

Untersuchung der Diamant-Metall- Grenzfläche in Diamantverbundwerkstoffen

-

Röntgendiffraktionsstudien mit Synchrotronstrahlung

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
der Fakultät Physik der Technischen Universität Dortmund

Andre Steffen

September 2013

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Materialwissenschaftliche Grundlagen	7
2.1	Diamant-Metall-Verbundwerkstoffe	7
2.2	Pulvermetallurgische Herstellungsverfahren	9
2.3	Diamant	10
2.3.1	Synthetische Diamanten	11
2.3.2	Graphitisierung der Diamantstruktur	13
2.3.3	Karbidbildung	14
2.4	Matrixsysteme	17
2.5	Aktuelle Forschungsansätze	19
2.5.1	Werkstoffzusammensetzung	19
2.5.2	Herstellungsverfahren	21
3	Physikalische Grundlagen	23
3.1	Kristallgitter	23
3.1.1	Aufbau und atomare Struktur von Festkörpern	23
3.1.2	Kristallgitter im Realraum	25
3.1.3	Kristallgitter im reziproken Raum	27
3.1.4	Gitterpunktebenen und Millersche Indizes	29
3.2	Röntgendiffraktion	30
3.2.1	Streuquerschnitt	32
3.2.2	Polarisationsfaktor	33
3.2.3	Strukturfaktor	35
3.2.4	Beugungsbedingung	37
3.2.5	Lorentz-Faktor	39
3.2.6	Debye-Waller-Faktor	42
3.2.7	Absorption	43

4 Experimente	47
4.1 Probenherstellung	49
4.2 Aufbau und Durchführung	52
4.2.1 Einkomponentige Metallmatrizes ex situ	54
4.2.2 Einkomponentige Metallmatrizes in situ	56
4.2.3 Zweikomponentige Metallmatrizes	58
4.3 Ergebnisse	60
4.3.1 Einkomponentige Metallmatrizes ex situ	61
4.3.2 Einkomponentige Metallmatrizes in situ	66
4.3.3 Zweikomponentige Metallmatrizes	78
5 Diskussion	91
5.1 Chrom	91
5.2 Eisen	93
5.3 Kobalt	95
5.4 Nickel	96
5.5 Kupfer	96
5.6 Extraktionsverfahren	97
6 Zusammenfassung und Ausblick	99
6.1 Zusammenfassung	99
6.2 Ausblick	101
A1 Kristall-Strukturdaten	105
A2 REM-Untersuchungen	115
A3 Optimierung XRD-Experimente	119
Literaturverzeichnis	121
Publikationen	133
Danksagung	135
Eidesstattliche Erklärung	137

1 Einleitung

Durch die Einbettung von Diamanten in eine Metallmatrix kombinieren Diamant-Metall-Verbundwerkstoffe auf einzigartige Weise die meist konträren Eigenschaften großer Härte und Duktilität. Aufgrund ihres daraus resultierenden guten Verschleißverhaltens erfahren diamantimprägnierte Metallmatrixwerkstoffe, speziell in der Bauindustrie und Natursteinbearbeitung, eine besondere Bedeutung [Den02] [Gar01]. Diamantwerkzeuge werden daher zur abrasiven Bearbeitung mineralischer verschleißbeständiger Materialien häufig in Form von Sägeblättern oder Seilsägen eingesetzt. Konkrete Beispiele im Bereich der Naturstein-bearbeitung sind das Zurechtschneiden von Granitblöcken oder Marmorfliesen [Kre11]. In der Bauindustrie nutzt man Diamantwerkzeug unter anderem zum Sägen von (Stahl-) Beton [Köh11], beispielweise beim Rückbau von Atomkraftwerken [Köh11b] [Mos09] oder der Renovierung von Gebäuden [Dia12]. Auch ein Großteil der zum Fräsen von natürlichem Stein verwendeten Werkzeuge besteht aus Diamant-Metall- oder Diamant-Keramik-Verbundwerkstoffen [Uhl11]. Neben Anwendungen zur abrasiven Bearbeitung harter Materialien bieten Diamantverbundwerkstoffe im Allgemeinen aber auch viele weitere Einsatzmöglichkeiten. Als Präzisionswerkzeuge werden sie beispielsweise in der Medizin, Elektronik oder dem Triebwerksbau eingesetzt [Til00]. Durch die Bearbeitung von Rotorblättern für Windkraftanlagen oder leichten hochfesten Kohlefaser-Verbundwerkstoffen in der Automobilindustrie leisten Diamantwerkzeuge zudem einen Beitrag zum Wachstum von energiesparenden und ressourcenschonenden Technologien [Kra11].

Die Qualität von diamantimprägnierten Metallmatrixwerkstoffen hängt neben den Eigenschaften seiner Einzelkomponenten, den Diamanten und der Metallmatrix, von dem Herstellungsverfahren, den Einsatzbedingungen und der Beschaffenheit des zu bearbeitenden Materials ab [Sok11] [Öks12]. In Bezug auf das Verschleißverhalten und die damit verbundene Einsatzfähigkeit der Diamantwerkzeuge kommt der Diamant-Metall-Bindung eine große Bedeutung zu [Kie99] [Art12] [Zer07].

Zusätzlich zu der stets gewährleisteten mechanischen Verankerung der Diamanten innerhalb der Metallmatrix kann die Ausbildung einer Reaktionszone zwischen den Diamanten und der Metallmatrix durch den Herstellungsprozess induziert werden [Mol90]. Aufgrund der großen Diamanthaltekräfte wird eine chemische Bindung in Form von Metallkarbid-Strukturen bevorzugt [Art12]. Im Gegensatz dazu wirkt sich die Graphitisierung der Diamantstruktur negativ auf die mechanischen Eigenschaften eines Diamantsegmentes aus und ist daher unerwünscht [Mol90]. Zum einen geht die Bildung von Graphit direkt mit der Degradierung der Diamanten einher und zum anderen bewirkt eine Graphitschicht zwischen den Diamanten und der Metallmatrix eine Schwächung der Bindungskräfte.

Das Ziel dieser Arbeit ist die atomare Struktur der Diamant-Metall-Grenzfläche in gesinterten Diamantwerkzeug-Segmenten, welche zur abrasiven Bearbeitung mineralischer Materialien eingesetzt werden, zu untersuchen. Hierbei sind die Bildung von Metallkarbid-Strukturen wie auch die Graphitisierung der Diamantstruktur von besonderer Bedeutung. Um eine gute Übertragbarkeit der Ergebnisse auf werkstofftechnologisch relevante Fragestellungen sowie praxisnahe Anwendungen zu gewährleisten, werden als Bestandteile der Metallmatrix die häufig verwendeten Übergangsmetalle Chrom, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer verwendet. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander wird durch die einheitliche Herstellung aller Diamantsegmente mit Hilfe der Vakuumsinterung sichergestellt. Zur Auflösung der atomaren Struktur dient die nicht invasive Methodik der Röntgendiffraktion. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse können schließlich die chemischen Reaktivitäten der Metallmatrizes gegenüber Kohlenstoff unter industriellen Sinterbedingungen überprüft sowie Rückschlüsse auf die Diamant-Metall-Bindungsstärke in Abhängigkeit der Metallmatrix-Zusammensetzung gezogen werden. Daraus soll abschließend eine Empfehlung hinsichtlich der optimalen Zusammensetzung der Metallmatrix abgeleitet werden.

2 Materialwissenschaftliche Grundlagen

2.1 Diamant-Metall-Verbundwerkstoffe

Verbundwerkstoffe kombinieren die Eigenschaften ihrer Bestandteile auf geeignete Weise und stellen somit effiziente Lösungen für werkstofftechnologisch anspruchsvolle Prozesse bereit. So sind die hohen Anforderungen, denen Werkzeuge zur mechanischen Bearbeitung verschleißbeständiger harter Materialien ausgesetzt sind, durch die Eigenschaften extremer Härte und ausreichender Duktilität gekennzeichnet. Dieser Kompromiss kann durch die Einbettung von Diamanten in eine Metallmatrix erreicht werden. Auf diese Weise stellen Diamantverbundwerkstoffe die extreme Härte von Diamant zur Verfügung und besitzen zudem die erforderliche Duktilität, um als Abrasivelemente eingesetzt werden zu können.

Ermöglicht wurde die in den 1950er Jahren erfolgte Markteinführung von Diamant-Metall-Verbundwerkstoffen durch die Entwicklung eines Verfahrens zur Synthese von Diamanten [Den02] [Sun97]. Als Alternative zu Hartmetall-, Karbid- sowie Keramikwerkstoffen konnten Diamantwerkzeuge erfolgreich große Marktanteile erobern. Vor allem bei der Bearbeitung mineralischer Materialien wie Granit, Marmor [Den02] oder Beton und einer Vielzahl an Bunt- und Edelmetallen sind diese heute die bevorzugte Wahl [Kro10] [Til07] [Uhl01].

Der funktionale Aufbau eines Diamantsegmentes ist im Wesentlichen durch zwei Aspekte gegeben. Während die Diamanten die abrasive Bearbeitung realisieren, besteht die Anforderung an die Metallmatrix darin, den optimalen Einsatz der Diamanten zu gewährleisten [Zer07]. Hierzu müssen die Diamanten von der

Metallmatrix festgehalten und ein möglichst idealer Kornüberstand ermöglicht werden [Kie99] [Xu07].

Um die erforderliche Fixierung der Diamanten in der Matrix aufrecht erhalten zu können, müssen die Diamanthaltekräfte den großen Kräften während des Einsatzes der Werkzeuge standhalten. Aus diesem Grund kommt der Bindung zwischen den Diamanten und der Metallmatrix, speziell in Bezug auf die Verschleißbeständigkeit und Einsatzmöglichkeiten des Werkzeuges, eine besondere Bedeutung zu [Ira12] [Kie99] [Xu07]. Neben der mechanischen Verankerung der Diamanten innerhalb der Metallmatrix kann sich während des Herstellungsprozesses eine chemische Reaktionszone an der Diamant-Metall-Grenzfläche ausbilden [Zer07] [Mol90] [Til11]. Aufgrund ihrer großen Bindungsstärke verbessert eine starke chemische Bindung in Form von Metallkarbid-Strukturen die Qualität sowie Lebenszeit des Werkzeuges und wird daher bevorzugt [Xu07]. Die Ausbildung einer Reaktionszone zwischen den Diamanten und der Metallmatrix kann allerdings auch unerwünschte Auswirkungen haben. Abhängig von dem Herstellungsverfahren und der Zusammensetzung der Metallmatrix kann die Bildung von Graphit oder Oxiden initiiert werden [Zer07]. Die Graphitisierung der Diamantstruktur führt zu einer Degradierung der Diamantoberfläche. Die Bildung von Graphit in der Grenzschicht schwächt die Diamant-Metall-Bindung.

Die Einstellung des mittleren Kornüberstands der Diamanten kann durch die mechanischen Eigenschaften der Metallmatrix beeinflusst werden. Eine sehr verschleißbeständige und harte bzw. verschleißunbeständige und weiche Metallmatrix kann dazu führen, dass die Diamanten, verglichen mit dem Verschleißprozess der Metallmatrix, sehr schnell bzw. sehr langsam degradieren. In beiden Fällen ist der optimale Einsatz der Diamanten nicht gewährleistet. Aus diesem Grund ist die Abstimmung der mechanischen Eigenschaften der Metallmatrix von Bedeutung und muss den Einsatzbedingungen angepasst werden. Tendenziell gilt, dass zur Bearbeitung harter Werkstoffe eine weiche Binderphase und zur Bearbeitung weicher Materialien eine harte Binderphase bevorzugt wird [Den02] [Kro10].

Diamantwerkzeuge bestehen aus einem Grundträger auf welchem die Diamantsegmente aufgebracht sind [Den02]. Als Grundträger werden im Fall der häufig verwendeten Diamant-Seilsägen bzw. Diamant-Sägeblätter in der Regel Drahtseile bzw. Stammlätter verwendet. Zum Aufbringen der Diamantsegmente werden meist Lötverfahren benutzt. Um das gesamte Potential der

Diamantwerkzeuge, welches noch lange nicht ausgeschöpft ist, nutzen zu können, muss eine Vielzahl an Parametern abgestimmt und hinsichtlich technologischer und wirtschaftlicher Aspekte optimiert werden [Til00] [Kra11].

An ihre Grenzen stoßen diamantimprägnierte Metallmatrixwerkstoffe bei der Bearbeitung von eisenhaltigen Materialien [Rei10] [Cat96] [Nar09]. Die starke chemische Reaktivität zwischen Eisen und Kohlenstoff bewirkt an der Kontaktfläche zwischen Werkzeug und Werkstoff eine Degradierung der Diamantstruktur und führt somit zu einer Minderung der Werkzeugqualität. Die Bildung von Graphit erleichtert zudem die Diffusion von Kohlenstoff in den zu bearbeitenden Werkstoff [Nar09]. Dadurch können sich karbidische Phasen bilden wodurch der Werkstoff gehärtet und auf diese Weise die abrasive Bearbeitung erschwert werden kann. Zur Bearbeitung eisenhaltiger Materialien ist daher trotz seiner etwas geringeren Härte ist kubisches Bornitrid (cBN) der Werkstoff der Wahl [Rei10] [Tia13].

2.2 Pulvermetallurgische Herstellungsverfahren

Der Großteil der industriell hergestellten Diamantverbundwerkstoffe wird mit Hilfe pulvermetallurgischer Verfahren produziert. Die etablierten Verfahren sind hierbei die Vakuumsinterung, das Heißpressen sowie das Heißisostatische Pressen [Li12] [Öks12] [Til11b]. Gegenüber der Schmelzmetallurgie besitzen pulvermetallurgische Verfahren häufig Vorteile, wenn die wirtschaftliche Produktion kleiner Formteile oder die Herstellung bestimmter Werkstoffkombinationen bzw. Verbundwerkstoffe aus Materialien unterschiedlicher Eigenschaften angestrebt wird [Ber02]. Neben der Produktion von Verbundwerkstoffen wie diamantimprägnierten Metallmatrixwerkstoffen kommen pulvermetallurgische Verfahren auch in vielen anderen Bereichen, beispielsweise zur Herstellung medizinischer Implantate, zur Anwendung [Epp07].

