hier wird auf eine sich langsam drehende Probe ein paralleler möglichst monochromatischer Röntgenstrahl gerichtet. Alle so erzeugten Beugungspunkte liegen auf Halbebenen. Bei amorphen Werkstoffen entstehen keine scharfen Reflexe, diese treten nur im kristallinen Zustand auf (siehe Bragg). Bei bekannter Lage und Einstrahlwinkel  $\vartheta_{hkl}$  können die Netzebenenabstände  $d_{hkl}$  ermittelt werden. Besteht eine Probe aus mehreren kristallinen Phasen, so erscheinen die Beugungsreflexe getrennt nebeneinander. Diese werden in einem *Diffraktogramm* 2-Dimensional dargestellt durch Auftragen der Intensität des Reflex gegen den doppelten Beugungswinkel. Über die integrale Intensität der Peaks erhält man Auskunft über die Mengenanteile der einzelnen Phasen, durch das Intensitätsprofil kann auf die infolge von Kristallbaufehlern entstandenen inhomogenen Gitterversetzungen geschlossen werden.

## 3 Auswertung und Diskussion

In Tabelle 1 im Anhang habe ich alle möglichen Werte für  $Q_{hkl}$  gegen die gemessenen Winkel ( $2\vartheta$ ) aus den Diffraktogrammen (Abb 3 und 4) aufgeführt und alle möglichen Kombinationen der Gitterparameter  $a$  für kubische Kristallstrukturen berechnet.

Dabei gibt die integrale Intensität den relativen Anteil einer Phase an. Je grösser die Beugungsordnung  $n$  der interferierten Strahlung ist, desto grösser sind die Winkel der gemessenen Reflexe. Daher befinden sich Reflexionsebenen mit kleinen  $Q_{hkl}$  auch meist bei Reflexen mit kleinen Winkeln. Für kubisch raumzentrierte Metalle sind u.a. folgende Netzebenen Reflexionsfähig:

(110),(200),(211),(220),(310),(222),(321),(400) ...

Für kubisch flächenzentrierte Metalle:

(111),(200),(220),(311),(222),(400),(420),(422) ...

Mit diesen Informationen ergeben sich folgende Möglichkeiten für die Phasen des Beschlags:

- 51,15 Grad: VA Stahl [kfz] (111),  $a_{echt} = 0,360$  nm,  $a_{gemessen} = 0,359$  nm
- 51,15 Grad: Ferritscher Stahl [krz] (110),  $a_{echt} = 0,286$  nm,  $a_{gemessen} = 0,293$  nm
- 59,63 Grad: Nickel [kfz] (200),  $a_{echt} = 0,352$  nm,  $a_{gemessen} = 0,360$  nm
- 59,63 Grad: VA Stahl [kfz] (200),  $a_{echt} = 0,360$  nm,  $a_{gemessen} = 0,360$  nm
- 89,57 Grad: Nickel [kfz] (220),  $a_{echt} = 0,352$  nm,  $a_{gemessen} = 0,359$  nm
- 89,57 Grad: VA Stahl [kfz] (220),  $a_{echt} = 0,360$  nm,  $a_{gemessen} = 0,359$  nm
- 111,33 Grad:  $\beta$ -Messing [krz] (220),  $a_{echt} = 0,298$  nm,  $a_{gemessen} = 0,307$  nm

- 111,33 Grad: VA Stahl [kfz] (311),  $a_{echt} = 0,360$  nm,  $a_{gemessen} = 0,359$  nm
- 111,33 Grad: Aluminium [kfz] (400),  $a_{echt} = 0,405$  nm,  $a_{gemessen} = 0,434$  nm

Die entsprechenden Peaks habe ich im Diffraktogramm (Abb. 3) im Anhang mit den wahrscheinlichsten Phasen gekennzeichnet. Durch die ähnliche Struktur von Nickel und VA-Stahl ist es nicht immer eindeutig welche der beiden Phasen sich tatsächlich im Beschlag befindet. Da der VA-Stahl durchgängig zu allen Reflexen passt, nehme ich an, dass der Beschlag komplett aus der Legierung VA-Stahl (Cr-Ni-Stahl) besteht. Möglich wäre es, dass der Reflex bei 59 Grad vom Nickel im VA-Stahl stammt, da die nächste Beudungsordnung erst bei grösseren Winkeln stattfinden sollte.

