



Institut für Mechanik

Masterarbeit



Peak-Profilanalyse für In-situ-
Hochtemperaturrentgenbeugung

Daniel Marian Ogris, BSc

Oktober 2019

Zusammenfassung

Kupferwerkstoffe sind aus der modernen Welt nicht mehr wegzudenken. Für ihre mechanischen und elektrischen Eigenschaften sind sowohl die chemische Zusammensetzung, als auch die thermo-mechanische Behandlung während der Fertigung maßgebend. Die Röntgendiffraktometrie ist eine einfache und kostengünstige Methode die Eigenschaften von Kupferwerkstoffen während der Wärmebehandlung in-situ zu bewerten. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Analyse von Peakprofilen für die Hochtemperaturrentgenbeugung. Dazu wurde die konventionellen Rietveld-Methode durch ein globales mathematisches Optimierungsverfahren (simulated annealing) erweitert. Sowohl Optimierungsverfahren, wie auch Verfahren zur Trennung der K_α -Peaks in den Diffraktogrammen wurden in der Programmiersprache Fortran umgesetzt. Zudem wurden in Zusammenarbeit mit der Anton Paar GmbH Hochtemperaturrentgenbeugungsversuche an gewalzten Kupferproben durchgeführt. Mithilfe der eigens programmierten Software wurden die experimentell erhaltenen Diffraktogramme simuliert. Damit konnte das Mikrodehnungsverhalten der Proben analysiert werden. Aus der Mikrodehnung wurde die Versetzungsdichte abgeleitet. Das Dehnungsverhalten konnte nur unzureichend mit Hilfe von Williamson-Hall-Plots beschrieben werden. Mithilfe der erweiterten Williamson-Hall-Plots, mit denen auch die Anisotropie des elastischen Dehnungsfeldes berücksichtigt werden kann, konnte die Peakverbreiterung in Abhängigkeit von der Position beschrieben werden.

Abstract

Copper based materials are of huge importance for modern society. Their mechanical and electrical properties are determined by their chemical composition as well as by the thermo-mechanical treatment during production. X-ray diffraction is a simple and cost-efficient method to in-situ evaluate the properties of copper based materials during thermal treatment. The analysis of peak profiles for the high temperature X-ray diffraction is addressed in this work. Thereto the conventional Rietveld-Method is extended by a global mathematical optimization method (simulated annealing). Optimization techniques as well as procedures for splitting K_α -peaks in diffractograms are implemented in the coding language Fortran. Furthermore, high temperature X-ray experiments were performed on cold-rolled copper samples in co-operation with Anton Paar GmbH. The programmed software is used to simulate the experimentally obtained diffractograms. Thereby the microstrains in the samples were analyzed. The dislocation densities are deduced from the microstrain. The microstrains are not adequately described by Williamson-Hall plots. By means of extended Williamson-Hall plots, where the anisotropy of the elastic strain field is considered, the peak broadening can be described as a function of the peak position.

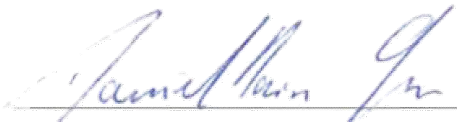
EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 22.11.2019



Unterschrift Verfasser/in
Daniel Marian, Ogris

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	6
1.1	Indizierung kristallographischer Ebenen	6
1.2	Röntgenstrahlung	7
1.3	Röntgenbeugung	7
1.4	Elastizitätstheorie	8
1.5	Kupferwerkstoffe	9
2	Mathematische Modellierung von Diffraktogrammen	11
2.1	Peakposition im Diffraktogramm	11
2.2	Integrale Intensität	12
2.3	Verteilungsfunktionen für die Peakprofilanalyse	13
3	Lokale und globale Optimierungsalgorithmen	15
3.1	Ausgleichsrechnung	16
3.2	Der Levenberg-Marquardt Algorithmus	16
3.3	Globale Optimierung	19
3.3.1	Markov-Chain-Monte-Carlo-Verfahren	20
3.3.2	Simulated Annealing	20
4	Experimenteller Teil	25
4.1	Bestimmung des Geräteprofils	27
4.2	Bestimmung des Gitterparameters	27
5	Peakprofilanalyse	29
5.1	Peakseparation	36
5.2	Bestimmung der Versetzungsdichte	37
5.3	Berücksichtigung der elastischen Kristallanisotropie	40

6	Diskussion der Ergebnisse	44
7	Zusammenfassung und Ausblick	51
8	Danksagung	52
9	Referenzen	53

1 Einführung

1.1 Indizierung kristallographischer Ebenen

Gitterebenen im Kristallgitter werden durch ein Zahlentriplett (h, k, l) in einer runden Klammer eindeutig gekennzeichnet [1]. Das Zahlentriplett setzt sich aus den 3 Millerschen Indizes h , k und l zusammen. Die Millerschen Indizes werden wie folgt gebildet: Die Achsenabschnitte einer bestimmten Ebene in einem Kristallgitter seien ma , nb , qc . Dabei bezeichnen a , b , c die Achsen des Kristallgitters und m , n und q die Vielfachen der Gitterkonstanten. Die Millerschen Indizes erhält man, indem man den Kehrwert $(1/m, 1/n, 1/q)$ bildet und mit dem kleinsten gemeinsamen Vielfachen von m , n und q multipliziert. Dieses kleinste gemeinsame Vielfache wird folgend mit z bezeichnet.

$$z \cdot \left[\frac{1}{m}, \frac{1}{n}, \frac{1}{q} \right] = (h, k, l) \quad (1)$$

Will man alle symmetrisch äquivalenten Ebenen beschreiben wird das Zahlentriplett in eine geschwungene Klammer $\{h, k, l\}$ geschrieben. In Abbildung 1 ist repräsentativ die Gitterebene mit den Miller-Indizes $(1,1,1)$ in einer kubischen Elementarzelle dargestellt.

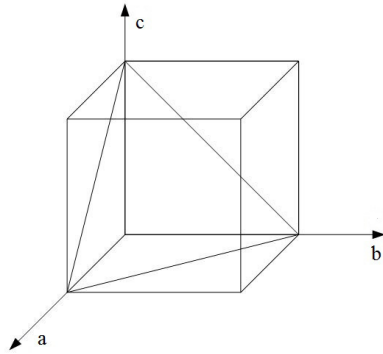


Abbildung 1: Darstellung einer (111)-Ebene in einem kubischen Kristallgitter.

1.2 Röntgenstrahlung

Als Röntgenstrahlung bezeichnet man elektromagnetische Wellen mit Energien im Bereich zwischen 100 eV und 10 MeV. Ihre Wellenlängen erstrecken sich über einen Bereich von 10 nm bis 10^{-3} nm [2]. Die Feinstruktur kristalliner Materialien kann mit Hilfe von Röntgenstrahlen aufgeklärt werden, da die Wellenlängen dieser Strahlen in der selben Größenordnung wie die Gitterparameter der Kristalle liegen.

1.3 Röntgenbeugung

Wenn Röntgenstrahlen auf kristalline Materialien treffen, kommt es zur Röntgenbeugung. Der grundsätzliche Versuchsaufbau von Röntgenbeugungsexperimenten ist Abbildung 2 zu entnehmen. Durch die Analyse der generierten Diffraktogramme ist es möglich, auf die innere Mikro- und Feinstruktur der untersuchten Materialien zu schließen. Aussagen über Gitterparameter, Spannungszustände, Korngröße, Textur und Versetzungsdichte können getroffen werden.

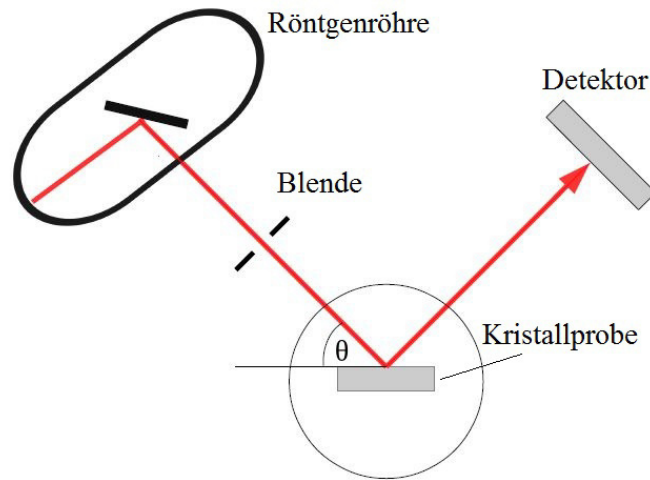


Abbildung 2: Eine schematische Darstellung eines Beugungsversuches mittels Röntgenstrahlung: Als Quelle für die Röntgenstrahlen dient eine Röntgenröhre. Nach der Beugung am Kristallgitter werden die gebeugten Strahlen mittels geeigneter Detektoren analysiert [4].

1.4 Elastizitätstheorie

Das Hookesche Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen Spannungen und Dehnungen. Im allgemeinen Fall ist der Spannungstensor σ_{ij} das Produkt des Tensors der elastischen Konstanten C_{ijkl} und des Dehnungstensors ε_{kl}

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (2)$$

Aus der Symmetrie des Spannungstensors σ_{ij} und des Dehnungstensors ε_{kl} folgt, dass sich die Anzahl der Komponenten des Tensors der elastischen Konstanten C_{ijkl} auf 36 reduziert [3]:

$$C_{ijkl} = \underline{\underline{C}}_{mn} \quad (3)$$

Entsprechend dieser Notation kann das Hookesche Gesetz (2) durch folgendes Gleichungssystem beschrieben werden:

$$\begin{aligned}
 \sigma_1 &= c_{11}\varepsilon_1 + c_{12}\varepsilon_2 + c_{13}\varepsilon_3 + c_{14}\varepsilon_4 + c_{15}\varepsilon_5 + c_{16}\varepsilon_6 \\
 \sigma_2 &= c_{21}\varepsilon_1 + c_{22}\varepsilon_2 + c_{23}\varepsilon_3 + c_{24}\varepsilon_4 + c_{25}\varepsilon_5 + c_{26}\varepsilon_6 \\
 \sigma_3 &= c_{31}\varepsilon_1 + c_{32}\varepsilon_2 + c_{33}\varepsilon_3 + c_{34}\varepsilon_4 + c_{35}\varepsilon_5 + c_{36}\varepsilon_6 \\
 \sigma_4 &= c_{41}\varepsilon_1 + c_{42}\varepsilon_2 + c_{43}\varepsilon_3 + c_{44}\varepsilon_4 + c_{45}\varepsilon_5 + c_{46}\varepsilon_6 \\
 \sigma_5 &= c_{51}\varepsilon_1 + c_{52}\varepsilon_2 + c_{53}\varepsilon_3 + c_{54}\varepsilon_4 + c_{55}\varepsilon_5 + c_{56}\varepsilon_6 \\
 \sigma_6 &= c_{61}\varepsilon_1 + c_{62}\varepsilon_2 + c_{63}\varepsilon_3 + c_{64}\varepsilon_4 + c_{65}\varepsilon_5 + c_{66}\varepsilon_6
 \end{aligned} \tag{4}$$

Für kubische Systeme kann außerdem gezeigt werden, dass:

$$c_{11} = c_{22} = c_{33} \tag{5}$$

$$c_{44} = c_{55} = c_{66} \tag{6}$$

$$c_{12} = c_{13} = c_{23} \tag{7}$$

Im Falle elastisch isotroper Materialien reduziert sich das System weiter auf 2 unabhängige Variablen über die Gleichung:

$$c_{44} = 0.5(c_{11} - c_{12}) \tag{8}$$

Als Maß für die Anisotropie wird meistens eine Anisotropiezahl angegeben. Je weiter ihr Wert dabei von 1 abweicht, desto höher der Grad der Anisotropie A

$$A = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}} \tag{9}$$

1.5 Kupferwerkstoffe

Unter Atmosphärendruck tritt Kupfer in kubisch-flächenzentrierter Kristallstruktur auf (siehe Abbildung 3). Kupfer und seine Legierungen werden we-

gen ihrer hervorragenden elektrischen und thermischen Eigenschaften bevorzugt als elektrischer Leiter oder Wärmeleiter eingesetzt [23]. Halberzeugnisse wie Bänder oder Drähte aus Kupfer erhalten ihre mechanischen und elektrischen Eigenschaften nicht zuletzt durch eine gezielte Anwendung von Kaltumformverfahren zusammen mit Wärmebehandlungsmethoden. Um die inneren Vorgänge wie Erholung, Rekristallisation und Kornwachstum während der Wärmebehandlung in-situ beobachten und bewerten zu können, bietet sich die Röntgenbeugung als zerstörungsfreies Verfahren an.

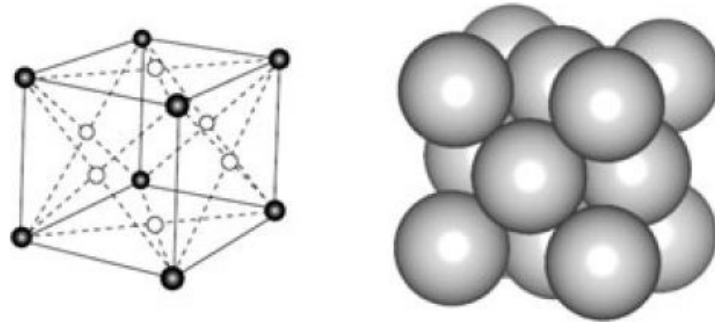


Abbildung 3: Kupfer in seiner kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur [2].