Ein pulvermetallurgischer Herstellungsprozess besteht aus zwei wesentlichen Prozessen, der Formgebung sowie dem Sintern [Ber02]. Die Formgebung wird in der Regel durch das Verpressen einer Pulvermischung und somit für den Fall des Vakuumsinterns durch die Herstellung eines Grünlings realisiert. Die Umwandlung dieses Pulverkörpers in einen Kompaktkörper wird durch den anschließenden Sinterprozess bei hohen Temperaturen, im Bereich von bis zu 80% der

Schmelztemperatur der Ausgangsmaterialien, vollzogen [Ber02]. Aufgrund der Ausbildung von Werkstoffbrücken bzw. der Halsbildung zwischen den verpressten Pulverkörnern, werden die Zwischenräumen innerhalb des Grünlings eingekapselt und porenartige Hohlräume gebildet. Im weiteren Verlauf des Sinterprozesses vollzieht sich durch Poreneliminierung, Leerstellendiffusion und Korngrenzenwachstum sukzessive die gewünschte Materialverdichtung und Gefügeausbildung [Ber08]. Neben der Temperatur und der Dauer kann ein Sinterprozess zusätzlich durch die Wahl der Sinteratmosphäre (Vakuum, Inertgas) gesteuert werden. Neben dem Vakuumsintern sind das Heißpressen sowie das Heißisostatische Pressen etablierte und weit verbreitete pulvermetallurgische Sinterverfahren [Til11b]. Im Gegensatz zu dem zweistufigem Vakuumsintern laufen beim Heißpressen, auch Drucksintern genannt, die Formgebung sowie der Sinterprozess gleichzeitig ab [Ber02] [Sch07]. Bei dem Verfahren des Heißisostatischen Pressens, welches auch zur Nachbehandlung bereits gesinterter Werkstoffe benutzt wird, wird zur gleichmäßigen Druckübertragung in der Regel ein Inertgas verwendet. Alternativ zum Festphasensintern kann der Sinterprozess zudem mit Hilfe des Flüssigphasensinterns realisiert werden. Bei diesem Verfahren werden in der Regel eine höher- sowie eine niedrigschmelzende Komponente verwendet. Auf diese Weise wird gewährleistet, dass während des Sinterprozesses nur ein Teil der Ausgangsstoffe geschmolzen wird.

2.3 Diamant

Naturdiamant ist ein Mineral und entsteht im Erdinneren unter großem Druck und hoher Temperatur. Diamant besteht aus Kohlenstoff und besitzt ein kubisch-flächenzentriertes Kristallgitter. Aufgrund der hohen Bindungsenergien zwischen den Kohlenstoff-Atomen, welche durch die vollständige sp^3 -Hybridisierung und starke kovalente Bindungen gegeben ist, besitzt Diamant die größte Härte aller bekannten Materialien [Net01] [Kra11]. Unter Normalbedingungen ist die Diamantstruktur von Kohlenstoff lediglich metastabil. Da die Umwandlung von Diamant in Graphit, welches die stabile Phase von Kohlenstoff ist, temperaturabhängig ist und im Allgemeinen mindestens mehrere hundert Grad Celsius benötigt, findet bei Raumtemperatur keine Phasenumwandlung statt [Sch93].

In Bezug auf die Härte kann Diamant noch durch keine anderen Materialien wie Wolframkarbid, kubisches Bornitrid oder Keramiken, welche ebenfalls eine große Härte aufweisen, substituiert werden und besitzt daher eine enorme Bedeutung in der abrasiven Bearbeitung verschleißbeständiger Materialien [Orb12] [Til00]. Grundlegende Überlegungen über die mögliche Struktur von Super-Diamanten, welche eine größere Härte als Diamant aufweisen würden, schließen die Existenz selbiger aber nicht kategorisch aus [Sun01]. Neben seiner Härte zeichnet Diamant eine sehr große thermische Leitfähigkeit aus, so dass Diamant-Verbundwerkstoffe unter anderem auch erfolgreich zur Temperaturkontrolle in der Mikroelektronik eingesetzt werden [Qu11].

2.3.1 Synthetische Diamanten

Spätestens mit dem Ende des 2. Weltkrieges konnte der industrielle Bedarf an Diamanten durch die natürlichen Vorkommen nicht mehr ausreichend gedeckt werden, so dass die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von synthetischem Diamant massiv vorangetrieben wurde [Sch93]. Die erste Synthese von monokristallinen Diamanten konnte in den 1950er Jahren von der General Electric Company (USA) sowie der schwedischen Firma ASEA mit Hilfe von Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren realisiert werden [Sun97]. Mit der Zeit wurden zudem Verfahren zur Herstellung von polykristallinen Diamanten und CVD-Diamantschichten entwickelt [Kra11] [Net06]. Zusätzlich zur besseren Verfügbarkeit besitzen synthetische Diamanten, welche die gleichen Grundeigenschaften wie natürliche Diamanten aufweisen [Kra11], jedoch den Vorteil, dass sie aufgrund ihrer meist größeren Reinheit eine größere Härte besitzen. Die Herstellungsverfahren synthetischer Diamanten ermöglichen zudem die Eigenschaften der Diamanten in einem gewissen Rahmen einzustellen und somit gezielt den Anforderungen anzupassen [Kro10] [Rei10]. Heute werden synthetische Diamanten in großen Mengen industriell produziert [Sun01b].

Bei der Herstellung monokristalliner Diamanten dient hochreines Graphit als das Ausgangsmaterial, welches unter hohem Druck und unter Zugabe eines metallischen Katalysators, meist Eisen, Kobalt oder Nickel, geschmolzen wird [Kro10]. Der Katalysator senkt die benötigte Temperatur sowie den benötigten Druck für die Bildung eines Diamantgitters von ca. $T=3000^{\circ}\text{C}$ und $P=150\text{kbar}$ auf $T=1500^{\circ}\text{C}$ und $P=60\text{kbar}$ [Ber02]. Aufgrund von Kristallisationsprozessen entstehen in der Kohlenstoff-Metall-Schmelze kleine Diamantkristalle, deren

Korngrößen durch die Wahl des Druckes und der Temperatur beeinflusst werden können. Die Bildung von Graphit wird durch die Beibehaltung des hohen Druckes während der Temperatur- sowie Druckzyklen verhindert [Kro10]. Studien zeigen, dass der Wachstumsprozess der Diamantkristallite über eine Karbidschicht, welche die Diamanten bedeckt und als direkter Kohlenstofflieferant dient, realisiert wird [Gon06] sowie dass der Diamantertrag durch die Zugabe von Fullerenen in die Kohlenstoff-Metall-Schmelze um 30%-40% erhöht werden kann [Kid08].

Polykristalline Diamanten können durch das Verfahren des Flüssigphasensinterns hergestellt werden. Hierzu werden zunächst 0.1-1 mm große Diamantkörner zu einem Diamantpulver bestehend aus ca. 50µm großen Diamantpartikeln vermahlen. Anschließend wird die Diamant-Pulvermischung bei Drücken von $P \geq 50 \text{ kbar}$ und Temperaturen von $T = 1200\text{-}1500^\circ\text{C}$ und unter Zugabe von oft kobalthaltigen Sinteradditiven gesintert. Durch den Sinterprozess bilden die Sinteradditive eine Binderphase aus und verbinden auf diese Weise die einzelnen Diamantkristallite zu einem polykristallinen Diamanten. Die mechanischen Eigenschaften der auf diese Weise gesinterten polykristallinen Diamanten, insbesondere ihr Verschleißverhalten und ihre Bruchfestigkeit, sind im Gegensatz zu denen der monokristallinen Diamanten nicht richtungsabhängig. Die Härte der polykristallinen Diamanten ist jedoch geringer als diejenige der monokristallinen Diamanten [Kro10]. [Kra11]

Beim CVD-Verfahren (Chemical Vapor Deposition) wachsen CVD-Diamantschichten auf einer Substratoberfläche mit Hilfe der chemischen Gasphasenabscheidung. Zur Realisierung dieses Verfahrens wird häufig Methan, welches als Kohlenstofflieferant dient, und Wasserstoff, welcher unter anderem die Bildung von Graphit unterdrückt, verwendet [Net06] [Kro10]. Die Anwesenheit von Nano-Diamantpartikeln auf der Substratoberfläche ist notwendig, da diese als Keime des Diamantschichtwachstums fungieren. Auch wenn CVD-Diamanten wie monokristalline Diamanten aus reinem Kohlenstoff bestehen, besitzen sie eine polykristalline Kristallstruktur. Man unterscheidet zwischen CVD-Diamant-Dünnschichten und -Dickschichten [Uhl02]. CVD-Diamant-Dünnschichten ermöglichen die Beschichtung komplexer Oberflächen und werden daher typischerweise zur Härtung von Werkzeugen verwendet [Kro10] [Uhl02]. Diamant-Dickschichten hingegen sind freistehende Diamantsegmente welche, wie auch diamantimprägnierte Metallmatrixwerkstoffe, auf einem Trägerkörper aufgebracht werden. Die Härte von CVD-Diamant ist vergleichbar mit der von monokristallinem Diamant [Kro10].

2.3.2 Graphitisierung der Diamantstruktur

Die Graphitisierung und somit unerwünschte Degradierung der Diamantstruktur hängt entscheidend von der Temperatur, der Atmosphäre sowie dem Vorhandensein eines Katalysators ab. Da in jedem Fall Temperaturen von mehreren hundert Grad Celsius notwendig sind kann die Graphitisierung unter normalen Bedingungen nicht beobachtet werden [Sch93]. Unter Vakuum wird die Graphitisierung ab Temperaturen von 1200°C [Sun97] bzw. 1500°C [Sch93] vorhergesagt. Durch die Anwesenheit von Sauerstoff und im Besonderen von Katalysatoren kann die Übergangstemperatur der Diamant-Graphit-Phasenumwandlung signifikant, auf bis zu 700°C [Sun97] [Art12] bzw. 500°C [Ira12] erniedrigt werden. Starke katalytische Eigenschaften besitzen unter anderem auch diejenigen Metalle (Eisen, Kobalt, Nickel) welche häufig als Bestandteil der Metallmatrix in Diamantverbundwerkstoffen eingesetzt werden. Hieraus resultiert die Tatsache, dass durch eine nicht optimale Wahl des Herstellungsprozesses die unerwünschte Graphitisierung der Diamantstruktur initiiert werden kann. Neben der Degradierung der Diamanten aufgrund der Bildung von Graphit, kann die Diamantstruktur durch Oxidation und die damit einhergehende Bildung von Kohlenmonoxid zerstört werden. Hierfür sind Temperaturen ab 800°C in Luft bzw. 720°C in reinem Sauerstoff notwendig [Kra11].

Graphit bildet ein hexagonales Kristallgitter aus Kohlenstoffatomen. Innerhalb der parallel zueinander stehenden Basalebene, welche auch Graphen(-schichten) genannt werden, sind die Kohlenstoffatome aufgrund der sp^2 -Hybridisierung stark kovalent gebunden. Im Gegensatz dazu sind die benachbarten Basalebene jedoch nur schwach durch Van-der-Waals-Kräfte gebunden. Hieraus resultiert die stark richtungsabhängige aber insgesamt sehr geringe Härte von Graphit. Aus diesem Grund führt die Umwandlung der harten Diamantstruktur in die weiche Graphitphase zusätzlich zu einer Schwächung der Diamant-Metall-Bindung in Diamantverbundwerkstoffen und ist daher nicht erwünscht.

2.3.3 Karbidbildung

Karbide werden durch die Einlagerung von Kohlenstoffatomen in den Lücken eines Metallwirtsgitters gebildet und daher als Einlagerungsmischkristalle oder auch als interstitielle bzw. Einlagerungskarbide bezeichnet [Hol95] [Sch11]. Die Stabilitätsbedingung verlangt, dass das Radienverhältnis zwischen den Kohlenstoff- und den Metallatomen 0,43 bis 0,59 beträgt und ist für Teile der Übergangsmetalle der 4., 5. und 6. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente erfüllt [Sch11]. Karbidstrukturen besitzen im Allgemeinen eine große Härte und sind daher als Hartstoffe von technischer Bedeutung.

Die chemische Reaktivität von Metallen gegenüber Kohlenstoff wird durch die elektronische Konfiguration bestimmt [Sun97]. Kohlenstoff besitzt 6 Elektronen von denen 4 die äußere L-Schale besetzen, mit je 2 Elektronen im 2s- und 2p-Orbital. Kohlenstoff kann daher sowohl als Donator wie auch als Akzeptor in einer chemischen Bindung fungieren. Mit Elementen, welche ebenfalls 2 bzw. 3 Elektronen in ihrem äußeren p-Orbital besitzen (z.B. Si), kann Kohlenstoff starke kovalente Bindungen eingehen und stabile Karbide bilden. Mit stark elektropositiven Bindungspartnern kann Kohlenstoff hingegen lediglich ionische Bindungen eingehen. Die elektronischen Konfigurationen der Übergangsmetalle der 4. Periode des Periodensystems der Elemente besitzen Ordnungszahlen von 21 (Scandium) bis 30 (Zink) und weisen daher mit Ausnahme von Kupfer ein vollbesetztes 4s-Orbital auf. Aufgrund des Elektronenübergangs aus dem 4s- in das 3d-Orbital besitzt Kupfer mit einer Ordnungszahl von 29 ein vollständig gefülltes 3d und nur einfach besetztes 4s-Orbital. Die Anzahl der Elektronen im (bis auf Kupfer und Zink) nur teilweise gefüllten 3d-Orbital variieren für jedes Element und sind für die unterschiedlichen Kohlenstoffreaktivitäten verantwortlich. Übergangsmetalle reagieren mit Kohlenstoff durch eine Überlappung ihrer 3d-Orbitale mit dem 2p-Orbital von Kohlenstoff [Sun97]. [Art12]

Die Übergangsmetalle lassen sich hinsichtlich ihrer Kohlenstoffreaktivitäten in drei Gruppen einordnen [Art12]. Titan, Vanadium, Chrom und Mangan besitzen ein gering besetztes 3d-Orbital und sind daher gute Karbidbilder. Im Gegensatz dazu verhalten sich Kupfer und Zink aufgrund ihres vollständig besetzten 3d-Orbitals inert gegenüber Kohlenstoff. Eisen, Kobalt und Nickel besitzen ein zu 60%, 70% und 80% gefülltes 3d-Orbital und weisen eine moderate Wechselwirkung auf. Da die Kohlenstoffreaktivität mit steigender Besetzung des 3d-Orbitals abnimmt, ist zu erwarten, dass Eisen eine größere Kohlenstoffreaktivität als Kobalt und Nickel aufweist, sowie dass diejenige von Nickel am schwächsten ausgeprägt ist [Sun97].