Für den Metallkugelschreiber ergeben sich analog zum Beschlag folgende Möglichkeiten:

- 49,62 Grad:  $\beta$ -Messing [krz] (110),  $a_{echt} = 0,298$  nm,  $a_{gemessen} = 0,302$  nm
- 49,62 Grad:  $\alpha$ -Messing [kfz] (111),  $a_{echt} = 0,369$  nm,  $a_{gemessen} = 0,369$  nm
- 52,25 Grad: Ferritscher Stahl [krz] (110),  $a_{echt} = 0,286$  nm,  $a_{gemessen} = 0,287$  nm
- 52,25 Grad: Nickel [kfz] (111),  $a_{echt} = 0,352$  nm,  $a_{gemessen} = 0,353$  nm
- 52,25 Grad: Aluminium [kfz] (200),  $a_{echt} = 0,405$  nm,  $a_{gemessen} = 0,407$  nm
- 57,89 Grad:  $\alpha$ -Messing [kfz] (200),  $a_{echt} = 0,369$  nm,  $a_{gemessen} = 0,370$  nm
- 57,89 Grad: VA Stahl [kfz] (200),  $a_{echt} = 0,360$  nm,  $a_{gemessen} = 0,370$  nm
- 61,03 Grad: Nickel [kfz] (200),  $a_{echt} = 0,352$  nm,  $a_{gemessen} = 0,353$  nm
- 61,03 Grad: VA Stahl [kfz] (200),  $a_{echt} = 0,360$  nm,  $a_{gemessen} = 0,353$  nm
- 86,39 Grad: VA Stahl [kfz] (220),  $a_{echt} = 0,360$  nm,  $a_{gemessen} = 0,370$  nm
- 86,39 Grad:  $\alpha$ -Messing [kfz] (220),  $a_{echt} = 0,369$  nm,  $a_{gemessen} = 0,370$  nm
- 91,87 Grad: Nickel [kfz] (220),  $a_{echt} = 0,352$  nm,  $a_{gemessen} = 0,352$  nm
- 91,87 Grad: VA Stahl [kfz] (220),  $a_{echt} = 0,360$  nm,  $a_{gemessen} = 0,352$  nm
- 91,87 Grad: Aluminium [kfz] (311),  $a_{echt} = 0,405$  nm,  $a_{gemessen} = 0,413$  nm
- 106,82 Grad:  $\alpha$ -Messing [kfz] (311),  $a_{echt} = 0,369$  nm,  $a_{gemessen} = 0,370$  nm
- 106,82 Grad: VA Stahl [kfz] (311),  $a_{echt} = 0,360$  nm,  $a_{gemessen} = 0,370$  nm

Die Zuordnung ist etwas schwieriger als beim Beschlag, das Diffraktogramm (Abb. 4) im Anhang stellt meine beste Vermutung dar. Dominiert ist das Diffraktogramm vom intensitätsreichen Ferrit Peak und von den Nickel Peaks. Die Messing Peaks sind deutlich schwächer, die integralen Intensitäten würden einen Rückschluss auf die Mengenverhältnisse der drei Phasen erlauben. Die Messing und Nickel Peaks treten in mehreren Beugungsordnungen auf, der Eisen Peak dagegen nur in der Ordnung 1.

## 4 Anhang

$h$	1	1	2	2	2	3
$k$	1	1	0	1	2	1
$l$	0	1	0	1	0	1
$Q$	2	3	4	6	8	11
$2\vartheta$ [Grad]	$a(Q, \vartheta)$	$a(Q, \vartheta)$	$a(Q, \vartheta)$	$a(Q, \vartheta)$	$a(Q, \vartheta)$	$a(Q, \vartheta)$
49,62	0,302	0,369	0,427	0,522	0,603	0,707
51,15	0,293	0,359	0,415	0,508	0,586	0,688
52,25	0,287	0,352	0,407	0,498	0,575	0,674
57,89	0,262	0,320	0,370	0,453	0,523	0,613
59,63	0,255	0,312	0,360	0,441	0,509	0,597
61,03	0,249	0,305	0,353	0,432	0,499	0,585
86,39	0,185	0,226	0,262	0,320	0,370	0,434
89,57	0,180	0,220	0,254	0,311	0,359	0,421
91,87	0,176	0,216	0,249	0,305	0,352	0,413
106,82	0,158	0,193	0,223	0,273	0,315	0,370
111,33	0,153	0,188	0,217	0,265	0,307	0,359

$h$	2	3	4	4	4
$k$	2	2	0	2	2
$l$	2	1	0	0	2
$Q$	12	14	16	20	24
$2\vartheta$ [Grad]	$a(Q, \vartheta)$	$a(Q, \vartheta)$	$a(Q, \vartheta)$	$a(Q, \vartheta)$	$a(Q, \vartheta)$
49,62	0,739	0,798	0,853	0,954	1,045
51,15	0,718	0,776	0,829	0,927	1,016
52,25	0,704	0,761	0,813	0,909	0,996
57,89	0,641	0,692	0,740	0,827	0,906
59,63	0,624	0,674	0,720	0,805	0,882
61,03	0,611	0,660	0,705	0,788	0,864
86,39	0,453	0,489	0,523	0,585	0,641
89,57	0,440	0,475	0,508	0,568	0,622
91,87	0,431	0,466	0,498	0,557	0,610
106,82	0,386	0,417	0,446	0,498	0,540
111,33	0,375	0,406	0,434	0,485	0,531

Tabelle 1: Gitterparameter  $a$  [nm] in Abhängigkeit von möglichen Winkel und (hkl)-Ebenen