2 Mathematische Modellierung von Diffraktogrammen

2.1 Peakposition im Diffraktogramm

Das Braggsche Gesetz setzt periodisch im Kristall auftretende Netzebenenabstände d in Relation zum Beugungswinkel θ und der Wellenlänge λ der einfallenden Röntgenstrahlung (siehe Abbildung 4)

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (10)$$

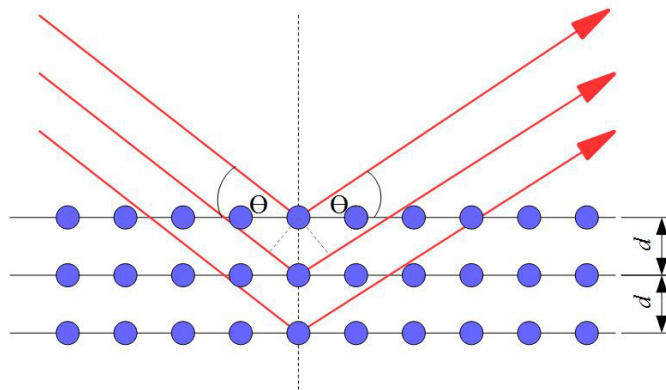


Abbildung 4: Eine schematische Darstellung von gebeugten Röntgenstrahlen am Kristallgitter [5].

Wobei n einer positiven, natürlichen Zahl entspricht und die Ordnung des Peaks wiedergibt. Sowohl der Winkel zwischen einfallendem Strahl und den reflektierenden Gitterebenen, als auch der Winkel zwischen dem gebeugten Strahl und den reflektierenden Gitterebenen entspricht dem Bragg-Winkel θ . Der Beugungswinkel 2θ entspricht der Peakposition im Diffraktogramm.

2.2 Integrale Intensität

Die integrale Intensität eines Reflexes bezeichnet die integrierte Streuleistung des Kristalls über den gesamten Bereich um einen reziproken Gitterpunkt [3]. Im Diffraktogramm kann sie aus der Höhe des jeweiligen Peaks abgelesen werden.

Die integrale Intensität einer Beugungslinie entspricht nach [3]

$$I_i(hkl) = \hat{K} \cdot \hat{L}(\theta) \cdot \hat{P}(\theta) \cdot \hat{A} \cdot \hat{E} \cdot \hat{M} \cdot \|\hat{F}(hkl)\|^2 \quad (11)$$

\hat{K} : Konstante

\hat{L} : Lorentzfaktor

\hat{P} : Polarisationsfaktor

\hat{A} : Absorptionsfaktor

\hat{E} : Extinktionsfaktor

\hat{F} : Strukturfaktor

\hat{M} : Flächenhäufigkeitsfaktor

Der Lorentzfaktor beschreibt das Verhältnis der Winkelgeschwindigkeit ω , mit der der Kristall während des Beugungsexperiments gedreht wird, zur Geschwindigkeit v des reziproken Gitterpunktes hkl , mit welcher dieser die Ewald-Kugel mit dem Radius $\frac{1}{\lambda}$ durchdringt [3]

$$\hat{L}(\theta) = \frac{\omega}{v\lambda} = \frac{1}{\sin(2\theta)} \quad (12)$$

Der Polarisationsfaktor \hat{P} geht als Korrekturfaktor in die integrale Intensität ein. Mit \hat{P} werden winkelabhängige Streueffekte berücksichtigt, die

durch die Polarisation der gestreuten Photonen entstehen. Der Polarisationsfaktor ist definiert als

$$\hat{P}(\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}. \quad (13)$$

Der Absorptionsfaktor \hat{A} berücksichtigt alle Intensitätsabschwächungen die durch Absorption in der Probe verursacht werden. In dieser Arbeit wurden Absorptionseffekte vernachlässigt.

Der Extinktionsfaktor \hat{E} wird ebenso in der vorliegenden Arbeit vernachlässigt. Mit dessen Hilfe Abschwächungen des Primärstrahls durch Mehrfachstreuung berücksichtigt werden können.

Der Strukturfaktor \hat{F} beschreibt die Streuleistung der Kristallbasis. Er hängt dabei von der Art der Atome i und ihrer Lage (x_i, y_i, z_i) in der betrachteten Elementarzelle ab. Der Strukturfaktor entspricht der Fouriertransformierten der Elektronenverteilung in der Elementarzelle:

$$\hat{F}(hkl) = \sum_{i=1}^N \hat{f}_i e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)} \quad (14)$$

\hat{f}_i entspricht dem Atomformfaktor des jeweiligen Atoms und h, k, l beschreiben die jeweiligen Millerschen Indizes der untersuchten Netzebene.

Durch den Flächenhäufigkeitsfaktor \hat{M} wird berücksichtigt, dass mehrere Netzebenen eines Kristalls gleichzeitig die Bragg-Bedingung erfüllen [3].

2.3 Verteilungsfunktionen für die Peakprofilanalyse

Die Profilform der Peaks in Röntgenbeugungsdiagrammen kann mit verschiedenen mathematischen Funktionen beschrieben werden. Röntgenbeugungspeaks können beispielsweise über Gauß-, Cauchy- oder Lorentzverteilungen approximiert werden. Häufig werden auch zusammengesetzte Funktionen, wie

die Voigt-Funktion verwendet. Die Voigt-Funktion ist eine Linearkombination aus Gauss- und Lorentzfunktion [3]. Die Lorentzverteilung ist definiert über

$$L(\theta, \theta_{hkl}, \gamma) = \frac{\gamma^2}{\pi((\theta - \theta_{hkl})^2 + \gamma^2)} \quad (15)$$

Die Position des Peaks im Diffraktogramm ist θ_{hkl} . Die halbe Halbwertsbreite der Verteilungsfunktion wird mit γ bezeichnet. Die Gaußsche Normalverteilung wird mit folgender Gleichung beschrieben:

$$G(\theta, \theta_{hkl}, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(\theta - \theta_{hkl})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (16)$$

Wobei σ die Standardabweichung der Gauß-Verteilung ist. Die Parameter f_g und f_l , genannt Full Width at Half Maximum (FWHM) der Gauß- und Lorentzanteile, sind jeweils

$$f_g = 2\sigma\sqrt{2\ln(2)} \quad (17)$$

und

$$f_l = 2\gamma \quad (18)$$

In dieser Arbeit wurde die Voigt-Funktion durch eine Pseudo-Voigt-Funktion nach [17, 18] angenähert:

$$f = (f_g^5 + 2.69269f_g^4f_l + 2.42843f_g^3f_l^2 + 4.47163f_g^2f_l^3 + 0.07842f_gf_l^4 + f_l^5)^{1/5} \quad (19)$$

Der Lorentzanteil der Voigt-Funktion wird durch den Parameter η ausgedrückt

$$\eta = 1.36603(f_l/f) - 0.47719(f_l/f)^2 + 0.11116(f_l/f)^3 \quad (20)$$

Für die Modellierung des Diffraktogrammes wird die Gesamtheit der N Peaks überlagert, die im Diffraktogramm zugänglich sind. Damit ergibt sich die berechnete Intensität y_c zu:

$$y_c = b + \sum_{j=1}^N I_j [\eta_j L_j(\theta, \theta_j, \gamma_j) + (1 - \eta_j) G_j(\theta, \theta_j, \sigma_j)] \quad (21)$$

Wobei b eine Konstante ist und das Untergrundrauschen des Diffraktogramms beschreibt. In diesem Modell gibt es vier Fitparameter. Dazu gehören

1. der Gitterparameter a , über den die Netzebenenabstände d_{hkl} und damit die Peakpositionen θ_{hkl} berechnet werden
2. die Konstante K aus Gleichung (11)
3. die Standardabweichung σ des Gaußanteils
4. die halbe Halbwertsbreite γ der Lorentzverteilung

3 Lokale und globale Optimierungsalgorithmen

Die Rietveld-Methode stellt ein Verfahren dar, mit dem eine Funktion gesucht wird, die die Messpunkte eines Pulverbeugungsdiagramms bestmöglich beschreibt. Der zentrale Punkt ist die Anpassung und Verfeinerung der Funktionsparameter über die Methode der kleinsten Quadrate. Im Zuge dieser Arbeit wurde ein Optimierungsverfahren zur Peakprofilanalyse basierend auf der Methode von Levenberg-Marquardt nach [6] programmiert. Lokale Optimierungsalgorithmen finden zuverlässig und effizient Extremstellen in der Umgebung ihrer Startparameter. Jedoch eignen sich lokale Optimierungen nur bedingt globale Minima ausfindig zu machen. Das Risiko in einem lokalen Minimum hängen zu bleiben ist bei diesen Algorithmen sehr hoch.

3.1 Ausgleichsrechnung

Messungen sind immer von Messfehlern behaftet, dadurch ist es nicht ziel-führend die erhaltenen Messwerte exakt zu reproduzieren [7]. Um Messdaten möglichst gut durch eine Modellfunktion anzunähern bietet sich die Methode der kleinsten Quadrate an. Dabei wird eine Funktion f Ausgleichsfunktion genannt, wenn sie das Fehlerfunktional

$$\chi(f) := \sum_{k=1}^n g_k [y_k - f(x_k)]^2 \quad (22)$$

minimiert [7]. Dabei entspricht g_k einem Gewichtungsfaktor, der die statistischen Unsicherheiten berücksichtigt [6]. In dieser Arbeit wurde $g_k = 1/y_k$ angenommen. In der Praxis hat man gewöhnlich eine Anzahl fehlerbehafteter Messdaten y_k zur Verfügung und passt die Parameter in der Modellfunktion so an, dass die Messdaten durch die Modellfunktionen möglichst gut wiedergegeben werden. Die gefundene Funktion f gilt dann als optimal im Sinne der kleinsten Fehlerquadrate.

3.2 Der Levenberg-Marquardt Algorithmus

Ausgehend von einer allgemeinen Modellfunktion mit den Parametern $\underline{a} = a_1, a_2, \dots, a_q$

$$f(x_k; a_1, a_2, \dots, a_q) \quad (23)$$

kann eine Minimierung von

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^n g_k [y_k - f(x_k; \underline{a})]^2 \quad (24)$$

mittels eines iterativen Verfahrens erzielt werden. Ein solches Verfahren ist durch Sormann in [6] beschrieben. Die wichtigsten Schritte sind in dieser Arbeit nachempfunden:

1. Wahl eines geeigneten Vektors $\underline{a} = \underline{a}^0$, der die Parameter der Modellfunktion enthält

2. Taylor-Entwicklung der Modellfunktion bezüglich der Parameter an der Stelle \underline{a}^0

$$f(x; \underline{a}) = f(x; \underline{a}^0) + \sum_{l=1}^q \left(\frac{\partial f(x; \underline{a})}{\partial a_l} \right)_{\underline{a}=\underline{a}^0} \cdot (a_l - a_l^0) \quad (25)$$

wobei nach dem linearen Term abgebrochen wird.

3. Die linearisierte Modellfunktion wird anschließend in (24) eingesetzt

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^n g_k \left[y_k - f(x; \underline{a}^0) - \sum_{l=1}^q \left(\frac{\partial f(x; \underline{a})}{\partial a_l} \right)_{\underline{a}=\underline{a}^0} \cdot (a_l - a_l^0) \right]^2 \quad (26)$$

4. Nun wird χ^2 nach den Modellparametern abgeleitet und die Ableitungen Null gesetzt

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_j} = -2 \sum_{k=1}^n g_k \left[y_k - f(x_k; \underline{a}^0) - \sum_{l=1}^q \left(\frac{\partial f(x_k; \underline{a})}{\partial a_l} \right)_{\underline{a}=\underline{a}^0} \cdot (a_l - a_l^0) \right] \cdot \frac{\partial f(x_k; \underline{a})}{\partial a_j} = 0 \quad (27)$$

mit $j = 1, \dots, q$. Dadurch erhält man ein lineares, inhomogenes Gleichungssystem für die q Ausdrücke $a_l - a_l^0$:

$$\mathring{A} \cdot (\underline{a} - \underline{a}^0) = \beta \quad (28)$$

dabei ist

$$\mathring{A} = [\alpha_{ij}] \quad \alpha_{ij} = \sum_{k=1}^n g_k \frac{\partial f(x_k; \underline{a})}{\partial a_i} \frac{\partial f(x_k; \underline{a})}{\partial a_j} \quad (29)$$

$$\beta_i = \sum_{k=1}^n g_k (y_k - f(x_k; \underline{a}^0)) \frac{\partial f(x_k; \underline{a})}{\partial a_i} \quad (30)$$

5. Die Lösungen des Gleichungssystems, $(a_l - a_l^0)$ werden als Differenzen von Anfangswerten und verbesserten Werten der gesuchten Modellparameter gesehen

6. Mit dem verbesserten Parametersatz wird der Ablauf wiederholt und die Modellparameter dabei iterativ verbessert

7. Abgebrochen wird die Routine entweder bei Erreichen der relativen Genauigkeit oder nach Überschreiten einer maximalen, vorgegebenen Iterationszahl

8. Anschließend wird die Normalmatrix des Problems berechnet deren i,j-ter Koeffizient lautet

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_i \partial a_j} \quad (31)$$

Mit der nichtlinearen Modellfunktion erhält man

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_i \partial a_j} = \sum_{k=1}^n g_k \left[\frac{\partial f(x; \underline{a})}{\partial a_i} \frac{\partial f(x; \underline{a})}{\partial a_j} - (y_k - f(x; \underline{a})) \frac{\partial^2 f(x; \underline{a})}{\partial a_i \partial a_j} \right] \quad (32)$$

Der zweite Term im obigen Klammerausdruck kann vernachlässigt werden, wenn man berücksichtigt das im Fall einer erfolgreichen Iteration $[y_k - f(x; \underline{a})]$ klein wird.