Die moderate chemische Affinität gegenüber Kohlenstoff sollte daher am ehesten für Eisen die Bildung von stabilen Karbidstrukturen ermöglichen. Insgesamt treten alle drei Elemente aber aufgrund ihrer großen Kohlenstofflöslichkeit als Katalysatoren der Diamant-Graphit Phasenumwandlung in Erscheinung [Sun97]. Negativ wirkt sich die Kohlenstofflöslichkeit während des Sinterprozesses von Diamantsegmenten aus, da die unerwünschte Graphitisierung der Diamantstruktur durch die Anwesenheit von Eisen, Kobalt oder Nickel katalysiert werden kann.

Während Chrom ohne Zweifel ein guter Karbidbildner ist und Kupfer keine nennenswerte chemische Affinität gegenüber Kohlenstoff aufweist kann für Eisen, Kobalt und Nickel das chemische Verhalten der Diamant-Metall-Grenzfläche während des Sinterprozesses von diamantimprägnierten Metallmatrixwerkstoffen nicht eindeutig vorhergesagt werden. Es ist bekannt, dass alle drei Metalle durch Erstarrungsprozesse, welche elementabhängige Abschreckungsgeschwindigkeiten erfordern, zumindest metastabile M_3C ($M=Fe,Co,Ni$) Karbidstrukturen bilden können [Ish84]. Ob die erwünschte Bildung von (stabilen) Karbidstrukturen jedoch durch pulvermetallurgische Sinterverfahren induziert und zur Stärkung der Diamant-Metall-Bindung ausgenutzt werden kann, ist nicht endgültig geklärt.

Da Kobalt eine besondere Beachtung als Binderphase von Diamant-Metall-Verbundwerkstoffen aufweist und eine mittlere moderate Kohlenstoffreaktivität besitzt (kleiner als diejenige von Eisen sowie größer als die von Nickel), soll die Bildung von Kobaltkarbiden, stellvertretend für die Gruppe der moderat wechselwirkenden Übergangsmetalle, genauer betrachtet werden. Zuvor sei jedoch angemerkt, dass mit Ausnahme der Publikation von *Molinari et al.* keine der Studien die Diamant-Metall-Grenzfläche gesinterter Werkstoffe untersucht hat. In den meisten Fällen wurden Schichtsysteme untersucht und als Ausgangsmaterial amorpher Kohlenstoff verwendet. Aus diesem Grund ist eine direkte Übertragung der Ergebnisse auf das Grenzflächenverhalten während des Sinterprozesses nicht sichergestellt. Zusammenfassend kann aber festgestellt werden, dass Kobaltkarbid sowohl in Form von orthorhombisch kristallisierendem Co_2C als auch in Form von hexagonalem Co_3C existiert. Lediglich von *Molinari et al.* wurden die Kobaltkarbid-Strukturen explizit als stabil beschrieben. Im Gegensatz dazu beschrieben mehrere Publikationen die Kobaltkarbid-Phasen als metastabil. In den folgenden Absätzen werden die angesprochenen Studien vorgestellt.

Hooper und Peebles publizierten bereits 1947 die Beobachtung, dass Kohlenstoff mit Kobalt eine metastabile Co_2C Karbidphase bildet [Hof47], deren Gitterstruktur von *Clark und Jack* sowie *Juza und Puff* im Jahr 1951 als rhombisch beschrieben [Cla51] [Juz51].

Die Ergebnisse von *Molinari et al.*, welche die Diamant-Kobalt-Grenzfläche in heißgepressten Diamantsegmenten untersucht haben, können wie folgt zusammengefasst werden: Aufgrund der kombinierten Wirkung von Temperatur und Atmosphäre bildete sich während des Herstellungsprozesses Graphit. Dieser diffundierte in die Kobaltmatrix und es kam zur Bildung stabiler Kobaltkarbid-Strukturen, welche bevorzugt im äußeren Rand der Kobalt-Graphit-Mischzone nachgewiesen werden konnten [Mol90].

Liu et al. berichteten von hexagonalen Fe_3C , Co_3C , Ni_3C Phasen in dünnen mit Kohlenstoff angereicherten Metallschichten [Liu91].

Shi et al. konnten in Kobalt-Kohlenstoff-Mehrschichtsystemen bei einer Herstellungstemperatur von $T=250^\circ\text{C}$ Co_3C Karbide nachweisen. Bei Raumtemperatur war dies nicht möglich [Shi01].

Fukumiya et al. berichteten über orthorhombisch kristallisierende Co_2C sowie hexagonal strukturierte Co_3C Karbide. Beide Phasen waren metastabil [Fuk01].

Wang et al. beschrieben die Bildung und den Zerfall einer orthorhombisch kristallisierenden Co_2C Kobaltkarbid-Phase während des Heizens eines dünnen und im Ausgangszustand amorphen Kobalt-Kohlenstoff-Filmes. In Abhängigkeit des Kobalt-Kohlenstoff-Verhältnisses bildete sich ab einer Temperatur von $T=250^\circ\text{C}$ - 350°C eine Karbidphase aus und koexistierte mit der hexagonalen Phase von reinem Kobalt. Während der weiteren Erwärmung konnte ab $T=350^\circ\text{C}$ - 400°C der Zerfall der Kobaltkarbid-Struktur beobachtet werden [Wan03].

Shein et al. untersuchten mit Hilfe der Dichte-Funktional-Theorie die Eigenschaften und Struktur von Zementit-ähnlichen Karbiden und Boriden der Form M_3X ($\text{M}=\text{Fe}$, Co , Ni ; $\text{X}=\text{C}$, B). Sie kamen zu dem Ergebniss, dass die Karbidstrukturen thermodynamisch nicht stabil sind und dass an deren Bildung Nicht-Gleichgewichtsprozesse beteiligt sind [She06].

Potoczna-Petru und Krajczyk berichteten über die Bildung von metastabilen Co_2C und Co_3C Karbidstrukturen während der Temperung eines dünnen, und auf amorphem Kohlenstoff platzierten, Kobaltfilms. Die Karbidbildung begann bei einer Temperatur von $T=350^\circ\text{C}$ - 400°C . Der Zerfall ab $T=500^\circ\text{C}$ [Pot07].

2.4 Matrixsysteme

Seit der Entwicklung karbidischer Hartmetallwerkstoffe Anfang des 20. Jahrhunderts wird Kobalt erfolgreich als Binderphase in Metallmatrix-Verbundwerkstoffen eingesetzt [CDI06]. Kobalt kombiniert auf einzigartige Weise Duktilität, Verdichtbarkeit, Härte und Verschleißbeständigkeit mit guten Sintereigenschaften sowie einer stabilen Verankerung eingebetteter synthetischer Diamanten [Kro10] [Sok11]. Aus diesen Gründen ist Kobalt, trotz seiner hohen Schmelztemperatur, welche hohe Sintertemperaturen erfordert und somit die Graphitisierung der Diamantstruktur begünstigt, für diamantimprägnierte Metallmatrix-Verbundwerkstoffe eines der besten und am häufigsten verwendeten Materialien [Kon91] [Kon02] [Kro10] [Rom07] [Til07].

Kobalt kristallisiert in zwei Phasen, welche bei Raumtemperatur koexistieren können. Die kubisch flächenzentrierte Hochtemperaturphase weist, verglichen mit der bei Raumtemperatur stabilen hexagonalen Kobaltphase, eine größere Duktilität und geringere Brüchigkeit auf [Rom07]. Der Phasenübergang kann sowohl thermisch wie auch mechanisch induziert werden und bietet dadurch die Möglichkeit die Phasenzusammenstellung und somit mechanischen Eigenschaften der Kobaltmatrix zu beeinflussen [Sch09b] [Ste11]. Aufgrund der hohen und schwankenden Kobalt Preise sowie der toxischen Wirkung von Kobalt auf den menschlichen Körper wurde vor ca. zwei Jahrzehnten intensiv begonnen alternative Matrixsysteme mit deutlich geringeren Kobaltkonzentrationen zu entwickeln, um Kobalt langfristig komplett zu substituieren [Kie99] [Kro10] [Spr05] [Til07].

Zur Substituierung von Kobalt werden sehr häufig kupfer- und eisenbasierte Matrixsysteme verwendet. Sowohl Kupfer wie auch Eisen benötigen deutlich niedrigere Sintertemperaturen als Kobalt [Til07]. Neben der Einsparung von Energie und Kosten führt diese Tatsache zusätzlich zu einer Schonung der Diamanten während des Herstellungsprozesses [Kie99]. Da Kupfer zudem keine nennenswerte Kohlenstoffreaktivität aufweist, führt die Verwendung einer Kupfer Binderphase zu einer rein mechanischen Einbettung von gänzlich unbeschädigten Diamanten [Kie99]. Nachteilig wirkt sich in diesem Fall jedoch die relativ schwache Diamant-Metall-Bindung aus. Durch die Beimischung geringer Mengen an karbidbildenden Legierungselementen wie Titan oder Chrom kann dieses Problem jedoch behoben und die Diamantbindung verstärkt werden [Art12] [Kie99] [Sch08b]. Durch die Zugabe von Legierungselementen wie Zinn oder

Nickel kann eine Mischkristallhärtung realisiert und die geringe Härte von reinem Kupfer und Eisen kompensiert werden [Art12] [Kro10].

Aufgrund der relativ starken Kohlenstoffaffinität führt die Verwendung einer eisenbasierten Binderphase in der Regel zu einer chemischen Grenzflächenreaktion. Diese kann in Abhängigkeit der genauen Sinterparameter und Matrixzusammenstellung eine positive Wirkung aufweisen und in einer Verstärkung der Diamant-Metall-Bindung resultieren. Andererseits kann die Grenzflächenreaktion auch zu einer starken Graphitisierung der Diamantstruktur führen und sich auf diese Weise nachteilig auswirken. Um letzteres zu vermeiden, ist, speziell bei der Benutzung eisenbasierter Metallmatrizes, die Abstimmung und Kontrolle der Sinterbedingungen entscheidend [Li12]. Zum Schutz der Diamanten und zur Verstärkung der Diamant-Metall-Bindung kann die Matrix zudem mit karbidbildenden Elementen legiert oder beschichtete Diamanten verwendet werden [Art12].

Nickel ist aufgrund seiner mechanischen Eigenschaften, welche stark durch die kubische Kristallstruktur geprägt sind, wie gute Verformbarkeit, Zähigkeit und Verschleiß- sowie Korrosionsbeständigkeit, ein interessanter Werkstoff [Ber08] [Two11]. Zudem besitzt Nickel eine ähnliche Kohlenstoffreaktivität wie Kobalt und bietet sich daher als Binderphase für diamantimprägnierte Metallmatrixwerkstoffe an. Die Tatsache, dass nickelbasierte Metallmatrizes jedoch nur selten verwendet werden, basiert im Wesentlichen auf zwei Gründen. Diese sind zum einen der hohe Nickelpreis und zum anderen die benötigten Sintertemperaturen, welche für Nickel ähnlich hoch sind wie für Kobalt [Kro10]. Bedeutung kommt Nickel im Zuge der Substitution von Kobalt besonders als Legierungselement zu [Eng07] [Spr05]. Innerhalb von Eisen- und Kupfer-Binderphasen kann durch die Beimischung von Nickel die notwendige Mischkristallhärtung der ansonsten sehr weichen Metallmatrix realisiert werden [Art12] [Kro10].

Karbidbildende Elemente wie Chrom, Titan und Silizium sind als Legierungselemente von großer Bedeutung und werden häufig verwendet, um die Bildung von stabilen Metallkarbiden an der Oberfläche der Diamanten zu realisieren. Neben der deutlichen Stärkung der Diamant-Metall-Bindung kann somit zusätzlich auch der Schutz der Diamanten gegenüber einer Degradierung durch Graphitisierungsprozesse gewährleistet werden [Art12]. Da diese Elemente, bedingt durch ihre Elektronenkonfiguration, auch empfindlich gegenüber Oxidation sind, muss der Sinterprozess gut kontrolliert und im Vakuum bzw. unter Verwendung von Inertgas wie Stickstoff durchgeführt werden [Eng07].

2.5 Aktuelle Forschungsansätze

Wie in den vorherigen Kapiteln diskutiert wurde, hängt die Qualität von Diamantwerkzeugen zur abrasiven Bearbeitung harter Materialien von einer Vielzahl an freien Parametern ab [Kie99]. Diese lassen sich in die Bereiche der Werkstoffzusammensetzung und des Herstellungsprozesses unterteilen. Um einen möglichst idealen Diamant-Metall-Verbundwerkstoff entwickeln zu können, müssen die vorhandenen Einflussgrößen hinsichtlich der Qualität und Wirtschaftlichkeit sowie unter Berücksichtigung von umwelt- und arbeitssicherheitsrelevanten Aspekten optimiert werden. Wenn man zudem noch die große Bandbreite der Einsatzgebiete von Diamant-Metall-Verbundwerkstoffen berücksichtigt wird ersichtlich, dass keine Standardlösung existieren kann. Aus diesem Grund gibt es eine Vielzahl an Ansatz- und Forschungsschwerpunkten. Die Forschungsansätze beinhalten, speziell in Bezug auf die Diamant-Metall-Grenzflächenreaktionen während des Herstellungsverfahrens, sowohl Grundlagenforschung wie auch „Trial-and-Error“ Studien. Letztere untersuchen meist mit Hilfe mechanischer Testverfahren, wie beispielsweise der Messung der Verschleißbeständigkeit, der Härte oder der transversalen Bruchstärke, die direkten Auswirkungen veränderter Werkstoffzusammensetzungen oder Herstellungsverfahren auf die finalen Werkstoffe [Lia93] [Dwa12] [Sok11] [Til11c].