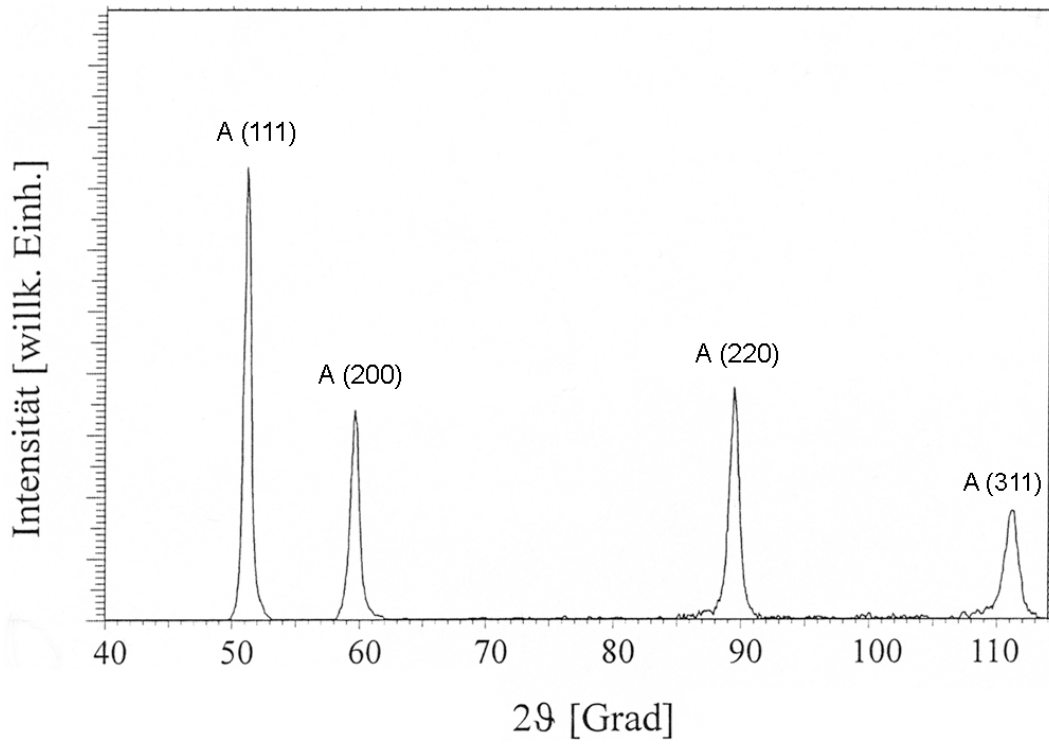


Abbildung 3: Diffraktogramm vom Beschlag

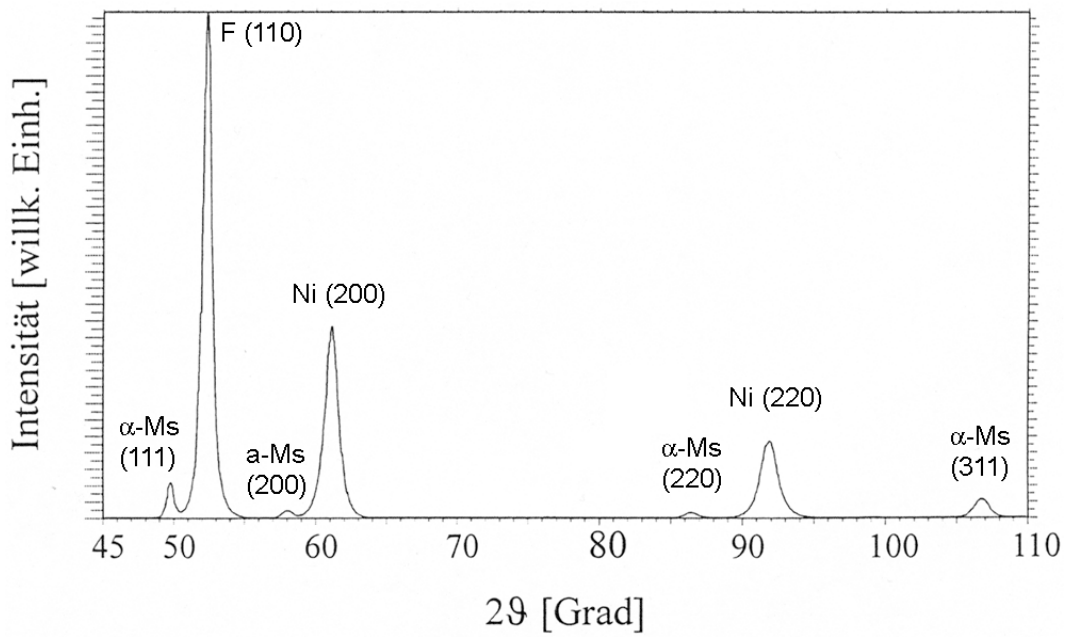


Abbildung 4: Diffraktogramm vom Metallkugelschreiber