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_i \partial a_j} \approx \sum_{k=1}^n g_k \left[\frac{\partial f(x; \underline{a})}{\partial a_i} \frac{\partial f(x; \underline{a})}{\partial a_j} \right] \quad (33)$$

9. Invertierung der Normalmatrix führt zur Kovarianzmatrix, welche die statistische Information über den Fit und die Fitparameter enthält.

In der Praxis ist es oft schwierig den Konvergenzbereich abzuschätzen. Es ist daher nötig, die Parameter so lange zu variieren, bis eine Iteration erfolgreich ist. Statt

$$\mathring{A} \cdot \Delta \underline{a} = \beta \quad (34)$$

wird nach Marquardt [8] das alternative Gleichungssystem

$$(\mathring{A} + \lambda D) \cdot \Delta \underline{a} = \beta \quad (35)$$

gelöst. D beschreibt die Diagonalmatrix

$$d_{ii} = \alpha_{ii} \quad (i = 1, \dots, q) \quad (36)$$

Es ist immer möglich die Größe λ so zu wählen, dass die Fehlerquadratsumme eines Iterationsschrittes $t + 1$ immer kleiner ist, als die des vorherigen

$$\chi_{t+1}^2 \leq \chi_t^2 \quad (37)$$

Eine Vergrößerung des Parameters λ führt zu einer Verkleinerung der Korrekturwerte für die Modellparameter und damit zu einer verringerten Konvergenzgeschwindigkeit, wobei eine ausreichende Vergrößerung die monotone Abnahme der Fehlerquadratsummen garantiert.

3.3 Globale Optimierung

Der Levenberg-Marquardt-Algorithmus eignet sich hervorragend für die Auffindung lokaler Minima unter der Voraussetzung, dass bereits die Startparameter in der Nähe des zu findenden Minimums liegen. Jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass der Algorithmus in einem lokalen Minimum "hängenbleibt" und daher nicht das gesuchte globale Minimum findet. Dies ist besonders dann problematisch, wenn die Startwerte für den lokalen Optimierer ungünstig gewählt sind. Um dieses Problem zu minimieren, wurde dem beschriebenen Levenberg-Marquardt-Algorithmus ein globaler Optimierer vorgeschaltet. Dieser globale Optimierer soll die Position des globalen Minimums mit hoher Zuverlässigkeit finden. Der globale Optimierer liefert also die Startwerte für den Levenberg-Marquardt-Algorithmus. In den nachfolgenden Kapiteln wird ein Algorithmus für einen globalen Optimierer basierend auf der Boltzmann-Statistik und Monte-Carlo-Verfahren beschrieben.

3.3.1 Markov-Chain-Monte-Carlo-Verfahren

Monte-Carlo-Verfahren sind eine Gruppe von Computersimulationsmethoden die Zufallszahlen nutzen. Sie werden bei 2 Arten von Problemen angewendet [12]:

- 1: Generierung von Stichproben aus einer gegebenen Wahrscheinlichkeitsverteilung
- 2: Ermittlung des Erwartungswertes einer Wahrscheinlichkeitsverteilung

Markov-Chain-Monte-Carlo-Verfahren sind eine Klasse von Algorithmen, die sich dem erstgenannten Problem annehmen. Dazu wird ein stochastischer Prozess genutzt, der Zustände generiert, die jeweils nur vom direkten Vorgänger abhängen (Markov-Prozess erster Stufe). Diese sogenannten Markov-Ketten sollen nach einer gewissen Anzahl von Iterationen einen stationären Zustand erzeugen, der der gesuchten Wahrscheinlichkeitsverteilung entspricht. Die Wahrscheinlichkeit $P(\underline{x} \rightarrow \underline{x}')$ für den Übergang von Zustand \underline{x} in den Zustand \underline{x}' ist durch eine sogenannte Markov-Kette definiert [13].

3.3.2 Simulated Annealing

Ein Beispiel für Markov-Chain-Monte-Carlo-Verfahren ist das Simulated Annealing. Beim Simulated Annealing handelt es sich um ein globales Optimierungsverfahren, welches auf der Boltzmannstatistik beruht. Im Laufe des Optimierungsverfahrens werden auch schlechtere Ergebnisse mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit akzeptiert. Auf diese Weise kann die Wahrscheinlichkeit reduziert werden in lokalen Minima "hängen" zu bleiben (siehe Abbildung 5). Die Least-Squares-Summe χ^2 ist das Kriterium dafür, wie gut mit den

Modellparametern die Messdaten wiedergegeben werden können. Die Wahrscheinlichkeit mit der ein schlechterer Parametersatz akzeptiert wird, hängt entsprechend der Boltzmannstatistik von 2 Kriterien ab, und zwar

1. von der Differenz der Least-Squares-Summen von Ausgangszustand und neu generiertem Zustand ($\chi_0^2 - \chi^2$),
2. und von dem Temperaturparameter T

Der Temperaturparameter entspricht hierbei keiner physikalischen Temperatur, sondern dient ausschließlich als Steuerelement für das Optimierungsverfahren. Der Parameter T wird dabei im Laufe der Optimierung immer weiter verkleinert, womit die Wahrscheinlichkeit dafür, schlechtere Ergebnisse zu akzeptieren immer weiter sinkt, so dass ein globales Optimum gefunden werden kann. Simulated Annealing kann zur Lösung unterschiedlichster Probleme herangezogen werden. So kann es für Lernalgorithmen in Boltzmann-Maschinen, also stochastischen, künstlichen neuronalen Netzen [25], zum Design von optimiertem Code [24], oder zur Optimierung von Designs integrierter Schaltkreise eingesetzt werden [26].

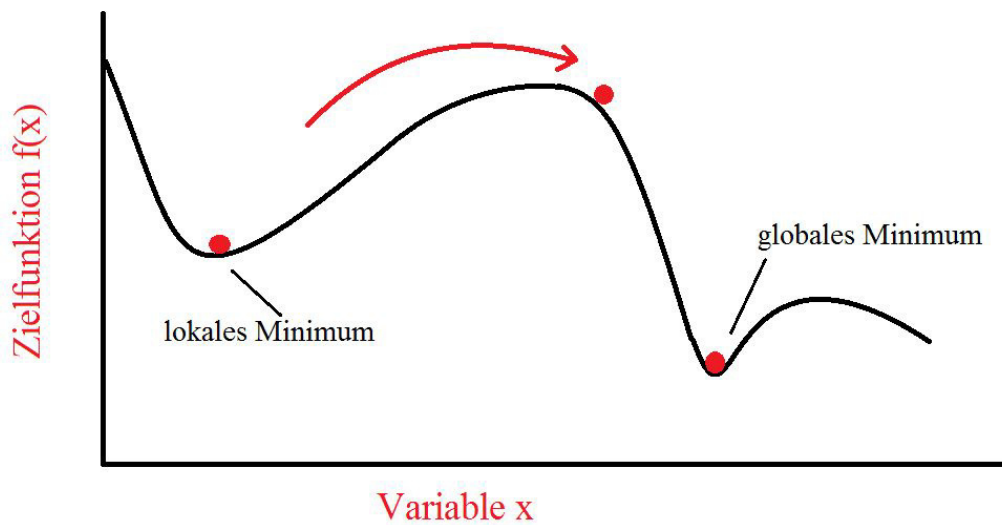


Abbildung 5: Grafische Darstellung des Prinzips von Simulated Annealing-Algorithmen. Zu sehen ist, wie lokale Minima einer eindimensionalen Zielfunktion durch die globale Optimierung überwunden werden können, um das globale Minimum zu finden [22]

Der zugrundeliegende Algorithmus läuft in der folgenden Schleife ab und ist in Form eines Flussdiagramms in Abbildung 6 dargestellt:

1. Ein Ausgangszustand wird ausgewählt und die Least-Squares-Summe nach (24) berechnet.
2. Durch einen random walk wird ein neuer Zustand erzeugt und die neue Least-Squares-Summe berechnet.
3. Wenn die Least-Squares-Summe des neuen Zustandes geringer, als die des Ausgangszustands ist, wird der neue Zustand als neuer Ausgangszustand akzeptiert.
4. Ist das nicht der Fall, so wird der neue Zustand mit einer Wahrscheinlichkeit von $\exp(-\frac{\chi_0^2 - \chi^2}{T})$ als neuer Ausgangszustand akzeptiert.

5. Der Temperaturparameter wird erniedrigt. Erreicht der Temperaturparameter einen vorgegebenen Minimalwert, wird die Schleife beendet. Andernfalls wird die Schleife ab Schritt 2. erneut durchlaufen.

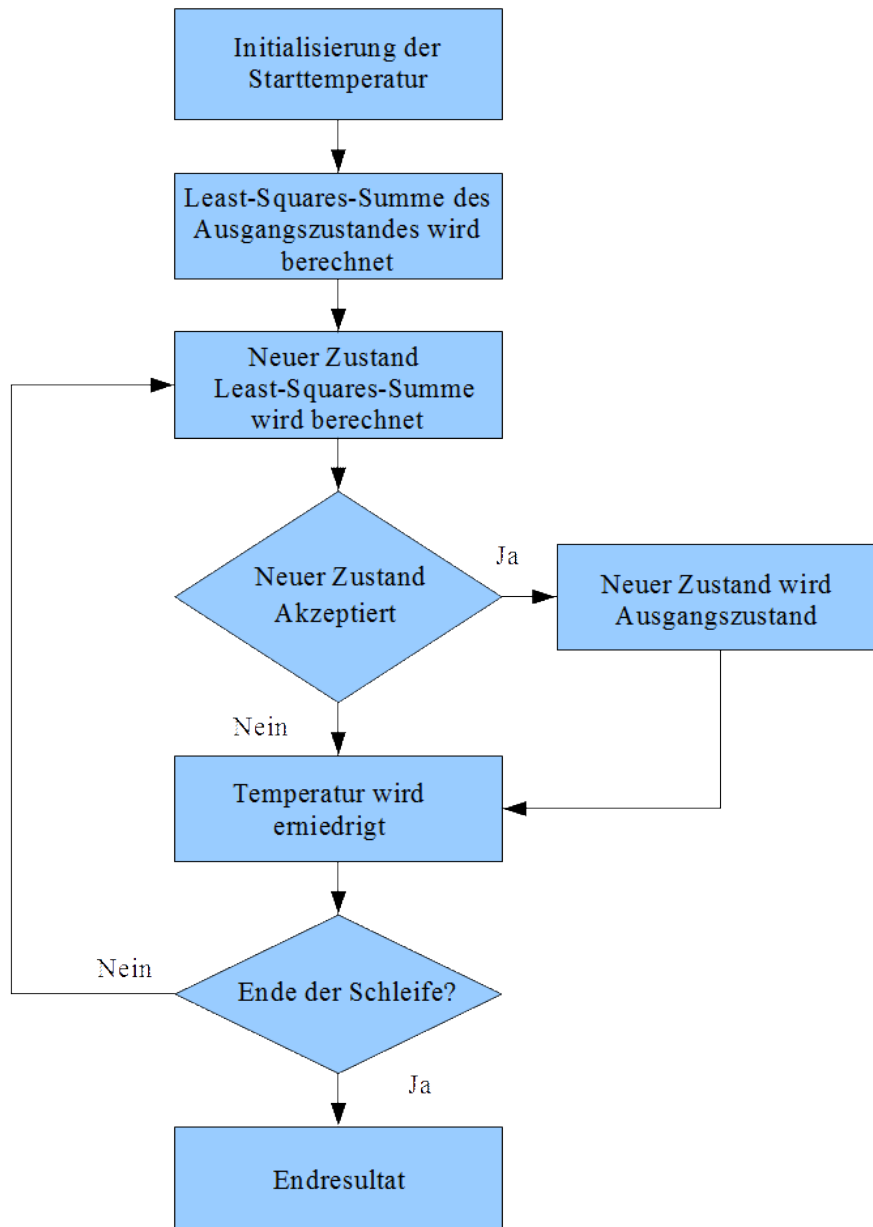


Abbildung 6: Flussdiagramm des verwendeten Simulated Annealing-Algorithmus.

4 Experimenteller Teil

Kaltgewalzte Cu-DHP-Proben (siehe Produktdatenblatt [14]) wurden mittels in-situ Hochtemperaturrentgenbeugung untersucht. Diese Kupferlegierungen liegen desoxidiert mit einem Restphosphorgehalt zwischen 0.015 – 0.04 vor. Die Zahlenwerte beziehen sich hierbei auf den Masseanteil von Phosphor an der Gesamtmasse. Ihre Hauptanwendungsgebiete liegen im Rohrleitungs-, Apparate- und Anlagenbau.

Die Versuche wurden an Diffraktometern der Anton Paar GmbH durchgeführt. Für die Erzeugung der hohen Temperaturen wurde eine Hochtemperatur Ofen-Kammer der Anton Paar GmbH vom Typ HTK 1200 verwendet. In Abbildung 7 ist eine solche Hochtemperaturkammer dargestellt.