2.5.1 Werkstoffzusammensetzung

Ein Forschungsschwerpunkt im Bereich der Metallmatrix-Zusammensetzung ist der Versuch Kobalt als Binderphase zu ersetzen [Spr08]. Dies kann durch kupferbasierte Matrixsysteme realisiert werden [Kie99]. Innerhalb derer kann die, durch Kupfer nur sehr schwach ausgeprägte, Diamant-Metall-Bindung durch Zugabe von karbidbildenden Legierungselementen (z.B. Ti, Cr, Va) verstärkt werden [Art12] [Kie99] [Sch08]. Alternativ kann eine starke chemische Bindung zwischen den Diamanten und der Binderphase durch eine titanbasierte Ti-Al-Ni Metallmatrix erzielt werden [Spr05]. Durch Variation des Titangehaltes innerhalb einer Kupfer Binderphase kann zudem die Härte und Verschleißbeständigkeit der Metallmatrix beeinflusst werden [Kie99].

Die Graphitisierung kann durch die Wahl von gegenüber Kohlenstoff nur gering reaktiven Materialien, wie Kupfer oder Bronze, unterdrückt werden. Ein anderer Ansatzpunkt zur Beeinflussung der Graphitbildung ist, die Binderphase mit Nanopartikeln zu legieren. Durch die Zugabe von Mo und ZrO₂ Nanopartikeln konnte eine Intensivierung und durch die Zugabe von WC Nanopulver eine Abschwächung der Graphitisierung festgestellt werden [Sid13].

Ein weiterer Ansatz ist die Verwendung von beschichteten bzw. eingekapselten Diamanten [Art12] [Ega12] [Liu03] [Xia06] [Xu07]. Durch das Ummanteln der Diamanten mit einer Schicht bestehend aus karbidbildenden Elementen kann die Ausbildung einer chemischen Bindung zwischen den Diamanten und der Metallmatrix und somit eine Verstärkung der Diamant-Metall-Bindung realisiert werden [Liu03]. Auf diese Weise konnte beispielsweise durch die Verwendung von mit Titan beschichteten Diamanten die transversale Bruchfestigkeit eines Diamantsegmentes um 21% erhöht werden [Xu07]. In einer reinen Kobalt Matrix konnte eine Verbesserung der Diamanthaltekräfte durch die Verwendung von mit Chrom oder Titan beschichteten Diamanten erreicht werden [Web99]. Auf der anderen Seite lässt sich durch die Verwendung von nur gering kohlenstoffreaktiven Elementen als Diamantbeschichtung eine chemische Grenzflächenreaktion unterdrücken und somit die Schädigung der Diamanten aufgrund von Graphitisierungsprozessen während des Sinterprozesses unterbinden. Neben der Steuerung der Diamant-Metall-Grenzflächenreaktionen besitzen eingekapselte Diamanten den Vorteil eine gezielte und gleichmäßige Verteilung der Diamanten innerhalb des gesinterten Werkstücks zu gewährleisten. Auf diese Weise können die Herstellungskosten verringert sowie die Werkzeugeigenschaften verbessert werden [Ele12] [Den11].

Diamanten welche mittels eines Hochtemperatur-Wasserdampf-Ätzverfahrens vorbehandelt wurden, wiesen eine größere Rauigkeit auf. Aufgrund der dadurch bedingten größeren Diamantoberfläche, bei gleichbleibender Oberflächenchemie, konnte eine stärkere Bindung der Diamanten innerhalb der Metallmatrix realisiert werden [Ben12].

2.5.2 Herstellungsverfahren

Ein viel beachteter Ansatzpunkt zur Optimierung der Herstellungsverfahren verfolgt das Ziel die Sinterdauer mit Hilfe innovativer Sinterverfahren deutlich zu reduzieren. Kürzere Sinterzeiten führen im Allgemeinen zu einer Reduzierung der unerwünschten Degradierung der Diamantstruktur (Graphitisierung, Oxidation) und lassen sich zudem meist kosteneffektiver durchführen. Auf diese Weise vereint der Ansatz möglichst kurzer Sinterzeiten zwei wesentliche Aspekte.

Das Ziel sehr kurzer Sinterzeiten kann mit Hilfe von Kurzzeit-Sinterverfahren, wie dem „spark plasma sintering“ oder dem „spark plasma consolidation“, innerhalb einer Zeitspanne von wenigen Minuten bis zu einigen Millisekunden realisiert werden [Til09] [Til11b]. Aufgrund der extrem kurzen Wechselwirkungsdauer kann sich eine chemische Diamant-Metall-Bindung in Form von Metallkarbiden nicht mehr oder nur schwach ausbilden. Im Gegenzug werden aber auch Diffusionsprozesse und Grenzflächenreaktionen, welche zu einer Schädigung der Diamantstruktur führen, unterdrückt. Ein weiterer Vorteil der Kurzzeit-Sinterverfahren sind die größeren Abkühlgeschwindigkeiten [Two11]. Die Einbettung von Diamanten innerhalb einer chromlegierten Stahlmatrix mittels strominduzierter Plasma-Sinterung war gut und die Eigenschaften des gesinterten Diamantsegmentes vergleichbar mit denen herkömmlich hergestellter Segmente [Til11b]. Die Möglichkeit, den Sinterprozess mit Hilfe von Druckbeaufschlagung und stark gepulstem Gleichstrom in kurzer Zeit und bei relativ geringen Temperaturen durchzuführen, ist besonders für gegenüber Oxidation anfällige Materialien von Vorteil [Dio12]. Mit Hilfe der Mikrowellen-Plasma-Sinterung konnten nickelbasierte diamantimprägnierte Metallmatrixwerkstoffe bei 900°C ohne erkennbare Graphitisierungs- oder Oxidationsprozesse hergestellt werden [Two11]. Zudem besaßen selbige gegenüber herkömmlich gesinterten Diamantsegmenten teilweise eine größere Härte und feinere Matrixstruktur.

Als weitere Alternative zu klassischen pulvermetallurgischen Herstellungsverfahren kann das Laser-Auftragsschweißen in Betracht gezogen werden. Es besitzt ebenfalls die Vorteile einer kurzen Sinterdauer und ermöglicht beispielsweise die Versinterung einer vorgepressten und mit Diamanten angereicherten Metallpulver-Mischung auf einem Stahls substrat [Ira12].

Soll durch die Variation des Herstellungsverfahrens eine Optimierung der mechanischen Eigenschaften der Metallmatrix erreicht werden, kann das Hochtemperatur Sintern bzw. eine sekundäre Temperaturbehandlung zielführend

sein. Auf diese Weise konnte durch die Erhöhung der Sintertemperatur von 1120°C auf 1250°C die Zugspannung, Duktilität und Biegefestigkeit in Ni-Cr legierten Stählen erhöht werden. [Eng07]

Ein weiteres gut geeignetes Verfahren zur Realisierung einer stark verdichteten Binderphase und homogenen Verteilung der Legierungselemente ist das Flüssigphasensintern [Oro12]. Dieses kann ohne zusätzliche Druckbeaufschlagung und bei vergleichsweise niedrigen Sintertemperaturen durchgeführt werden [Kie99] [Mom12].

3 Physikalische Grundlagen

In Unterkapitel 3.1 wird zunächst die atomare Struktur von Festkörpern diskutiert und das Kristallgitter im Realraum wie auch im reziproken Raum eingeführt. In Unterkapitel 3.2 wird anschließend die Methodik der Röntgendiffraktion vorgestellt und deren Wirkungsquerschnitt diskutiert.

Der Inhalt dieses Kapitels wurde mit Hilfe der Lehrbücher [All03], [He09], [Kit06], [New08], [Was11] und [Als01] erstellt. Weitere verwendete Hilfsmittel waren [Ste09], [LKS13] und [CSI13].

3.1 Kristallgitter

3.1.1 Aufbau und atomare Struktur von Festkörpern

Die Atome in einem Festkörper können auf unterschiedliche Weise angeordnet sein. Liegt eine langreichweitig periodische Ordnung der Atome vor (wie z.B. bei Metallen) spricht man von einer kristallinen Struktur. Im Gegensatz dazu werden ungeordnete Festkörper (wie z.B. Gläser) als nichtkristallin bzw. amorph bezeichnet. Kristalline Festkörper werden weiterhin in Einkristalle und Polykristalle unterteilt. In einem Einkristall sind alle Atome des gesamten Festkörpers zueinander periodisch angeordnet. Ein polykristalliner Festkörper hingegen besteht aus mehreren einkristallinen Bereichen, welche untereinander nicht geordnet sein müssen und unterschiedliche Kristallstrukturen aufweisen können. In Abbildung 3.1 sind die verschiedenen atomaren Ordnungen eines Festkörpers skizziert.

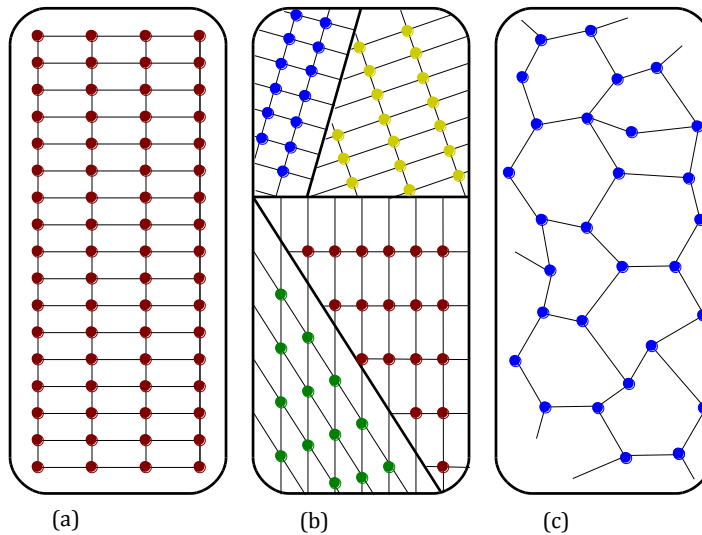


Abbildung 3.1: *Zweidimensionale Darstellung einer kristallinen (a), einer polykristallinen (b), sowie einer amorphen Struktur (c).*

Neben kristallinen und nicht kristallinen Strukturen existieren auch so genannte Quasikristalle. Ein Quasikristall besteht, wie ein Einkristall, aus einer eindeutig geordneten Struktur, welche im Gegensatz zu einem Kristall allerdings nicht periodisch ist. Es existiert keine Translationssymmetrie, dafür aber eine fünf-, acht-, zehn- oder zwölfache Rotationssymmetrie, welche in Einkristallen verboten ist [Als01]. Abbildung 3.2 zeigt die Penrose-Parkettierung als Beispiel einer zweidimensionalen quasikristallinen Struktur.

Zur Untersuchung der atomaren Ordnung innerhalb eines Festkörpers eignen sich besonders gut die Methoden der Röntgendiffraktion, kurz XRD (X-Ray Diffraction), und der Röntgenabsorptionsspektroskopie, XAS (X-ray Absorption Spectroscopy). Mit Hilfe der Röntgendiffraktion, welche sensitiv gegenüber der langreichweitigen periodischen Anordnung von Atomen ist, können Informationen auf der Längenskala des Kristallgitters gewonnen werden (u.a. die genaue Kristallstruktur, deren Gitterkonstanten, Abschätzung der Kristallitgrößen). Im Gegensatz dazu kann mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie die lokale Struktur um ein Zentralatom untersucht werden. Da diese Methode sensitiv gegenüber den Elektronenzuständen in den Atomen ist, bietet sie unter anderem die Möglichkeit chemische Bindungszustände, auch in amorphen Materialien, zu untersuchen. Einen Überblick über diese Methodik geben sowohl [Als01] als auch [New08].

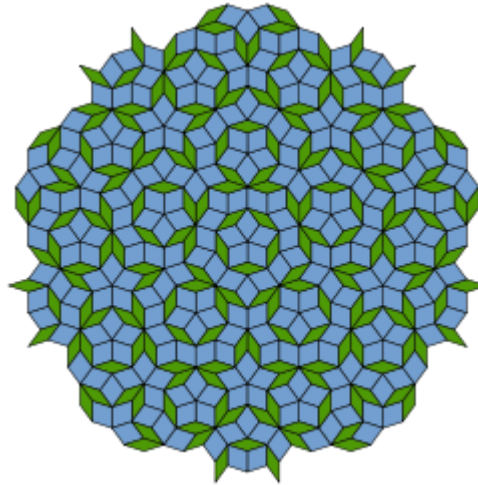


Abbildung 3.2: Darstellung der Penrose-Parkettierung als Beispiel einer zweidimensionalen quasikristallinen Struktur. [Wik13a].

3.1.2 Kristallgitter im Realraum

Eine kristalline Struktur zeichnet sich durch die periodische Wiederholung identischer Unterstrukturen aus. Die langreichweitige Ordnung wird dadurch gewährleistet, dass sich an jedem Punkt des Kristallgitters in identischer Orientierung eine identische Unterstruktur befindet (siehe Abbildung 3.3). Mathematisch wird ein dreidimensionales Kristallgitter vollständig durch die Gittervektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ beschrieben. Eine Gittertranslation um den Vektor

$$\vec{T}_n = n_1 \cdot \vec{a}_1 + n_2 \cdot \vec{a}_2 + n_3 \cdot \vec{a}_3 \quad \{n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}\} \quad (3.1)$$

bildet das Gitter auf sich selbst ab. Die Gittervektoren des Kristallgitters spannen zudem die Einheits- bzw. Elementarzelle auf. Ist diese die kleinste Zelle, aus welcher der Kristall aufgebaut werden kann, werden die Einheitszelle, die Gittervektoren sowie das Kristallgitter als primitiv bezeichnet. Das Volumen der Einheitszelle entspricht dem Spatprodukt der Gittervektoren

$$V_{EZ} = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|. \quad (3.2)$$

Die Position des i -ten Atoms wird durch den Vektor \vec{r}_i relativ zu einem Gitterpunkt bzw. innerhalb einer Elementarzelle definiert. Die Gesamtheit aller Atome innerhalb der Einheitszelle wird Basis genannt.