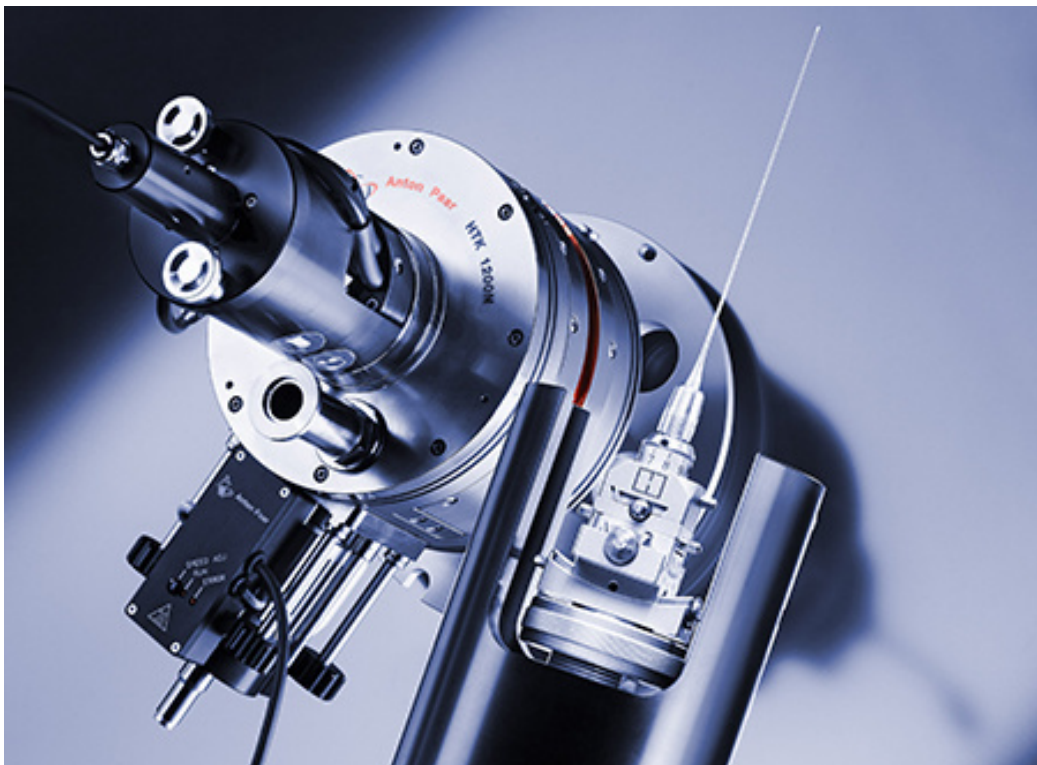


Abbildung 7: Hochtemperatur Ofen-Kammer HTK 1200 von Anton Paar [21].

Die Kupferproben wurden bis 500°C in 100°C-Schritten unter Luftatmosphäre aufgeheizt. Der Temperaturverlauf über die Zeit während der Wärmebehandlung ist in Abbildung 8 gezeigt. Bei erhöhten Temperaturen ist mit Erholungseffekten und Rekristallisationsprozessen zu rechnen. Daher ist zu erwarten, dass es im Zuge der Temperaturerhöhung zu einer Abnahme der Versetzungsdichte in der Kupferprobe kommt, die in-situ beobachtet werden kann. Da die Versuche unter Luftatmosphäre-Bedingungen durchgeführt wurden, ist außerdem bei höheren Temperaturen mit Oxidationserscheinungen zu rechnen.

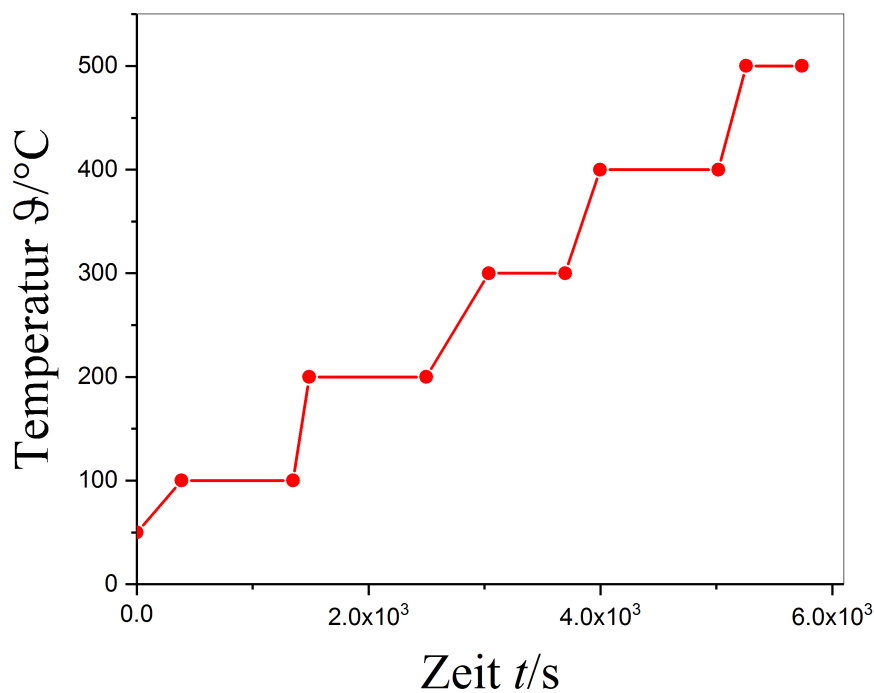


Abbildung 8: Aufheizkurve der Kupferprobe.

4.1 Bestimmung des Geräteprofils

Ein entscheidender Punkt bei der Auswertung der Peakverbreiterung eines Röntgenbeugungspeaks ist das Geräteprofil. Die Hardware des Diffraktometers verursacht nämlich selbst einen nicht vernachlässigbaren Anteil an der Peakverbreiterung. Selbst bei defektfreien Kristallen lässt sich eine Peakverbreiterung feststellen, die ausschließlich von der verwendeten Hardware abhängt. Um das Geräteprofil zu bestimmen, wurde eine geglühte Lanthanhexaborid-Pulverprobe verwendet. Der Einfluss der Defekte dieses Standards [30] auf die Peakverbreiterung ist im Vergleich zum Geräteeinfluss vernachlässigbar klein. Bei der Peakprofilanalyse der Kupferproben wurde schließlich das Geräteprofil von der natürlichen Peakverbreiterung abgezogen.

4.2 Bestimmung des Gitterparameters

Bei der Peakprofilanalyse muss berücksichtigt werden, wie sich der Gitterparameter des Kupferkristalls mit der Temperatur ändert. Mit steigender Temperatur dehnt sich das Kristallgitter immer weiter auf. Die Abstände zwischen den Atomen des Kristallgitters nehmen immer weiter zu. Dieser Effekt kann durch eine mit der Temperatur steigende Gitterkonstante a beschrieben werden. Mit Hilfe der Bragg-Gleichung (10) kann die Gitterkonstante a über die für kubische Kristallsysteme gültige Beziehung

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (38)$$

berechnet werden. Dabei entspricht d_{hkl} dem Abstand der untersuchten Netzebenen, und h, k, l - jeweils den Millerschen Indizes. Die Entwicklung der Gitterkonstante mit steigender Temperatur kann Abbildung 9 entnommen werden. Aus den Versuchen konnte für die Temperaturabhängigkeit des Git-

terparameters ein linearer Verlauf beobachtet werden.

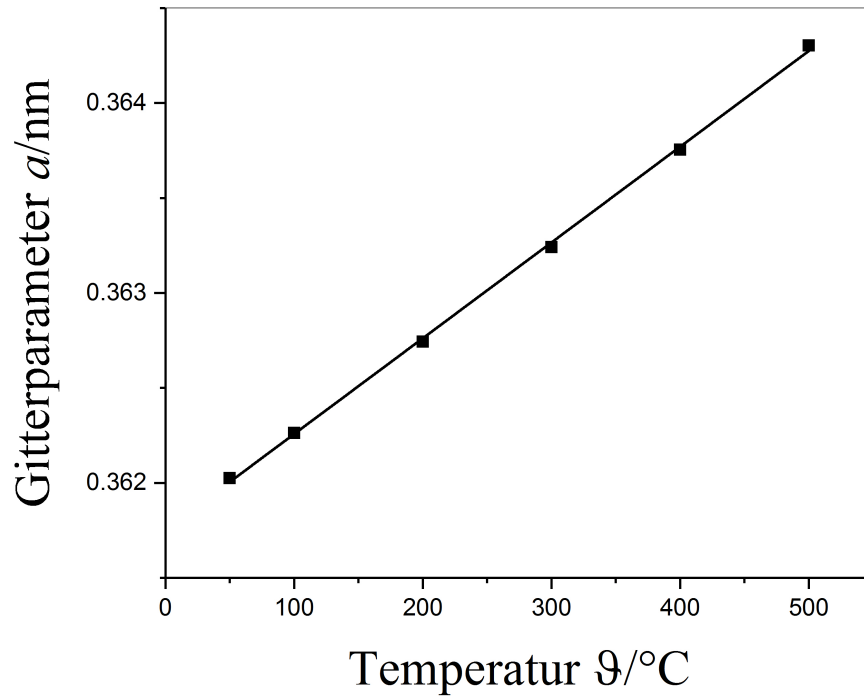


Abbildung 9: Abhängigkeit des Gitterparameters von der Temperatur.

5 Peakprofilanalyse

Die Form und Aufweitung eines Beugungspeaks wird bestimmt von der Gesamtheit der Abweichungen des Gefüges vom idealen Kristall. Instrumentelle Einflüsse haben, wie besprochen, ebenso einen Anteil an der Peakaufweitung und müssen bei der Analyse der Mikrospannungen berücksichtigt werden [3]. In den Abbildungen 10-15 sind die analysierten Beugungsdiagramme und die dazugehörigen Fehlerkurven dargestellt. Die Diffraktogramme wurden bei unterschiedlichen Temperaturen, entsprechend der in Abbildung 8 dargestellten Aufheizkurve, aufgenommen. In Abbildung 10 ist das Diffraktogramm bei 50°C, in Abbildung 11 ist das Diffraktogramm bei 100°C, in Abbildung 12 ist das Diffraktogramm bei 200°C, in Abbildung 13 ist das Diffraktogramm bei 300°C, in Abbildung 14 ist das Diffraktogramm bei 400°C, in Abbildung 15 ist das Diffraktogramm bei 500°C dargestellt. Die Beugungspeaks verschieben sich bei steigender Temperatur aufgrund des wachsenden Gitterparameters a zu kleineren Beugungswinkeln. Zudem kann ab einer Temperatur von 200°C eine Abnahme der Peakverbreiterung beobachtet werden. Bei 500°C treten schwache Peaks auf, die nicht dem kubisch flächenzentrierten Kupferkristall zuzuordnen sind (zu sehen in Abbildung 15). Hierbei handelt es sich um erste Oxidationserscheinungen des Kupfers. Diese wurden bei der Analyse der Beugungsdiagramme vernachlässigt. Unter den gemessenen und modellierten Diffraktogrammen in den Abbildungen 10-15 sind jeweils die relativen Fehler der modellierten Diffraktogramme zu den gemessenen Daten entlang des Beugungswinkels dargestellt. Die Fehler wurde über die relativen Differenzen der gemessenen und modellierten Intensitäten $\frac{I-I_{calc}}{I_{calc}}$ definiert. Abbildung 16 zeigt exemplarisch den (200)-Peak aus dem Diffraktogramm in Abbildung 10 als Detail.

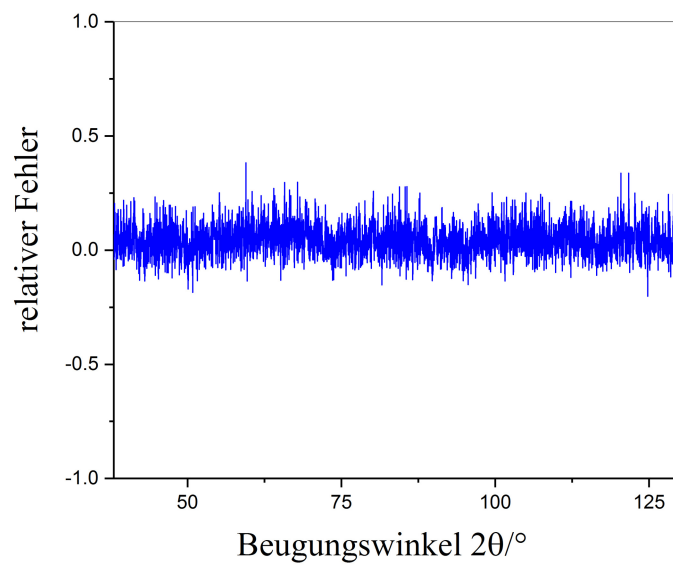
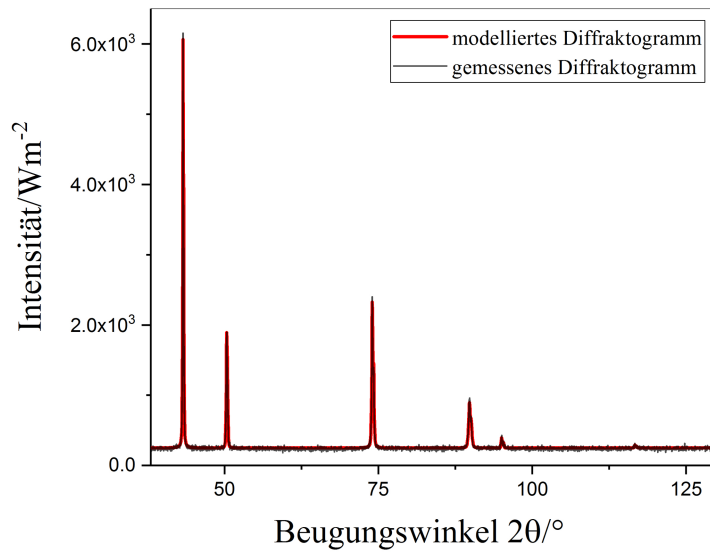


Abbildung 10: Diffraktogramm für das gewalzte Kupfer und relativer Fehler

$\frac{I - I_{calc}}{I_{calc}}$ des modellierten Diffraktogramms bei 50°C (323K).

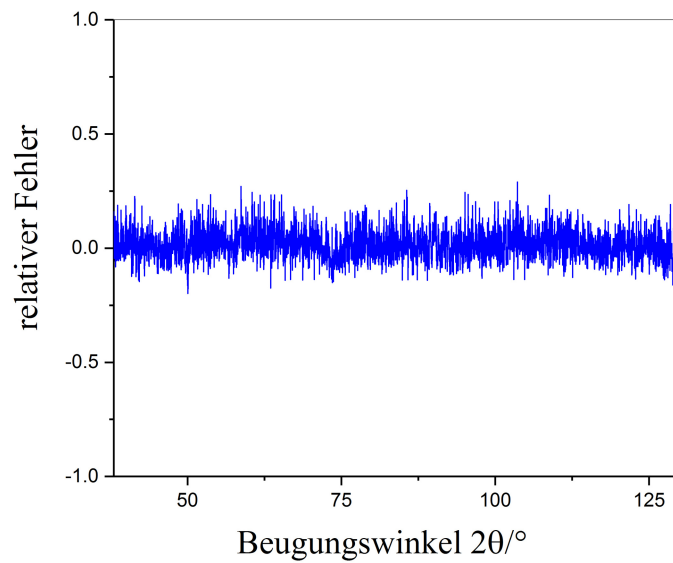
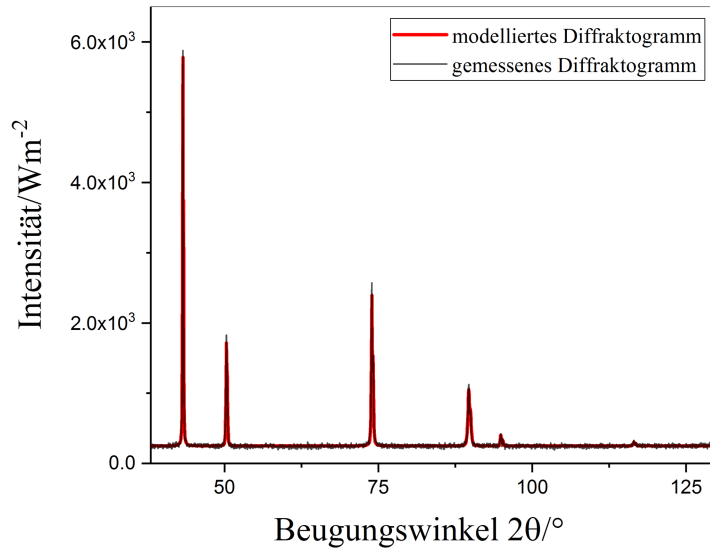


Abbildung 11: Diffraktogramm für das gewalzte Kupfer und relativer Fehler

$\frac{I - I_{calc}}{I_{calc}}$ des modellierten Diffraktogramms bei 100°C (373K).

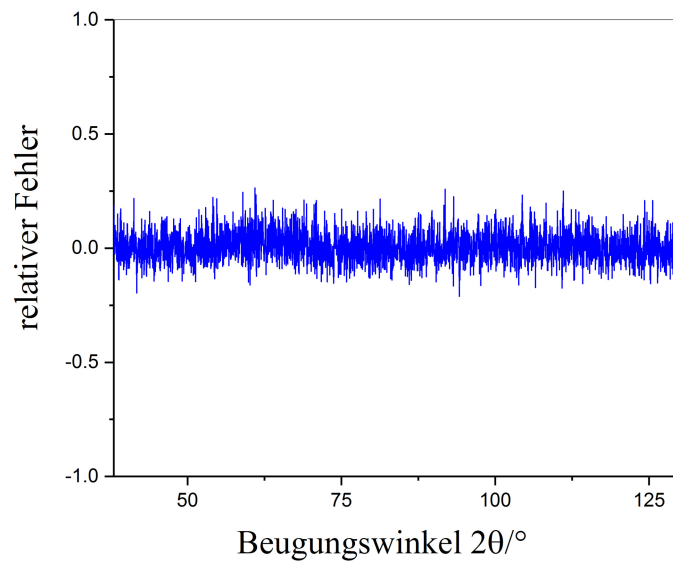
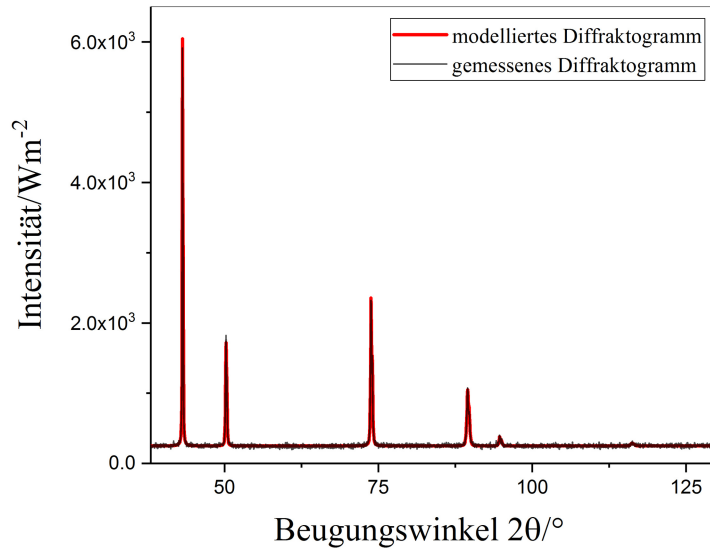


Abbildung 12: Diffraktogramm für das gewalzte Kupfer und relativer Fehler

$\frac{I - I_{calc}}{I_{calc}}$ des modellierten Diffraktogramms bei 200°C (473K).

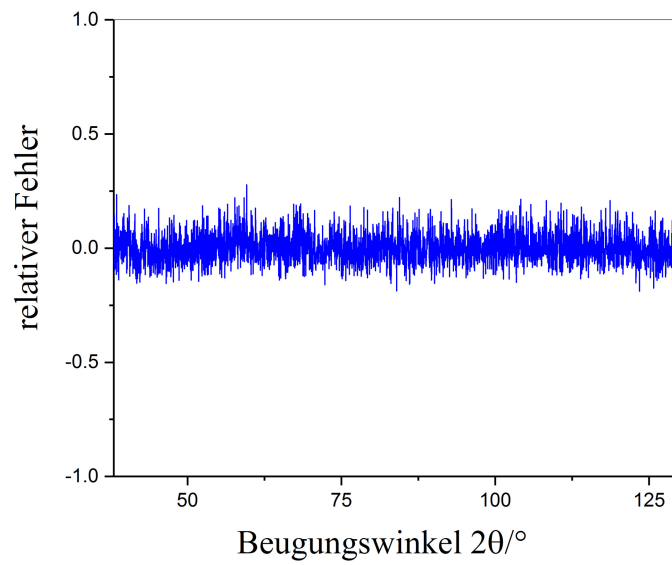
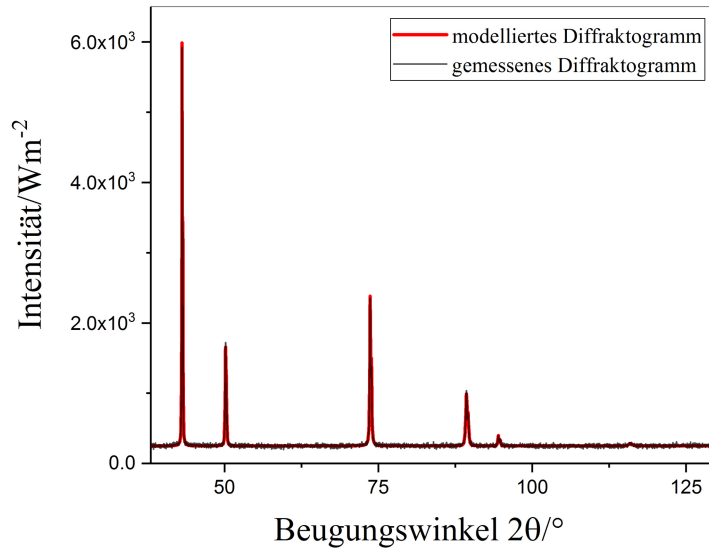


Abbildung 13: Diffraktogramm für das gewalzte Kupfer und relativer Fehler

$\frac{I - I_{calc}}{I_{calc}}$ des modellierten Diffraktogramms bei 300°C (573K).

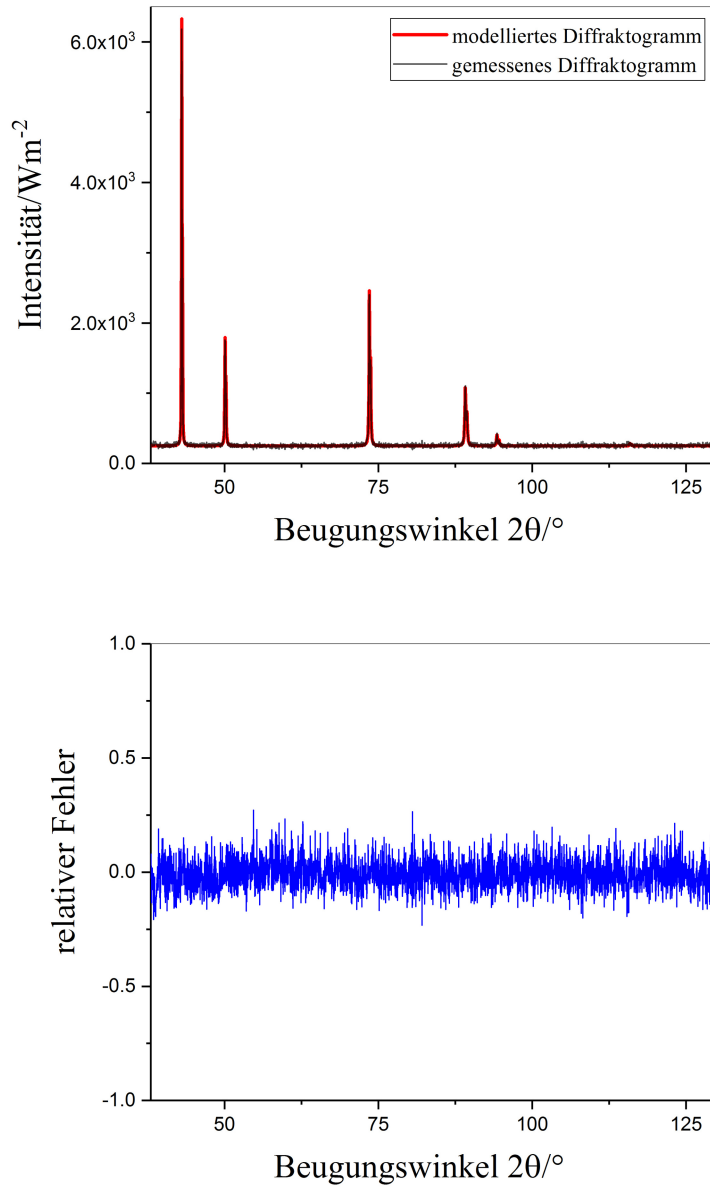


Abbildung 14: Diffraktogramm für das gewalzte Kupfer und relativer Fehler $\frac{I - I_{calc}}{I_{calc}}$ des modellierten Diffraktogramms bei 400°C (673K).