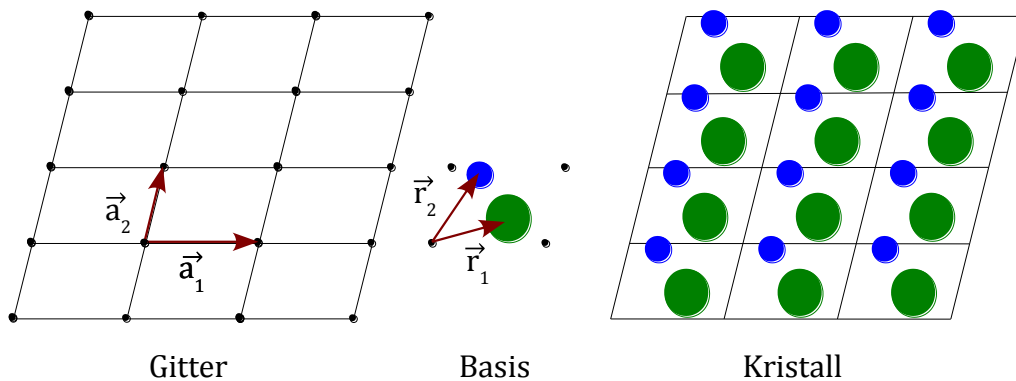


Abbildung 3.3: *Aufbau eines zweidimensionalen Kristalls aus einem Gitter sowie einer Basis. Die Vektoren \vec{a}_i spannen die Elementarzelle auf. Die Vektoren \vec{r}_i definieren die Positionen der Atome innerhalb der Elementarzelle.*

Aufgrund der Translationssymmetrie hängen die lokalen physikalischen Eigenschaften P (Ladungsdichte, Dichte des magnetischen Moments) innerhalb eines Kristallgitters nur vom Ortsvektor \vec{r} , dessen Bezugspunkt jeweils ein Gitterpunkt des Kristallgitters ist, ab und sind invariant gegenüber einer Gittertranslation \vec{T}_n [Kit06]

$$P(\vec{r} + \vec{T}_n) = P(\vec{r}). \quad (3.3)$$

Kristallgitter lassen sich anhand von Symmetrieeoperationen in 7 Kristallsysteme mit insgesamt 14 Bravais-Gitter einteilen [Kit06]. Weiterhin wird in der Kristallographie zwischen insgesamt 32 Kristallklassen bzw. Punktgruppen und schließlich 230 unterschiedlichen Raumgruppen unterschieden [CSI13]. Zur eindeutigen Beschreibung eines Kristallgitters werden statt der Gittervektoren \vec{a}_i üblicherweise die Gitterkonstanten (a, b, c) und (α, β, γ) sowie die Raumgruppe angegeben (siehe auch Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: *Zusammenhang zwischen den Gittervektoren und den in der Kristallographie gebräuchlichen Gitterkonstanten.*

$a = \vec{a}_1 $	$\alpha = \sphericalangle(\vec{a}_2, \vec{a}_3)$
$b = \vec{a}_2 $	$\beta = \sphericalangle(\vec{a}_3, \vec{a}_1)$
$c = \vec{a}_3 $	$\gamma = \sphericalangle(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$

In Abbildung 3.4 ist jeweils die Elementarzelle eines kubischen sowie eines hexagonalen Kristallgitters skizziert. Die Besonderheiten der Gitterparameter dieser Kristallgitter sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

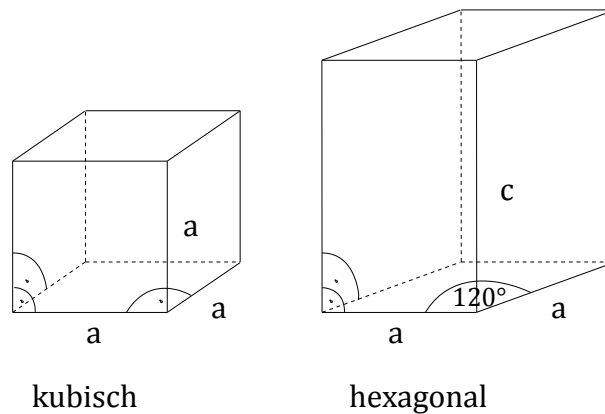


Abbildung 3.4: Skizze der Elementarzellen eines kubischen sowie eines hexagonalen Gitters.

Tabelle 3.2: Bedingungen und Zusammenhänge der Gitterkonstanten eines kubischen und eines hexagonalen Gitters.

kubisch	hexagonal
$a = b = c$	$a = b \neq c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$

3.1.3 Kristallgitter im reziproken Raum

Die Periodizität der physikalischen Eigenschaften $P(\vec{r})$ innerhalb eines Kristallgitters erlaubt eine Beschreibung selbiger im reziproken Raum. Der reziproke Raum bzw. das reziproke Gitter wird durch die Menge aller reziproken Gittervektoren \vec{G}_{hkl} beschrieben.

$$\vec{G}_{hkl} = h \cdot \vec{b}_1 + k \cdot \vec{b}_2 + l \cdot \vec{b}_3 \quad \{h, k, l \in \mathbb{Z}\} \quad (3.4)$$

Analog zum Realraum spannen die Gittervektoren \vec{b}_i die Einheitszelle des reziproken Kristallgitters auf. In Abbildung 3.5 ist ein kubisch-raumzentriertes Gitter, bcc (body centered cubic), welches durch die Transformation in den reziproken Raum in ein kubisch-flächenzentriertes Gitter, fcc (cubic face centered), überführt wird, dargestellt.

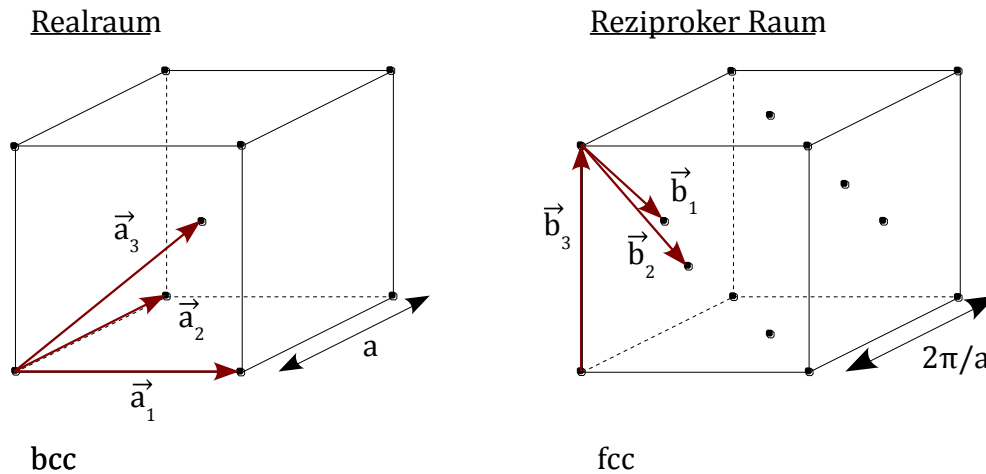


Abbildung 3.5: Ein im Realraum kubisch-raumzentriertes Gitter entspricht im reziproken Raum einem kubisch-flächenzentrierten Gitter. Die Würfelkantenlänge im reziproken Raum verhält sich invers gegenüber derjenigen im Realraum.

Die physikalischen Eigenschaften $P(\vec{r})$ des Kristallgitters im Realraum können mit Hilfe einer Fourier Transformation durch

$$P(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} P_{\vec{G}} \cdot e^{i \cdot \vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (3.5)$$

$$P_{\vec{G}} = \frac{1}{V_{EZ}} \int_{V_{EZ}} P(\vec{r}) \cdot e^{-i \cdot \vec{G} \cdot \vec{r}} dV \quad (3.6)$$

beschrieben werden [Kit06]. Mit (3.3) folgt, dass das Skalarprodukt eines beliebigen reziproken Gittervektors \vec{G}_{hkl} mit einem beliebigen Translationsvektor \vec{T}_n stets ein ganzzahliges Vielfaches von 2π ergeben muss [Als01]. Mit der Definition der reziproken Vektoren \vec{b}_i

$$\vec{b}_i = \frac{2\pi}{V_{EZ}} (\vec{a}_j \times \vec{a}_k) \quad \begin{cases} i = 1,2,3 \\ j = 2,3,1 \\ k = 3,1,2 \end{cases} \quad (3.7)$$

in Abhängigkeit der Gittervektoren \vec{a}_i lässt sich diese Bedingung erfüllen [Kit06], [Als01].

$$\vec{T}_n \cdot \vec{G}_{hkl} = 2\pi (n_1 \cdot h + n_2 \cdot k + n_3 \cdot l) \quad (3.8)$$

3.1.4 Gitterpunktebenen und Millersche Indizes

Innerhalb eines Kristallgitters wird die Schar paralleler Gitterpunktebenen durch die stets ganzzahligen Millerschen Indizes hkl definiert. Diejenige Gitterpunktebene, welche dem Ursprung am nächsten ist, diesen aber nicht enthält, wird durch die Punkte $\frac{1}{h}\vec{a}_1, \frac{1}{k}\vec{a}_2, \frac{1}{l}\vec{a}_3$ aufgespannt, siehe Abbildung 3.6 [Als01].

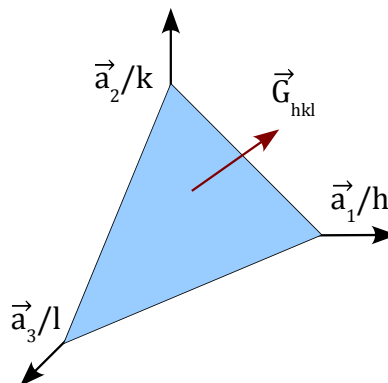


Abbildung 3.6: Konstruktion einer Gitterpunktebene im Realraum anhand der Gittervektoren \vec{a}_i sowie den Millerschen Indizes h, k, l . Senkrecht zu dieser Ebene steht der, durch die Millerschen Indizes definierte, reziproke Gittervektor \vec{G}_{hkl} .

Verläuft die Gitterpunktebene parallel zu einer Achse des, durch die Gittervektoren \vec{a}_i aufgespannten, Koordinatensystems, so beträgt der entsprechende Millersche Indize null. Der Abstand d_{hkl} zwischen benachbarten parallelen Ebenen hängt von den Gittervektoren und den Millerschen Indizes ab. Für ein kubisches sowie ein hexagonales Gitter betragen die Abstände [CSI13]

$$d_{(kub)}^{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.9)$$

$$d_{(hex)}^{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \frac{(h^2 + k^2 + h \cdot k)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}}. \quad (3.10)$$

Ein reziproker Gittervektor \vec{G}_{hkl} steht immer senkrecht auf der, durch die identischen Millerschen Indizes definierten, Schar paralleler Gitterpunktebenen im Realraum, siehe Abbildung 3.6.

Der Betrag eines reziproken Gittervektors $|\vec{G}_{hkl}|$ entspricht dem mit 2π multiplizierten inversen Abstand benachbarter paralleler Gitterebenen im Realraum [Als01]

$$|\vec{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}. \quad (3.11)$$

3.2 Röntgendiffraktion

Die Methode der Röntgendiffraktion, XRD (X-Ray Diffraction), basiert auf der Beugung von Röntgenstrahlung an einem Kristallgitter. Analog zur Beugung von sichtbarem Licht treten Beugungseffekte auf, falls die Wellenlänge der einfallenden Strahlung der Größenordnung der Gitterpunkt- bzw. Gitterlinienabstände des Beugungsgitters entspricht. Aus diesem Grund eignet sich Röntgenstrahlung im Wellenlängenbereich von $\lambda = 0.1\text{\AA} - 2\text{\AA}$ um die atomare Struktur von kristallinen Materialien zu untersuchen.

Die physikalische Grundlage der Röntgendiffraktion bildet die Photon-Elektron Wechselwirkung zwischen der Röntgenstrahlung und den Atomen. Zur Herleitung des Streuquerschnitts eines Kristalls betrachtet man daher zunächst den Streuprozess einer einfallenden Welle an einem einzelnen Elektron. Durch die Summation über alle Elektronen eines Atoms und schließlich über alle Atome eines kristallinen Bereiches lässt sich die Intensität der gebeugten Strahlung in Abhängigkeit des Streuwinkels bzw. des Streuvektors berechnen [Als01].

Zur physikalischen Beschreibung der Röntgendiffraktion werden zwei Annahmen bzw. Näherungen gemacht. Die kinematische Näherung besagt, dass ein einfallendes Photon nur einen Streuprozess vollzieht. Es wird keine Mehrfachstreuung betrachtet. Die zweite Annahme besagt, dass nur elastische Streuprozesse vorliegen. Die Wellenlänge der gestreuten Röntgenstrahlung entspricht also derjenigen der einfallenden Strahlung.

Ein einzelner Streuprozess wird, wie in Abbildung 3.7 dargestellt, durch den Streuvektor bzw. Wellenvektorübertrag \vec{q} , welcher der Differenz zwischen dem Wellenvektor der einfallenden Welle \vec{k}_i und der gestreuten Welle \vec{k}_f entspricht, charakterisiert

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f. \quad (3.12)$$

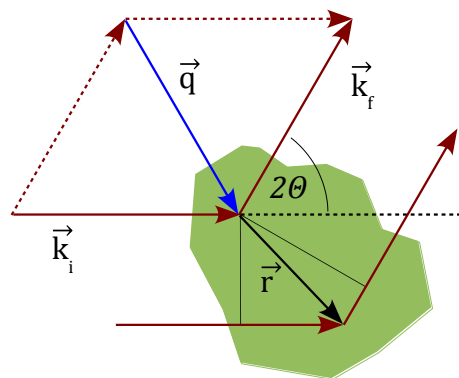


Abbildung 3.7: Darstellung eines elastischen Streuprozesses. Der Streuvektor \vec{q} entspricht der Differenz zwischen der einfallenden Welle \vec{k}_i und der gestreuten Welle \vec{k}_f . Für einen elastischen Streuprozess gilt: $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = 2\pi/\lambda$. Der Phasenfaktor $e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$ beschreibt das Phasenverhältnis zweier, um den Vektor \vec{r} voneinander entfernter, einzelner Streuprozesse innerhalb der Probe. Der Winkel $2\theta = \sphericalangle(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$ wird als Streuwinkel bezeichnet.

3.2.1 Streuquerschnitt

Zur quantitativen Auswertung eines Röntgendiffraktionsexperimentes wird der differentielle Streuquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ benutzt. Der Streuquerschnitt ist definiert als das Verhältnis der Anzahl der in einen Raumwinkel $\Delta\Omega$ gestreuten Photonen zu der Anzahl aller einfallenden Photonen normiert auf den betrachteten Raumwinkel $\Delta\Omega$ [Als01]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{(\text{Anzahl der in } \Delta\Omega \text{ gestreuten Photonen})}{(\text{Anzahl der einfallenden Photonen}) \cdot (\Delta\Omega)}. \quad (3.13)$$

Der allgemeine Streuquerschnitt wird durch das Produkt mehrerer, meist winkelabhängiger, Faktoren gebildet [LKS13]

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{allg}} = K \cdot P \cdot L \cdot A \cdot T \cdot |F|^2. \quad (3.14)$$

Im Einzelnen sind dies Konstanten K , der Polarisationsfaktor P , der Lorentz-Faktor L , der Absorptionsfaktor A , der Temperaturfaktor T , welcher auch als Debye-Waller-Faktor bezeichnet wird, sowie das Betragsquadrat des Strukturfaktors der Einheitszelle $|F|^2$. Bevor in den folgenden Abschnitten alle Faktoren separat diskutiert werden, sollen zunächst die Streuquerschnitte eines Einkristalls sowie eines pulverförmigen Polykristalls angegeben werden.

3.2.1.1 Streuquerschnitt Einkristall

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{Einkristall}} = r_0^2 \cdot P \cdot |F_{EZ}(\vec{q})|^2 \cdot \frac{N}{V_{EZ}} \cdot \lambda^3 \cdot \frac{1}{\sin(2\theta)} \cdot e^{-2M} \quad (3.15)$$

Hierbei sind r_0 die Thomson Streulänge bzw. der klassische Elektronenradius, P der Polarisationsfaktor, $F_{EZ}(\vec{q})$ der Strukturfaktor der Einheitszelle, \vec{q} der Streuvektor, N Die Anzahl der Elementarzellen, V_{EZ} das Volumen der Elementarzelle, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, $\frac{1}{\sin(2\theta)}$ der Lorentz-Faktor, 2θ der Streuwinkel und schließlich e^{-2M} der temperatur- und winkelabhängige Debye-Waller-Faktor.

3.2.1.2 Streuquerschnitt Polykristall

Ein Röntgenstrahl, der auf einen polykristallinen Festkörper trifft, kann nicht einheitlich gegenüber den unterschiedlich orientierten Kristalliten des Polykristalles ausgerichtet sein. Aus diesem Grund kann die Beugungsbedingung eines beliebigen Streuprozesses \vec{q}_{hkl} , welcher durch die Millerschen Indizes hkl definiert wird, zu jedem Zeitpunkt von einigen Kristalliten erfüllt werden. Im Gegensatz zur Streuung an einem Einkristall, bei welcher nur ein Streuprozess beobachtet wird, besteht das Streubild eines Polykristalles aus der Überlagerung vieler, an unterschiedlichen Kristalliten und unter unterschiedlichen Streuwinkeln, gestreuter Röntgenstrahlen. Aus der Tatsache, dass der Detektor statt eines einzelnen Reflexes die Summe vieler Reflexe misst, resultiert eine Anpassung des Lorentz-Faktors. Der streuwinkelabhängigen Lorentz-Faktor einer polykristallinen Struktur beträgt $\frac{1}{2 \cdot \sin \Theta \cdot \sin 2\Theta}$ und unterscheidet sich von demjenigen eines Einkristalles (vergleiche Abschnitt 0).

Die Symmetrien der vorhandenen kristallinen Strukturen bedingen zudem die Einführung des Flächenhäufigkeitsfaktors m_{hkl} . Dieser gibt die Anzahl der Gitterpunktebenen an, welche den gleichen Abstand d_{hkl} zur nächstliegenden parallelen Gitterebene und zudem den gleichen Strukturfaktor besitzen [Was11]. Diese Gitterpunktebenen besitzen lediglich eine unterschiedliche räumliche Orientierung, so dass sie in einem Röntgendiffraktionsexperiment nicht unterscheidbar sind. In einem kubischen Gitter ist sowohl das Vorzeichen der Millerschen Indizes als auch die Reihenfolge der Indizes hkl vertauschbar. So beträgt der Flächenhäufigkeitsfaktor eines kubischen Gitters der (2,1,0) Ebene 48, derjenige der (4,0,0) Ebene hingegen nur 6.

Der Streuquerschnitt eines einphasigen pulverförmigen Polykristalls beträgt

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{Polykr.}} = r_0^2 \cdot P \cdot |F_{EZ}(\vec{q})|^2 \cdot m_{hkl} \cdot \frac{N}{V_{EZ}} \cdot \lambda^3 \cdot \frac{1}{2 \cdot \sin \Theta \cdot \sin 2\Theta} \cdot e^{-2M}. \quad (3.16)$$

3.2.2 Polarisationsfaktor

Die elastische Streuung von Röntgenstrahlung an einem einzelnen Elektron, welche auch Thomson Streuung genannt wird, kann klassisch dadurch beschrieben werden, dass das elektrische Feld der einfallenden Welle die Elektronen

beschleunigt. Die Elektronen, welche parallel zur Ausrichtung des einfallenden elektrischen Feldes oszillieren, fungieren als Dipol-Antennen und strahlen nunmehr selber Kugelwellen ab. Das Verhältnis zwischen den elektrischen Feldstärken der abgestrahlten Kugelwelle E_f sowie der einfallenden Röntgenstrahlung E_i beträgt [Als01]

$$\frac{E_f(t, \vec{R})}{E_i} = -\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{|\vec{R}|} P. \quad (3.17)$$

Der Vorfaktor $\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} = r_0$ wird als Thomson Streulänge bezeichnet, P ist der im Folgenden diskutierte Polarisationsfaktor und \vec{R} der Vektor vom Ausgangspunkt der Kugelwelle zum Beobachtungspunkt.

Analog zum Hertz'schen Dipol ist die Amplitude des elektrischen Feldes der Kugelwelle senkrecht zur Dipolachse maximal, parallel zu dieser null. Die an einem beliebigen Beobachtungspunkt X messbare Amplitude ist um den Faktor $\cos(\Psi_i)$ kleiner als die maximale Amplitude. Hierbei entspricht Ψ_i dem Winkel innerhalb der Polarisationssebene zwischen der einfallenden Welle sowie der Verbindung vom Streuzentrum zum Beobachtungspunkt X . Die Polarisationssebene wird in dieser Definition durch einen Vektor des elektrischen Feldes der einfallenden Röntgenstrahlung sowie dem dazugehörigen Wellenvektor aufgespannt.

Der Polarisationsfaktor berücksichtigt die ortsabhängige Abnahme der Intensität aufgrund der Polarisation der einfallenden Röntgenstrahlung. Die Synchrotronstrahlung, welche durch die Verwendung eines Wigglers oder Undulators erzeugt wird, ist horizontal polarisiert. Definiert man, wie in Abbildung 3.8 dargestellt, die Ausbreitungsrichtung der einfallenden Röntgenstrahlung entlang der x-Achse sowie die Ausrichtung des elektrischen Feldes entlang der y-Achse, so entspricht die Polarisationssebene der xy-Ebene. $\Psi_i = \sphericalangle(\vec{k}_{f,xy}, \vec{x})$ entspricht dem Winkel zwischen der x-Achse sowie der Projektion des Wellenvektors \vec{k}_f in die xy-Ebene. Da die Intensität einer elektromagnetischen Welle proportional zum Quadrat der des elektrischen Feldes ist, weist der Polarisationsfaktor ebenfalls eine quadratische Abhängigkeit auf. Es folgt

$$P = \cos^2 \Psi_i. \quad (3.18)$$

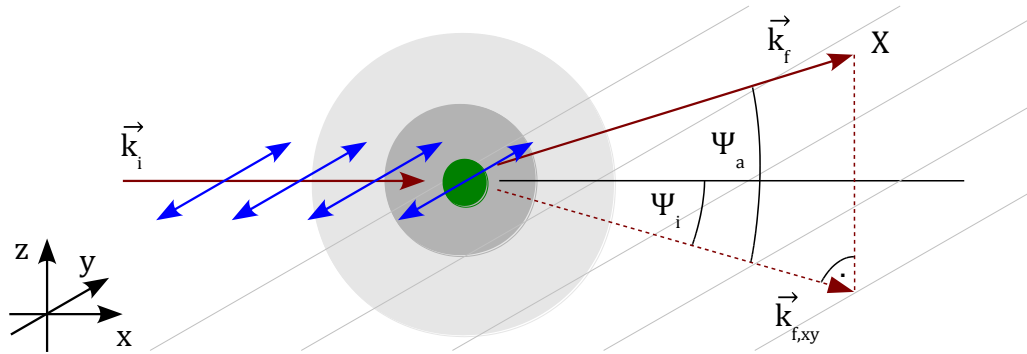


Abbildung 3.8: Eine sich entlang der x -Achse ausbreitende und entlang der y -Achse elektrisch polarisierte Welle regt ein Elektron zur Oszillation an. An einem Beobachtungsort X ist die Amplitude des elektrischen Feldes der dadurch ausgesandten Kugelwelle proportional zu $\cos(\Psi_i)$. Ψ_i ist der Winkel zwischen der x -Achse sowie des in die Polarisations- bzw. xy -Ebene projizierten Wellenvektors \vec{k}_f .

3.2.3 Strukturfaktor

Der Strukturfaktor $F_K(\vec{q})$ eines Kristalls bzw. eines kristallinen Bereiches eines Polykristalls enthält die Strukturinformationen des Kristallgitters sowie der Einheitszelle und bildet die Grundlage des Wirkungsquerschnitts für die Streuung von Röntgenstrahlung an eben dieser kristallinen Struktur. Zur Bestimmung des vom Streuvektor \vec{q} abhängigen Strukturfaktors muss die Streuung der einfallenden Welle an allen Atomen des Kristalls berücksichtigt werden. Dies wird durch die Summe über die Atomformfaktoren $f_j(\vec{q})$, multipliziert mit einem Phasenfaktor $e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_{j,n}}$, aller Atome des Kristalls realisiert [Als01]

$$F_K(\vec{q}) = \sum_{\vec{r}_{j,n}} f_j(\vec{q}) \cdot e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_{j,n}}, \quad (3.19)$$

$$\vec{r}_{j,n} = \vec{r}_j + \vec{T}_n. \quad (3.20)$$

Hierbei entspricht \vec{r}_j der Position des Atoms j innerhalb der Einheitszelle und \vec{T}_n der Positionen der n -ten Einheitszelle. Der Phasenfaktor gibt das Phasenverhältnis der am Ort $\vec{r}_{j,n}$ gestreuten Strahlung in Abhängigkeit des betrachteten Streuvektors \vec{q} an (vergleiche Abbildung 3.7).

Durch Einsetzen von (3.20) in (3.19) kann der Strukturfaktor des Kristalls in ein Produkt aus dem Strukturfaktor der Einheitszelle $F_{EZ}(\vec{q}) = \sum_{\vec{r}_j} f_j(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j}$ sowie der Gittersumme $S_N(\vec{q}) = \sum_{\vec{T}_n} e^{i\vec{q}\cdot\vec{T}_n}$ umgeformt werden

$$F_K(\vec{q}) = \sum_{\vec{r}_j} f_j(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} \cdot \sum_{\vec{T}_n} e^{i\vec{q}\cdot\vec{T}_n} \quad (3.21)$$

$$= F_{EZ}(\vec{q}) \cdot S_N(\vec{q}). \quad (3.22)$$

3.2.3.1 Atomformfaktor

Der Atomformfaktor ist proportional zur Streuamplitude von Röntgenstrahlung an einem einzelnen Atom und lässt sich durch eine Integration über die Ladungsdichte $\rho(\vec{r})$ eines Atoms, multipliziert mit dem orts- sowie streuvektorabhängigen Phasenfaktor $e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$, bestimmen [Als01]

$$f(\vec{q}) = \int \rho(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} dV \quad (3.23)$$

$$= \begin{cases} Z & ; \vec{q} = 0 \\ 0 & ; \vec{q} = \infty \end{cases} \quad (3.24)$$

Z entspricht der Anzahl der Elektronen im Atom.

3.2.3.2 Gittersumme

Das Betragsquadrat der Gittersumme geht in den Wirkungsquerschnitt ein und lässt sich nach [Als01] zu

$$|S_N(\vec{q})|^2 \rightarrow V_{EZ}^* \cdot N \cdot \delta(\vec{q} - \vec{G}) \quad (3.25)$$

umformen. N entspricht der Anzahl der Einheitszellen des Kristalls, V_{EZ}^* dem Volumen der reziproken Einheitszelle. Aus der Delta-Funktion $\delta(\vec{q} - \vec{G})$ lassen sich die Beugungsbedingung sowie der Lorentz-Faktor herleiten.