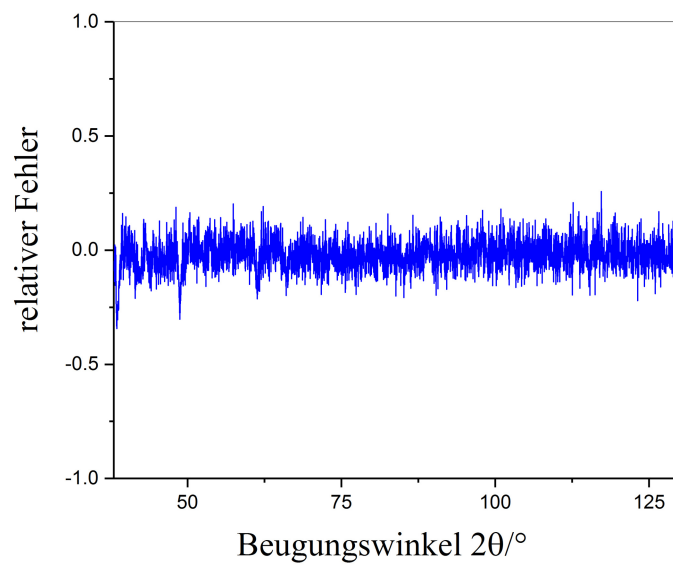
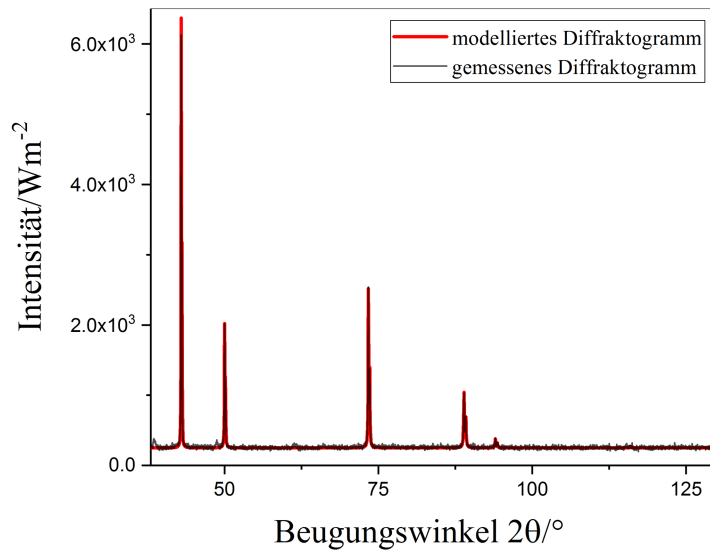


Abbildung 15: Diffraktogramm für das gewalzte Kupfer und relativer Fehler $\frac{I - I_{calc}}{I_{calc}}$ des modellierten Diffraktogramms bei 500°C (773K).

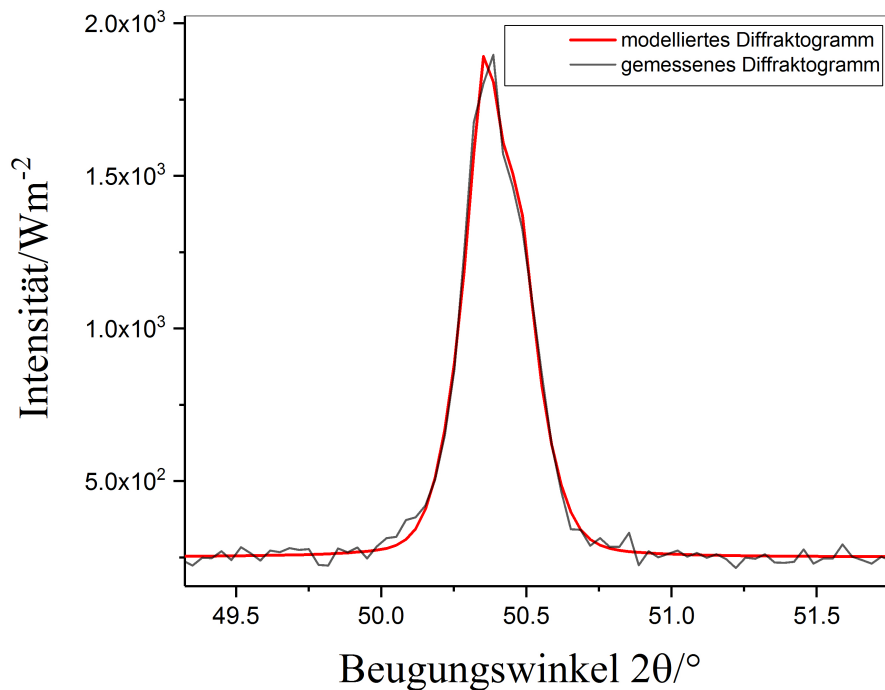


Abbildung 16: 200-Peak bei 50°C (323K).

5.1 Peakseparation

Die verwendete Kupfer K_α -Strahlung setzt sich aus K_{α_1} - und K_{α_2} -Anteilen zusammen. Die K_{α_1} und K_{α_2} Strahlen besitzen sehr ähnliche Wellenlängen. Im Diffraktogramm entstehen daher für jede Netzebenenschar 2 sich überlagernde Peaks. Bei der Auswertung der Peakaufweitung wurden die K_{α_2} -Anteile am Peakprofil durch eine Fortran Routine herausgerechnet. In Abbildung 17 ist ein K_{α_1} -Peak zu sehen, wie er aus dem Diffraktogramm herausgerechnet wird.

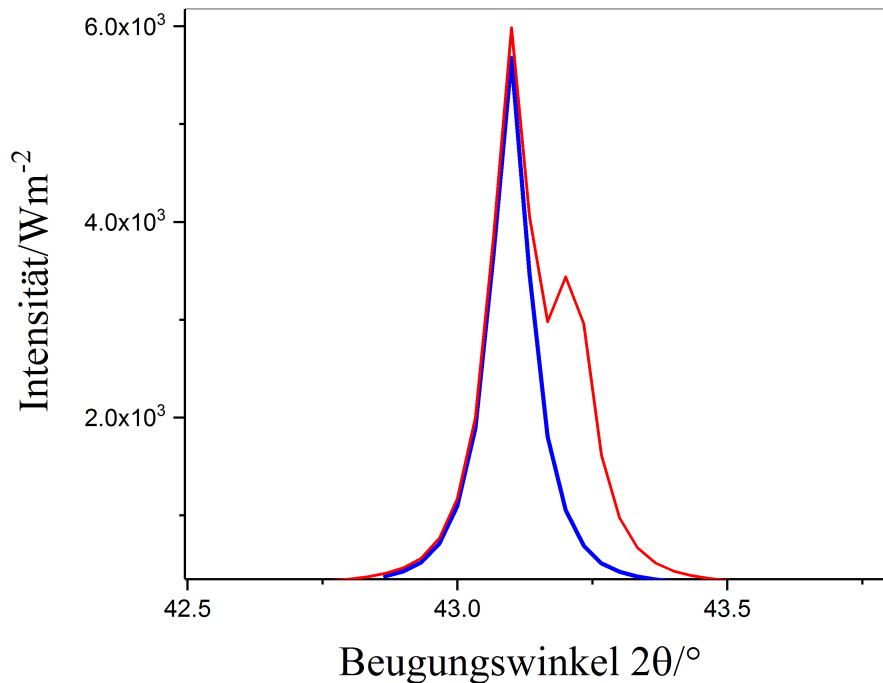


Abbildung 17: Die Trennung von K_{α_1} - und K_{α_2} -Peaks erfolgt über eine Fortran-Routine, sodass der K_{α_1} -Peak zur Peakprofilanalyse verwendet werden kann. In der Grafik ist der K_{α_1} -Peak in blau dargestellt.

5.2 Bestimmung der Versetzungsdichte

Gitterfehler, wie Versetzungen, Zwischengitteratome, Substitutionsatome und Leerstellen führen zu lokalen Verspannungen im Kristall. Diese Mikrospannungen e führen zu lokalen Abweichungen der Netzebenenabstände d . Diese lokalen Änderungen der Netzebenenabstände nennt man Mikrodehnungen e [15, 19]:

$$e = \frac{\Delta d}{d}, \quad (39)$$

wobei mit Δd die gemittelten Abweichungen der Netzebenenabstände vom unverspannten Gitter gemeint sind. Diese Abweichung Δd hat eine Abweichung des Beugungswinkels zur Folge, die als Peakverbreiterung messbar ist. Durch Differenzieren der Bragg-Gleichung (10)

$$2\Delta d \sin \theta + 2d \cos \theta \Delta \theta = 0 \quad (40)$$

und Umformen auf

$$|e| \tan \theta = \Delta \theta \quad (41)$$

können, unter Annahme einer Gaußschen Verteilung der Spannungen im Kristallgitter, die Mikrodehnungen nach [16, 19] mit der integralen Peakbreite β_{strain} über

$$\beta_{strain} = 4|e| \tan \theta \quad (42)$$

in Beziehung gesetzt werden. Die Versetzungsdichte ρ kann nach [15] über

$$\rho = \rho_0 e^2 \quad (43)$$

mit dem temperaturabhängigen Faktor ρ_0

$$\rho_0 = \frac{W}{w} = \frac{3E}{Gb^2(1 + 2\nu^2)} \quad (44)$$

direkt berechnet werden. Gleichung (44) ist als Stibitz-Gleichung bekannt [31]. Dabei wird mit E der E-Modul des Prüfkörpers bezeichnet. Der Schubmodul wird durch G ausgedrückt und ν entspricht der Poisson-Zahl. Der Burgersvektor wird mit b bezeichnet. Für die Annahme eines isotropen, elastischen Materialverhaltens kann man für ρ_0 schreiben:

$$\rho_0 = \frac{6(1 + \nu)}{(Ca)^2(1 + 2\nu^2)} \quad (45)$$

Für kubisch flächenzentrierte Kristalle wie Kupfer ist $C = \sqrt{2}/2$.

Der temperaturabhängige Faktor ρ_0 ist stark vom temperaturabhängigen Gitterparameter abhängig. Für die Berechnung von ρ_0 wurde eine Poissonzahl von $\nu = 0.34$ als Konstante herangezogen. In [15] konnte gezeigt werden, dass die relative Änderung $\frac{\Delta\rho_0}{\rho_0}$, im Gegensatz zur Änderung $\frac{\Delta a}{a}$ des Gitterparameters, nur schwach von der relativen Änderung der Poissonzahl $\frac{\Delta\nu}{\nu}$ abhängt.

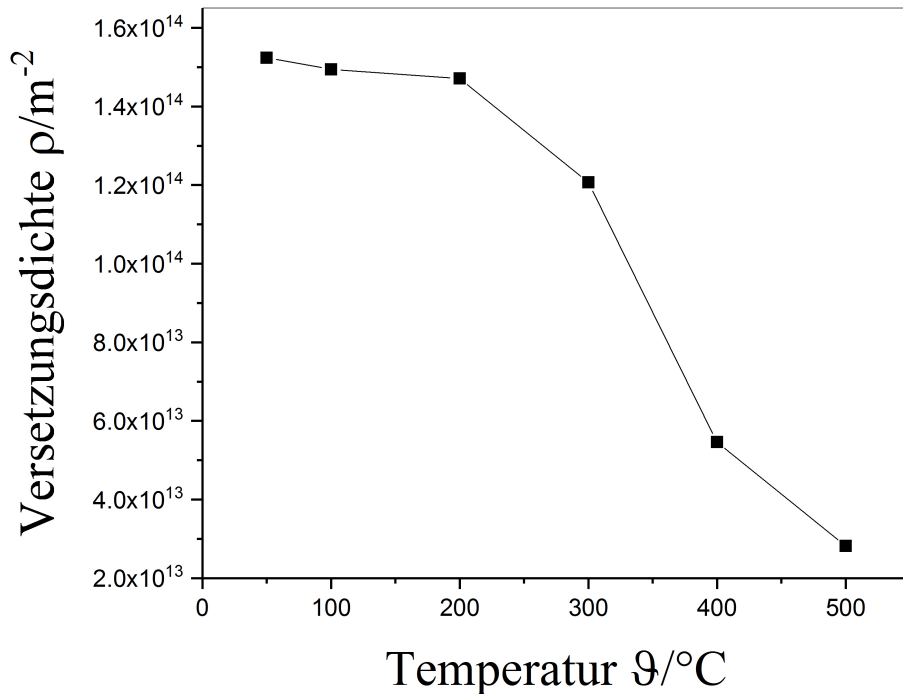


Abbildung 18: Abhängigkeit der Versetzungsdichte von der Temperatur.

In Abbildung 18 ist die Versetzungsdichte über der Temperatur aufgetragen. Die Hochtemperaturrentgenbeugung war in dieser Arbeit die einzige Prüfmethode, die zur Anwendung kam. Für eine zuverlässige, quantitative Auswertung der Versetzungsdichte sind zusätzliche Prüfmethode, wie die Transmissionselektronenmikroskopie, nötig. Daher ist bei der quantitativen

Beurteilung der Versetzungsdichte in dieser Arbeit Vorsicht geboten. Im hier verwendeten Materialmodell geht man davon aus, dass die Domänengröße in der Probe keinen Einfluss auf die Peakverbreiterung hat. Unter dieser realistischen Annahme lassen sich nur bedingt quantitative Aussagen über die Absolutwerte der Versetzungsdichte tätigen. Die Änderungen der Versetzungsdichte während der Wärmebehandlung sind aber quantitativ erfassbar. Man erkennt beispielsweise einen deutlichen Abfall der Versetzungsdichte bei 200°C.