3.2.4 Beugungsbedingung

Die Delta-Funktion $\delta(\vec{q} - \vec{G})$, welche als Bestandteil des Betragsquadrats der Gittersumme im Streuquerschnitt enthalten ist, sagt aus, dass der Streuquerschnitt maximal wird falls der Streuvektor \vec{q} einem Vektor \vec{G}_{hkl} des reziproken Gitters entspricht

$$\vec{q} = \vec{G}_{hkl}. \quad (3.26)$$

Diese im reziproken Raum hergeleitete und definierte Bedingung wird als Laue-Bedingung bezeichnet.

Anhand der Ewald-Konstruktion lassen sich geometrisch für einen bestimmten Wellenvektor \vec{k}_i alle Streuvektoren \vec{q} ermitteln, welche die Laue-Bedingung erfüllen [All03]. Abbildung 3.9 veranschaulicht die Ewald-Konstruktion.

Im Realraum wird die Streuung einer Röntgenwellen üblicherweise durch die Reflexionen der einfallenden Welle an parallelen Gitterpunktebenen des Kristalls beschrieben. Damit die Intensität der gestreuten Welle maximal ist, müssen die an parallelen Ebenen reflektierten Teilwellen konstruktiv miteinander interferieren. Dies bedingt, dass die Gangunterschiede der Teilwellen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ betragen.

Diese Bedingung, welche durch Gleichung (3.27) mathematisch definiert ist, wird Bragg-Bedingung genannt und ist in Abbildung 3.10 dargestellt. d_{hkl} entspricht dem Abstand zweier benachbarter paralleler Gitterpunktebenen (vergleiche Abschnitt 3.1.4), θ dem halben Streuwinkel und λ der Wellenlänge

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda. \quad (3.27)$$

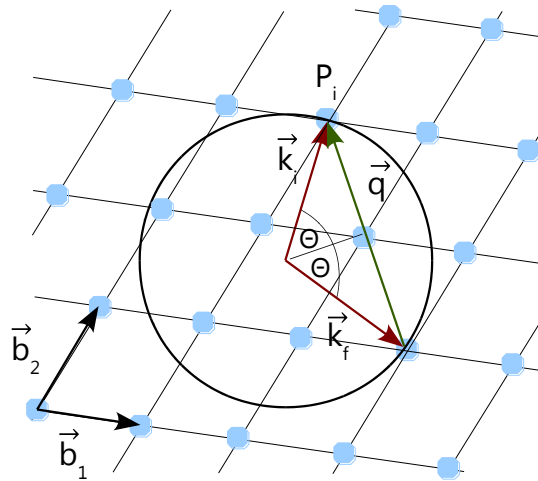


Abbildung 3.9: Ewald-Konstruktion in zwei Dimensionen. Endet der Wellenvektor \vec{k}_i einer einfallenden Welle auf einem Gitterpunkt P_i des reziproken Gitters, so enden alle Wellenvektoren \vec{k}_f einer elastisch gestreuten Welle auf einem Punkt des Kreises mit dem Radius $|\vec{k}_i|$. Der Mittelpunkt des Kreises entspricht dem Ursprung von \vec{k}_i . Ausgehend von jedem Gitterpunkt kann ein Streuvektor \vec{q} mit dem Endpunkt P_i definiert werden, welcher die Laue-Bedingung erfüllt.

Beide Beugungsbedingungen, sowohl die Laue- als auch die Bragg-Bedingung, sind äquivalent. Ausgehend von der Laue-Bedingung kann die Bragg-Bedingung über einfache geometrische Überlegungen hergeleitet werden.

Wie in Abbildung 3.9 zu erkennen ist, bilden die Wellenvektoren \vec{k}_i und \vec{k}_f mit dem Streuvektor \vec{q} ein gleichschenkliges Dreieck. Die winkelhalbierende des Streuwinkels $2\theta = \sphericalangle(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$ halbiert daher auch den Streuvektor \vec{q} . Aus den daraus folgenden Teildreiecken lässt sich die Beziehung $|\vec{k}| \cdot \sin \theta = \frac{1}{2} |\vec{q}|$ ableiten. Durch Einsetzen von $|\vec{q}| = |\vec{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$ und $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ lässt sich die Bragg-Bedingung aufstellen.

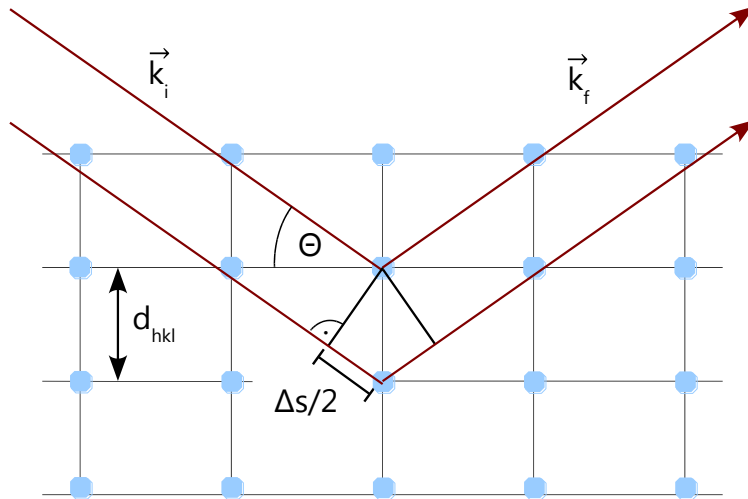


Abbildung 3.10: Veranschaulichung der Bragg-Bedingung. Der Gangunterschied Δs zweier an parallelen Gitterpunktebenen reflektierten Teilwellen beträgt $\Delta s = 2 d_{hkl} \sin \Theta$. Die gestreute Welle \vec{k}_f besitzt maximale Intensität wenn sich die Teilwellen konstruktiv überlagern. Daraus folgt die Bragg-Bedingung: $\Delta s = n \cdot \lambda$.

3.2.5 Lorentz-Faktor

3.2.5.1 Einkristall

Der Lorentz-Faktor wird nach [Als01] durch eine Integration der Beugungsbedingung $\delta(\vec{q} - \vec{G})$ über $d\vec{k}'$ hergeleitet. Da aus dem Integral über $d\vec{k}'$ eine Streuwinkelabhängigkeit innerhalb der Delta-Funktion folgt, wird zusätzlich eine Integration über $d\vec{\Theta}$ durchgeführt

$$\int d\vec{k}' \delta(\vec{q} - \vec{G}) = \frac{2}{|\vec{k}|} \delta(|\vec{G}|^2 - 2|\vec{k}||\vec{G}| \sin \Theta), \quad (3.28)$$

$$\int d\vec{\Theta} \int d\vec{k}' \delta(\vec{q} - \vec{G}) = \frac{1}{|\vec{k}|^3} \frac{1}{\sin 2\Theta}. \quad (3.29)$$

Als Lorentz-Faktor wird in der Regel lediglich der winkelabhängige Term bezeichnet

$$L_{\text{Einkristall}} = \frac{1}{\sin 2\theta}. \quad (3.30)$$

Der konstante Vorfaktor $\frac{1}{|\vec{k}|^3} = \frac{\lambda^3}{(2\pi)^3}$ kann zusammen mit dem Volumen der reziproken Einheitszelle $V_{EZ}^* = \frac{(2\pi)^3}{V_{EZ}}$, welche der Gittersumme entstammt, zu dem im Streuquerschnitt gebräuchlichen Term $\frac{\lambda^3}{V_{EZ}}$ zusammengefasst werden.

3.2.5.2 Polykristall

Bei der Betrachtung einer pulverförmigen polykristallinen Struktur muss beachtet werden, dass der Detektor nicht nur einen einzelnen, sondern viele, an unterschiedlichen Kristalliten gestreute, Reflexe detektiert. Wie in Abbildung 3.11 abgebildet ist, bilden die reziproken Gittervektoren \vec{G}_{hkl} eines Reflexes hkl einer polykristallinen Struktur eine Kugel. Legt man den Ursprung des Wellenvektors der einfallenden Welle \vec{k}_i auf den Mittelpunkt der Kugel, so lässt sich unter der Bedingung $\sphericalangle(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = 2\theta$ ein Kegel aus Wellenvektoren \vec{k}_f konstruieren. Die Schnittmenge dieses Debye-Scherrer-Kegels mit der Kugeloberfläche entspricht der Menge an Streuvektoren $\vec{q} = \vec{G}_{hkl}$, welche die Beugungsbedingung erfüllen. Sie bildet auf der Kugeloberfläche einen Kreis mit dem Radius $r = |\vec{k}| \sin 2\theta = \vec{G}_{hkl} \cos \theta$.

Die Gesamtmenge aller möglichen Reflexe wird geometrisch durch den Kreisumfang u repräsentiert. Ein Detektor bzw. ein Detektorpixel mit einer Winkelakzeptanz von δ sieht von dieser Gesamtmenge jedoch lediglich den Bruchteil

$$\frac{\Delta u}{u} = \frac{|\vec{k}| \cdot \sin \delta}{2\pi \cdot |\vec{k}| \cdot \sin 2\theta} \propto \frac{1}{\sin 2\theta}. \quad (3.31)$$

Die soeben hergeleitete Streuwinkelabhängigkeit liefert einen weiteren Beitrag zum Lorentz-Faktor. Für die gestreute Intensität einer pulverförmigen polykristallinen Struktur gilt, dass diese neben m_{hkl} auch proportional zu $\cos \theta$ ist [Als01].

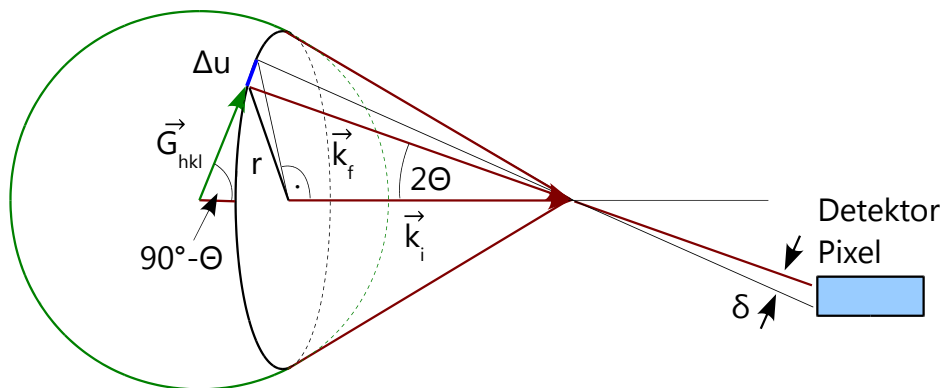


Abbildung 3.11: Die in einem pulverförmigen Polykristall zufällig orientierten Gittervektoren \vec{G}_{hkl} bilden eine Kugel deren Mittelpunkt der Ursprung des Wellenvektors \vec{k}_i ist. Der sogenannte Debye-Scherrer-Kegel wird durch alle Wellenvektoren \vec{k}_f aufgespannt, welche die Beugungsbedingung erfüllen. Der Schnittpunkt dieses Kegels mit der Kugel bildet einen Kreis mit dem Radius $r = |\vec{k}| \sin 2\Theta = \vec{G}_{hkl} \cos \Theta$. Sein Kreisumfang ist proportional zur Menge der Streuvektoren $\vec{q} = \vec{G}_{hkl}$, welche die Laue-Bedingung erfüllen. Ein Detektorpixel mit der Winkelakzeptanz δ detektiert lediglich den Bruchteil $\frac{\Delta u}{u}$ der insgesamt gestreuten Röntgenstrahlung.

Der Lorentz-Faktor eines Polykristalls lässt sich nun aus (3.30), (3.31) sowie $\cos \Theta$ zusammensetzen [Als01], [He09]

$$L_{\text{Polykristall}} = \frac{\cos \Theta}{\sin^2 2\Theta} \quad (3.32)$$

$$= \frac{1}{2 \cdot \sin \Theta \cdot \sin 2\Theta} \quad (3.33)$$

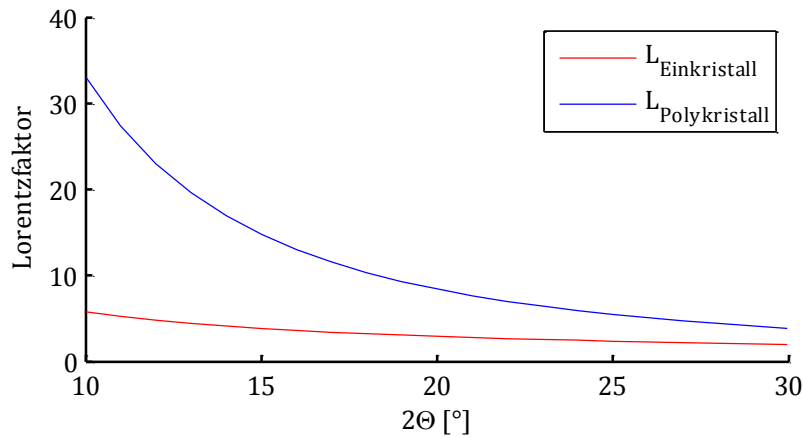


Abbildung 3.12: Simulation des Lorentz-Faktors eines Ein- sowie eines Polykristalls. Man erkennt, dass die Winkelabhängigkeit für eine polykristalline Struktur deutlich stärker ausgeprägt ist.