5.3 Berücksichtigung der elastischen Kristallanisotropie

Für die Auswertung der Mikrospannungen im Kristall beschreiben Ungar et al. eine Methode modifizierter Williamson-Hall-Plots [9, 10]. Dabei wird die Williamson-Hall Methode [11] zur Auswertung von Peak-Profilen um sogenannte Kontrastfaktoren erweitert. Die eingeführten Kontrastfaktoren beschreiben den Einfluss verschiedener Typen von Versetzungen und Stapelfehlern, die zur Peakverbreiterung führen. Sie berücksichtigen zudem die elastische Anisotropie verschiedener Kristallsysteme. Williamson und Hall schlagen in [11] vor, die FWHM ($\Delta\theta$) der Diffraktogramme folgend aufzutragen, um Effekte der Domänengröße und Versetzungsdichte auf die Peakverbreiterung zu trennen:

$$\Delta K = 0.9/D + Ke \tag{46}$$

Dabei entspricht $K = 2 \sin \theta / \lambda$ der Position des Bragg-Peaks. Der Term $\Delta K = 2 \cos \theta \Delta \theta / \lambda$ beschreibt die Abweichungen dieser Position. Für das verwendete Mikrostrukturmodell in dieser Arbeit, wurde der Einfluss der

Domänengröße vernachlässigt, das heißt $0.9/D \approx 0$. Ungar et al. [9, 10] schlagen folgende modifizierte Form der Williamson-Hall Gleichung (46) vor

$$\Delta K = 0.9/D + (\pi A_r^2 b^2 / 2)^{1/2} \rho^2 K C^{1/2} + (\pi A_r'^2 b^2 / 2) Q^{1/2} (K^2 C) \quad (47)$$

dabei sind A_r und A_r' Parameter, die durch den äußeren cut-off Radius der Versetzungen bestimmt werden, Q beschreibt Korrelationen zweier Teilchen in der Versetzungsanordnung, im einfachsten Fall beschreibt es Fluktuationen der Versetzungsdichte [27, 28]. Die Kontrastfaktoren C der Versetzungen werden numerisch über die Beziehung

$$C = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} d\phi T^2(\phi) \quad (48)$$

berechnet, wobei $T(\phi)$ ein trigonometrisches Polynom

$$T(\phi) = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^2 \gamma_i \gamma_j \beta_{ij}(\phi) \quad (49)$$

beschreibt. Die γ_i und γ_j bezeichnen die Richtungscosinus des Beugungsvektors \underline{g} in der x,y -Ebene. Die geometrischen Verhältnisse sind in Abbildung 19 dargestellt.

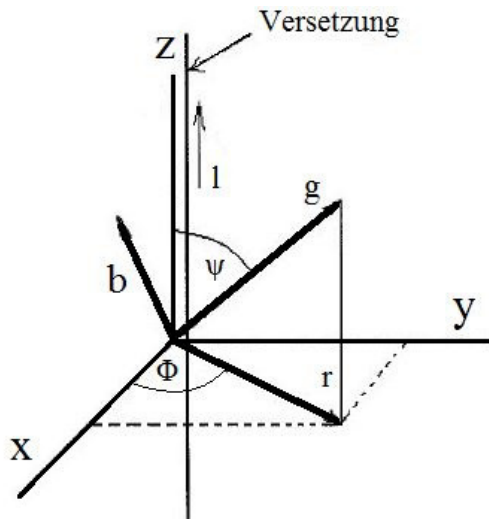


Abbildung 19: Grafische Darstellung der geometrischen Verhältnisse [29].

Dabei ist

$$\beta_{ij} = \frac{2\pi r}{b} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (50)$$

mit $i = 1, 2, 3$ und $j = 1, 2$. Der Linienvektor l der Veretzung zeigt in Richtung der z -Achse. Das Verschiebungsfeld der Veretzung wird durch u_i beschrieben [29]. Die Längenvariable im Polarkoordinatensystem entspricht der Projektion des Beugungsvektors \underline{g} auf die x,y -Ebene und wird mit r bezeichnet.

Oft können mittlere Kontrastfaktoren \tilde{C} für die Auswertung der Mikrodehnungen verwendet werden. Die mittleren Kontrastfaktoren können unter Nutzung der elastischen Konstanten und der Millerschen Indizes der untersuchten Netzebenen berechnet werden [20]

$$\tilde{C} = \tilde{C}_{h00}(1 - q\Gamma) \quad (51)$$

dabei ist

$$\Gamma = \frac{h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad (52)$$

und

$$\tilde{C}_{h00} = p_1[1 - \exp(-A/p_2)] + p_3A + p_4 \quad (53)$$

$$q = p_5[1 - \exp(-A/p_6)] + p_7A + p_8 \quad (54)$$

Werte für die Konstanten p_i sind in [20] ermittelt worden. Sie sind abhängig von den Versetzungstypen, die das Mikrostrukturmodell dominieren. A ist der in 2.1 beschriebene Anisotropiefaktor. Die Werte für die mittleren Kontrastfaktoren \tilde{C} wurden für die Erstellung der modifizierten Williamson-Hall plots aus [9] übernommen und werden in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Mittlere Kontrastfaktoren für Kupfer in Abhängigkeit der Kristallorientierung.

$\{111\},\{222\}$	$\{200\},\{400\}$	$\{220\}$	$\{311\}$
0.0993	0.3040	0.1505	0.2076

6 Diskussion der Ergebnisse

In Abbildungen 20-25 sind jeweils die konventionellen Williamson-Hall-Plots und in den Abbildungen 26-31 die modifizierten Williamson-Hall-Plots bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Dabei wurde im Materialmodell angenommen, dass die Einflüsse der Domänenengrößen vernachlässigbar klein gegenüber den Einflüssen der Versetzungen sind. Erkennbar ist dies durch den vorgegebenen Schnittpunkt der Kurven mit der Ordinate im Null-Punkt. In Abbildung 20 ist der konventionelle Williamson-Hall-Plott bei 50°C, in Abbildung 21 ist der konventionelle Williamson-Hall-Plott bei 100°C, in Abbildung 22 ist der konventionelle Williamson-Hall-Plott bei 200°C, in Abbildung 23 ist der konventionelle Williamson-Hall-Plott bei 300°C, in Abbildung 24 ist der konventionelle Williamson-Hall-Plott bei 400°C, in Abbildung 25 ist der konventionelle Williamson-Hall-Plott bei 500°C dargestellt. Abbildung 26 zeigt den modifizierten Williamson-Hall-Plot bei 50°C. Abbildung 27 zeigt den modifizierten Williamson-Hall-Plot bei 100°C. Abbildung 28 zeigt den modifizierten Williamson-Hall-Plot bei 200°C. Abbildung 29 zeigt den modifizierten Williamson-Hall-Plot bei 300°C. Abbildung 30 zeigt den modifizierten Williamson-Hall-Plot bei 400°C. Abbildung 31 zeigt den modifizierten Williamson-Hall-Plot bei 500°C. Die anisotropieabhängigen mittleren Kontrastfaktoren ändern sich mit der Temperatur. Da zur Erstellung dieser Arbeit keine Daten für die mittleren Kontrastfaktoren in Abhängigkeit von der Temperatur verfügbar waren, wurden die modifizierten Williamson-Hall-Plots mit den mittleren Kontrastfaktoren bei Raumtemperatur erstellt. Daraus ergibt sich die mit steigender Temperatur abnehmende Übereinstimmung der gemessenen Daten mit den modifizierten Williamson-Hall-Plots.

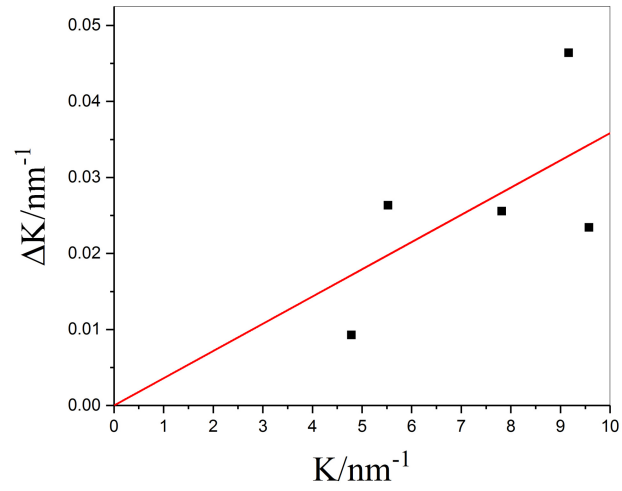


Abbildung 20: Darstellung des konventionellen Williamson-Hall-Plots bei 323K.

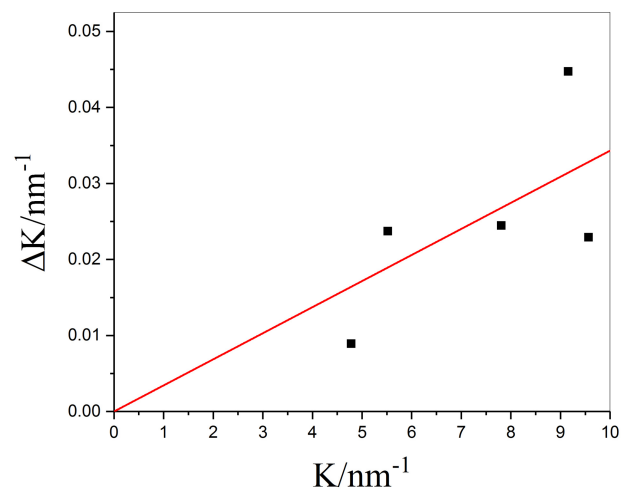


Abbildung 21: Darstellung des konventionellen Williamson-Hall-Plots bei 373K.

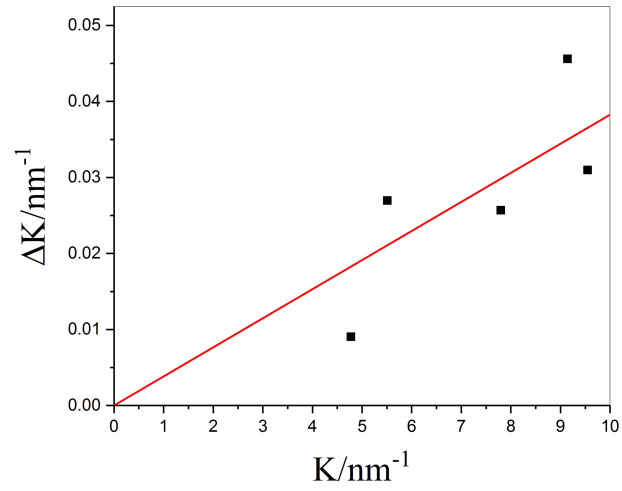


Abbildung 22: Darstellung des konventionellen Williamson-Hall-Plots bei 473K.

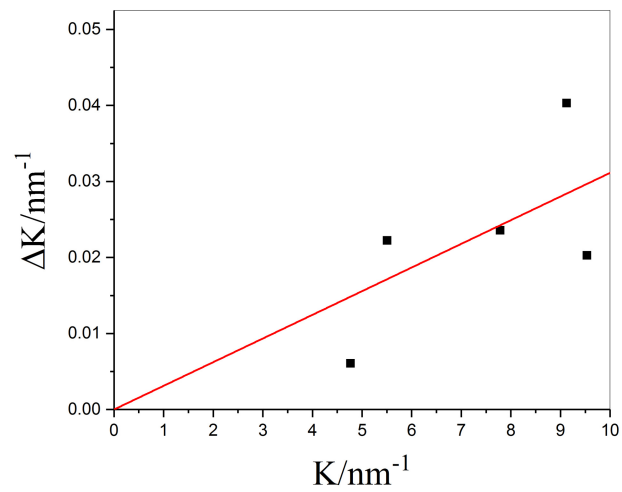


Abbildung 23: Darstellung des konventionellen Williamson-Hall-Plots bei 573K.

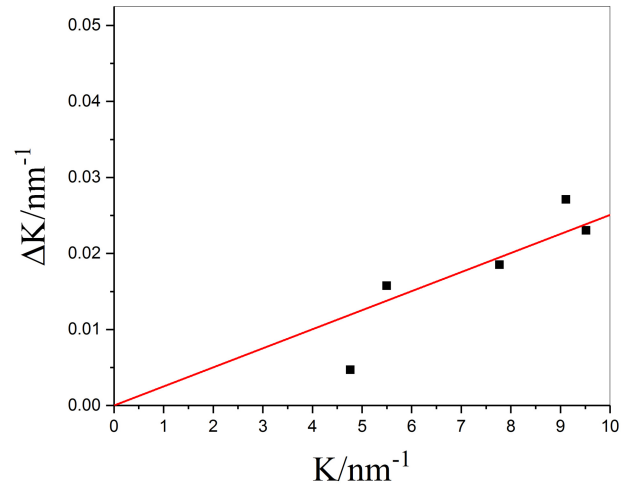


Abbildung 24: Darstellung des konventionellen Williamson-Hall-Plots bei 673K.

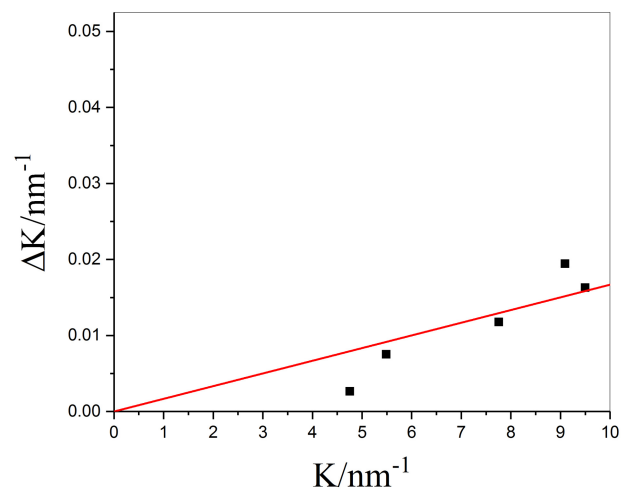


Abbildung 25: Darstellung des konventionellen Williamson-Hall-Plots bei 773K.

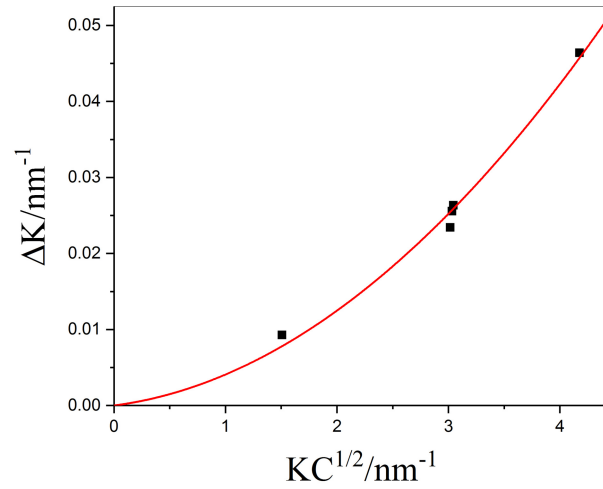


Abbildung 26: Darstellung des modifizierten Williamson-Hall-Plots bei 323K.

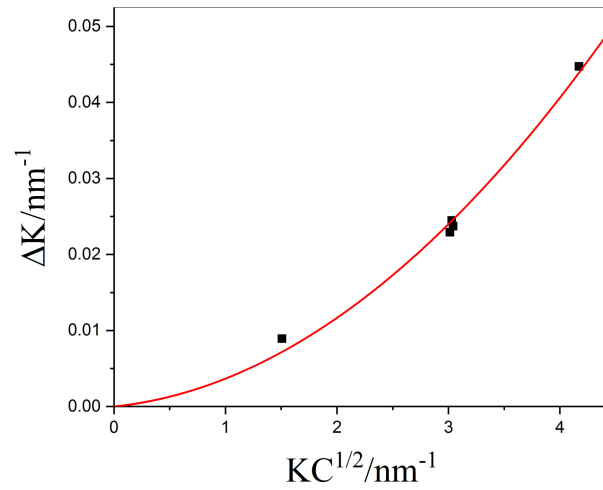


Abbildung 27: Darstellung des modifizierten Williamson-Hall-Plots bei 373K.

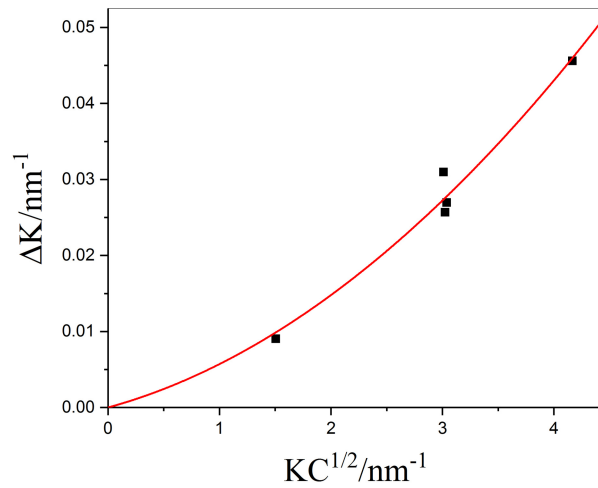


Abbildung 28: Darstellung des modifizierten Williamson-Hall-Plots bei 473K.

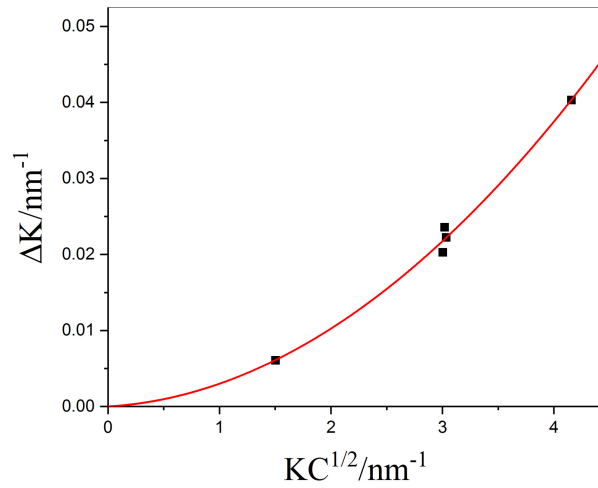


Abbildung 29: Darstellung des modifizierten Williamson-Hall-Plots bei 573K.

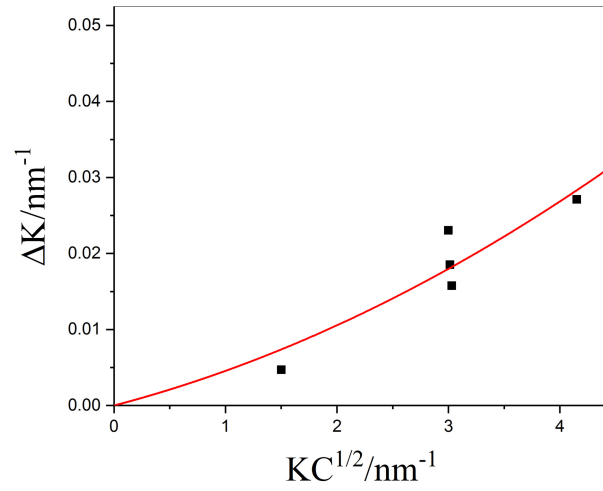


Abbildung 30: Darstellung des modifizierten Williamson-Hall-Plots bei 673K.

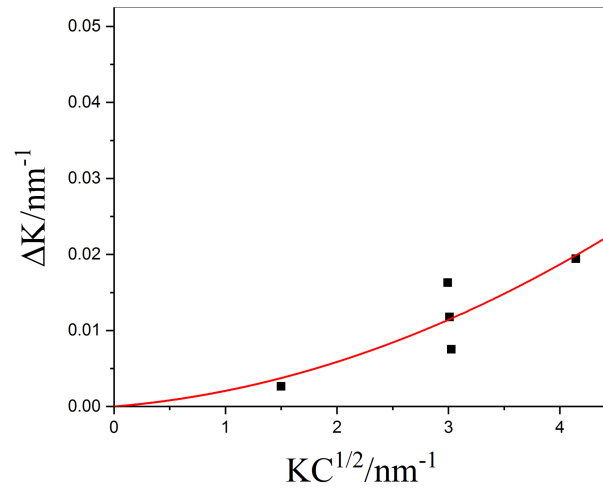


Abbildung 31: Darstellung des modifizierten Williamson-Hall-Plots bei 773K.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein Softwarepaket zur Auswertung von Röntgenbeugungsdiffraktogrammen entwickelt. Die implementierte Rietveld-Methode wurde um eine globale Optimierungsmethode, das Simulated Annealing, erweitert. Die Routinen wurden in der Programmiersprache Fortran geschrieben. Zudem wurden gewalzte Kupferproben in einer Hochtemperaturkammer wärmebehandelt und mittels In-situ-Hochtemperaturrentgenbeugung geprüft. Bei der Peakprofilanalyse wurden sowohl isotrope als auch anisotrope Materialmodelle verwendet, um die Versetzungsdichte und Mikrodehnungen im Werkstoff zu bewerten. Zusätzlich wurde auch die Entwicklung des Gitterparameters in Abhängigkeit von der Temperatur geprüft.

Es konnte anhand der Anpassung der modellierten auf die gemessenen Diffraktogramme gezeigt werden, dass sich der Optimierungsalgorithmus für die Peakprofilanalyse eignet und zuverlässig arbeitet.

Bei der Auswertung der Mikrodehnungen durch modifizierte Williamson-Hall-Plots sind zuverlässige Daten über die elastischen Konstanten der untersuchten Kristalle bei höheren Temperaturen notwendig, daher konnte die Versetzungsdichte nur qualitativ beurteilt werden.

Die Herstellung von Werkstoffen mit optimierten Eigenschaften verlangt nach immer zuverlässigeren, automatisierbaren Methoden zur Werkstoffprüfung. Die in-situ Röntgenbeugung kann mithilfe von automatisierten Auswertungsmethoden auf Basis von globalen und lokalen Optimierungsalgorithmen dazu beitragen die Wärmebehandlungen von metallischen Werkstoffen zu optimieren.

8 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Assoz. Prof. Ernst Gamsjäger und Dr. Manfred Wiessner für die Unterstützung und Betreuung bei der Erstellung dieser Arbeit und darüber hinaus bedanken. Ebenso bedanke ich mich aus vollstem Herzen bei meinen Eltern, die mir durch ihren liebevollen Beistand in meinem Leben eine unverzichtbare Stütze sind.

9 Referenzen

Literatur

- [1] G. Gottstein: "Materialwissenschaft und Werkstofftechnik - Physikalische Grundlagen" *Springer*, 4. Auflage (2014).
- [2] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda : "X-ray Diffraction Crystallography - Introduction, Examples and Solved Problems", *Springer* (2011).
- [3] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken, G. Teichert: "Moderne Röntgenbeugung - Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker", *Teubner* (2005).
- [4] C. E. Mortimer, Ulrich Müller: "Chemie", *Thieme* 10.Auflage (2010).
- [5] G. Wedler: "Lehrbuch der Physikalischen Chemie", *Wiley-VCA* 5. Auflage (2004).
- [6] H. Sormann: "Numerische Methoden in der Physik" *Technische Universität Graz* (WS 2012/2013).
- [7] M. Knorrenschild: "Numerische Mathematik: Eine beispielhafte Einführung", *Hanser* (2010).
- [8] D.W. Marquardt: "An Algorithm for Least-Squares Estimation of Non-linear Parameters", *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **11** (1963) 431-441.
- [9] T. Ungar, A. Borbely: "The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: A new approach to line profile analysis", *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 3173-3175.

- [10] T. Ungar, S. Ott, P. G. Sanders, A. Borbely and J. R. Weertman: “Dislocations, grain size and planar faults in nanostructured copper determined by high resolution X-ray diffraction and a new procedure of peak profile analysis“, *Acta mater.* **46** (1998) 3693-3699.
- [11] G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta Metall.* **1** (1953) 22.
- [12] D. J. C. MacKay: “Information Theory, Inference and Learning Algorithms“, *Cambridge University Press* (2003).
- [13] S. Russel, P. Norvig: “Künstliche Intelligenz: Ein moderner Ansatz“, *Pearson* 3. Auflage (2012).
- [14] <https://www.kupferinstitut.de/de/beratung-und-service/downloads/downloads/werkstoffe/werkstoff-datenblaetter.html>. (zuletzt Aufgerufen am 01.07.2019)
- [15] M. Wiessner, E. Gamsjäger, S. van der Zwaag and P. Angerer: “Effect of reverted austenite on tensile and impact strength in a martensitic stainless steel - An in-situ X-ray diffraction study“, *Mater. Sci. Eng. A* **682** (2017) 117-125.
- [16] E.J. Mittemeijer, U. Welzel: “The state of the art of the diffraction analysis of crystallite size and lattice strain“, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **223** (2008) 552-560.
- [17] P. Thompson, D. E. Cox and J. B. Hastings: “Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from Al_2O_3 “, *J. Appl. Cryst.* **20** (1987) 79-83.
- [18] T. Ida, M. Ando and H. Toraya: “Extended pseudo-Voigt function for approximating the Voigt profile“, *J. Appl. Cryst.* (2000) **33** 1311-1316.

- [19] H. Biermann and L. Krüger: “Moderne Werkstoffprüfung“, *Wiley-VCH Verlag* (2015).
- [20] T. Ungar, I. Dragomir, A. Revesz, A. Borbely: “The contrast factors of dislocations in cubic crystals: the dislocation model of strain anisotropy in practice“, *J. Appl. Cryst.* (1999) **32** 992-1002.
- [21] www.anton-paar.com.
- [22] O. Ghasemalizadeh, S. Khaleghian and S. Taheri: “A review of optimization techniques in artificial networks“, *Int. J. Adv. Res.* **4** 1668-1686.
- [23] L. Läßle, B. Drube, G. Wittke, C. Kammer: “Werkstofftechnik Maschinenbau“, *Europa-Lehrmittel* 5. Auflage (2015).
- [24] A. A. El Gamal, L. A. Hemachandra, I. Shperling, and V. K. Wei: “Using Simulated Annealing to Design Good Codes“, *IEEE Trans. Inf. Theory* **33** (1987) 116-123.
- [25] D.H. Ackley, G.E. Hinton and T.J. Sejnowski: “A Learning Algorithm for Boltzmann Machines“, *Cogn. Sci.* **9** (1985) 147-169.
- [26] D.F. Wong, H.W. Leong and H.W. Liu: “Simulated Annealing for VLSI Design“, *Kluwer Academic* (1988).
- [27] I. Groma , T. Ungar and M. Wilkens: “Asymmetric X-ray line broadening of plastically deformed crystals. I. Theory“, *J. Appl. Cryst.* **21** (1988) 47-53.
- [28] I. Groma and T. Ungar: “Asymmetric X-ray Line Broadening of Plastically Deformed Crystals. II. Evaluation Procedure and Application to [001]-Cu Crystals“, *J. Appl. Cryst.* **22** (1989) 26-34.

- [29] T. Ungar: “Strain broadening caused by dislocations“ Denver X-Ray Conf., *JCPDS - International Centre for Diffraction Data* (1997).
- [30] Standard Reference Material 660a Lanthanum Hexaboride Powder Diffraction, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland (2000).
- [31] G.R. Stibitz: “Energy of lattice distortion“, *Phys. Rev.* **49** (1936) 859.