3.2.6 Debye-Waller-Faktor

Der Debye-Waller-Faktor berücksichtigt die Abnahme der gestreuten Intensität aufgrund thermischer Gitterschwingungen. Neben der Temperatur hängt dieser auch von dem Streuwinkel Θ sowie der Wellenlänge λ ab. Der Debye-Waller- bzw. temperaturabhängige Streuquerschnittskorrekturfaktor ist gegeben durch [Als01] [He09]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(T) = e^{-2M_T}, \quad (3.34)$$

$$M_T = B_T \left(\frac{\sin \Theta}{\lambda} \right)^2. \quad (3.35)$$

Der Faktor B_T hängt proportional vom mittleren Auslenkungsquadrat $\langle u^2 \rangle$ der Atome ab [He09] und kann mit Hilfe der Debye-Temperatur Θ_T , der Proben-Temperatur T , der Boltzmann-Konstanten k_B , der atomaren Massenzahl A sowie dem Planck'schen Wirkungsquantum h bestimmt werden

$$B_T = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle, \quad (3.36)$$

$$B_T = \frac{6 h^2}{m_A k_B \Theta} \left(\frac{\phi(\Theta/T)}{\Theta/T} + \frac{1}{4} \right), \quad (3.37)$$

$$\phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{\xi}{e^\xi - 1} d\xi. \quad (3.38)$$

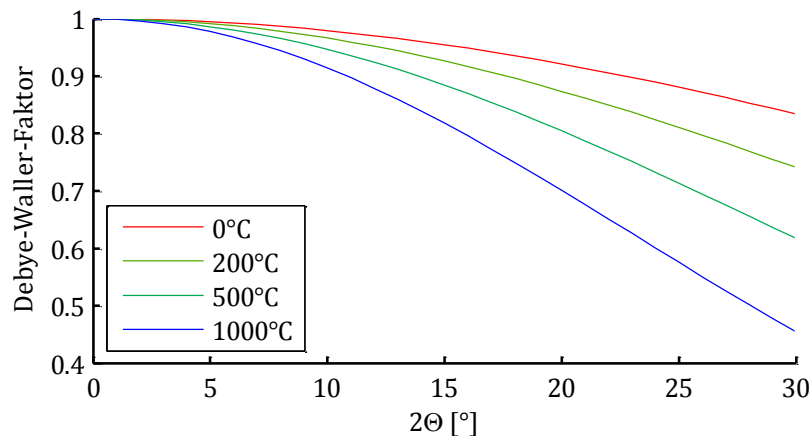


Abbildung 3.13: Debye-Waller-Faktoren für reines Eisen bei vier unterschiedlichen Temperaturen. Es ist zu erkennen, dass der Einfluss des Debye-Waller-Faktors sowohl mit steigender Temperatur als auch mit steigendem Streuwinkel stark abnimmt.

3.2.7 Absorption

Aufgrund von Absorptionsprozessen nimmt die Intensität der Röntgenstrahlung innerhalb eines Mediums ab. Nachdem ein Röntgenstrahl der ursprünglichen Intensität I_i eine Wegstrecke s innerhalb eines Mediums mit dem linearen Absorptionskoeffizienten μ zurückgelegt hat, beträgt die Intensität I_f [All03] [Als01]

$$I_f = I_i \cdot e^{-\mu s}. \quad (3.39)$$

Nach Gleichung (3.40) lässt sich der Absorptionskoeffizient aus der Massendichte ρ , der atomaren Massenzahl A , der Avogadro-Konstanten N_A sowie dem, von der

Photonenenergie abhängigen, Absorptionsstreuquerschnitts σ_a berechnen [Als01]. Der Kehrwert des Absorptionskoeffizienten wird als Abschwächungskoeffizient oder Eindringtiefe bezeichnet und entspricht der Wegstrecke, nach welcher die Intensität auf den Bruchteil $1/e$ abgefallen ist.

$$\mu = \frac{\rho_m \cdot N_A}{A}. \quad (3.40)$$

Da die Intensitätsabnahme von der Wegstrecke abhängt, ist es nicht möglich einen allgemeingültigen Absorptionsfaktor als Beitrag innerhalb des Streuquerschnitts anzugeben. Vielmehr muss die Absorption für die jeweilige Probengeometrie explizit berechnet werden. Hierbei ist zu beachten, dass die Wegstrecke eines innerhalb der Probe gestreuten Röntgenstrahls aus zwei Teilstrecken besteht. Mit s_1 wird im Folgenden der Weg der einfallenden Strahlung bis zu dem Streuzentrum bezeichnet, mit s_2 die Wegstrecke des gestreuten Röntgenstrahls ausgehend vom Streuzentrum bis zum Austritt aus der Probe. Die Wegstrecken hängen, wie für einen zweidimensionalen Fall in Abbildung 3.14 dargestellt ist, wiederum von dem Ort des Streuprozesses sowie dem Streuwinkel ab.

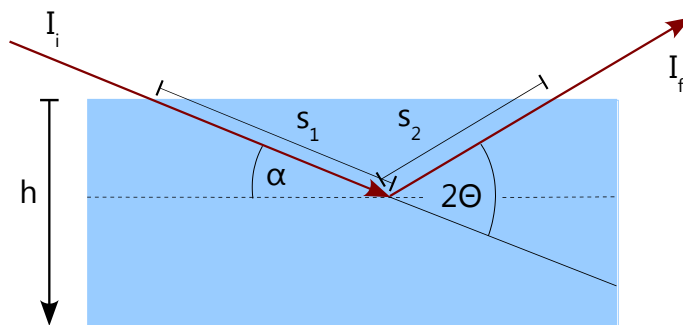


Abbildung 3.14: *Zweidimensionaler Verlauf der Wegstrecken s_1 und s_2 . Die Röntgenstrahlung tritt unter dem Einfallswinkel α in die Probe ein und wird in einer Probentiefe h gestreut. Der Streuwinkel beträgt 2Θ . Es gilt: $s_1 = \frac{h}{\sin(\Theta)}$ sowie $s_2 = \frac{h}{\sin(2\Theta - \alpha)}$.*

Das Verhältnis der in einer maximalen Probentiefe h gestreuten Strahlung I_h zu der in einer unendlich dicken Probe insgesamt gestreuten Strahlung I_∞ berechnet sich durch die Integration über die von der Probentiefe abhängende Wegstrecke $s(h)$ zu

$$\frac{I_h}{I_\infty} = \frac{\int_0^{s(h)} I_i \cdot e^{-\mu z} dz}{\int_0^\infty I_i \cdot e^{-\mu z} dz} \quad (3.41)$$

$$= 1 - e^{-\mu s(h)}. \quad (3.42)$$

Das Ergebnis einer Simulation des Verhältnisses $\frac{I_h}{I_\infty}$ für einen konstanten Einfallswinkel und vier Streuwinkel ist in Abhängigkeit der Probentiefe h in Abbildung 3.15 dargestellt. Die Wegstrecke $s(h)$ sowie der inverse Absorptionskoeffizient μ betragen: $s(h) = \frac{h}{\sin(\alpha)} + \frac{h}{\sin(2\theta - \alpha)}$ bzw. $\mu^{-1} = 120 \mu\text{m}$. Nach [Was11] kann eine Probe der Dicke h in Näherung als unendlich dick angenommen werden, falls $\frac{I_h}{I_\infty} \geq 0.95$ ist.

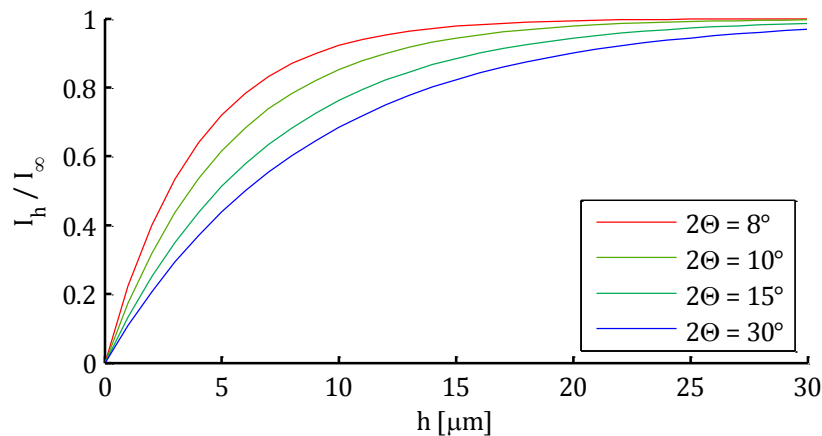


Abbildung 3.15: Simulation des Verhältnisses I_h/I_∞ nach Gleichung (3.41). Der Einfallswinkel beträgt $\alpha = 5^\circ$ und dem inversen Absorptionskoeffizient $\mu^{-1} = 120\mu\text{m}$. Dieser Wert entspricht der Eindringtiefe von Eisen bei einer Photonenergie von $E_\gamma = 27\text{keV}$.

4 Experimente

In diesem Kapitel werden in 4.1 zunächst die untersuchten Proben und anschließend in 0 der experimentelle Aufbau sowie die Durchführung der Experimente beschrieben. Die Messdaten sowie deren Auswertung wird in 4.3 vorgestellt. Eine ausführliche Zusammenstellung und Diskussion aller Ergebnisse erfolgt in Kapitel 5.

Die Untersuchung der Diamant-Metall-Grenzfläche wurde ermöglicht, in dem Diamanten aus gesinterten Diamant-Metall-Segmenten extrahiert und anschließend mittels Röntgendiffraktion hinsichtlich ihrer atomaren Struktur charakterisiert wurden. Die Experimente lassen sich in insgesamt 3 Gruppen unterteilen.

- *Einkomponentige Metallmatrizes ex situ*
In einem ersten Schritt wurden aus einkomponentigen Metallmatrizes extrahierte Diamanten ex situ charakterisiert. Hierbei wurden sowohl mechanisch aus der gesinterten Metallmatrix herausgebrochene Diamanten wie auch mittels chemischer Ätzverfahren extrahierte Diamanten untersucht. Die Messungen wurden an der Diamond Light Source (DLS) durchgeführt.
- *Einkomponentige Metallmatrizes in situ*
In einem zweiten Schritt wurden Diamanten, welche mechanisch aus Segmenten einkomponentiger Matrizes extrahiert wurden, in einem Temperaturbereich von $T=20^{\circ}\text{C}$ bis $T=600^{\circ}\text{C}$ an der Synchrotronstrahlungsquelle Petra III untersucht. Der Fokus dieses Experimentes war, die Existenz von möglicherweise thermodynamisch metastabilen (Metallkarbid-) Phasen zu überprüfen.
- *Zweikomponentige Metallmatrizes*
An der Dortmunder Elektronenspeicherring-Anlage (DELTA) wurden zweikomponentige Metallmatrix-Systeme analysiert. Neben einer

Charakterisierung von Diamanten, welche aus einer gesinterten Eisen-Kupfer-(Chrom) sowie aus einer Kobalt-(Chrom) Metallmatrix extrahiert wurden, wurde in drei Probenserien mit jeweils variierendem Chromgehalt (Fe/Co/Ni -xCr) der Einfluss von Chrom auf die Graphitisierung der Diamanten während des Sinterprozesses gezielt studiert.

Die FeCu(Cr)-Diamant Proben sind als zweikomponentig zu betrachten, da Kupfer lediglich zum besseren Verpressen des Eisenpulvers hinzugegeben wurde und aufgrund seiner sehr geringen chemischen Reaktivität keinen Einfluss auf die Bildung von Graphit oder Metallkarbiden haben sollte.

4.1 Probenherstellung

Alle Diamant-Metall-Segmente wurden mit Hilfe des Vakuumsinterverfahrens am Lehrstuhl für Werkstofftechnologie der Technischen Universität Dortmund hergestellt.

Für die Herstellung der Diamant-Metall-Segmente wurden synthetische Diamanten vom Typ SDB1055 der Firma Element Six verwendet (siehe Tabelle 4.1). Hierbei handelt es sich um monokristalline Diamanten, welche durch das HPHT (High-Pressure High-Temperature) Verfahren hergestellt wurden und Korngrößen zwischen 40-50 mesh (297-400 μm) aufweisen.

Die Partikelgrößen, im Folgenden Korngrößen genannt, der verwendeten Metallpulver sowie die Zusammensetzung der Metallpulvergemische vor dem Pressen der Grünlinge sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Ausgehend von dem Gesamtvolumen der Pulvergemische wurde den einkomponentigen Metallpulvern 5 Vol-% und den zweikomponentigen Metallpulvermischungen 10 Vol-% synthetische Diamanten hinzugegeben. Um das gleichmäßige Verpressen der Diamant-Metallpulver-Gemische zu erleichtern, wurden diesen zusätzlich 10 Vol-% des Presshilfsmittels Licowax beigemischt.

Tabelle 4.1: *Herstellerangaben zu den verwendeten Diamanten.*

Struktur	Monokristallin (MKD)
Korngröße	40/50 mesh (400/297 μm)
hergestellt durch	Hochdruck-Hochtemperatur (HPHT) Verfahren
hergestellt von	Element Six
Typbezeichnung	SDB1055

Die Herstellungsparameter aller Proben sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Das dem Sinterprozess vorhergehende Pressen eines Grünlings wurde für alle Segmente unter Pressdrücken von $P=360-440$ MPa realisiert. Anschließend wurde das Presshilfsmittel durch eine zweistündige Temperung bei $T=500^{\circ}\text{C}$ aus dem Grünling ausgetrieben. Die maximale Sintertemperatur wurde für die einphasigen Metallmatrizes an die Schmelztemperatur des jeweiligen Elementes angepasst und für 4 Stunden bei Cr bzw. 3 Stunden bei Fe, Co, Ni und Cu gehalten. Der Temperaturgradient während des Aufheizens betrug über dem gesamten Temperaturbereich $\Delta T=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Tabelle 4.2: *Korngrößen der verwendeten Metallpulver und Zusammensetzungen der Metallmatrizes.*

	Cr	Fe	Fe	Co	Ni	Cu
Korngröße [μm]	44	3-5	<75	1-3	5	<37
Zusammensetzung der Metallmatrizes [%]	<i>Einkomponentige Metallmatrizes</i>					
Cr-Dia	100	-	-	-	-	-
Fe-Dia	-	-	100	-	-	-
Co-Dia	-	-	-	100	-	-
Ni-Dia	-	-	-	-	100	-
Cu-Dia	-	-	-	-	-	100
	<i>Zweikomponentige Metallmatrizes</i>					
FeCu-Dia	-	-	70	-	-	30
FeCuCr-Dia	15	-	55	-	-	30
Co-Dia	-	-	-	100	-	-
CoCr-Dia	15	-	-	85	-	-
	<i>Zweikomponentige (Variierender Chromgehalt)</i>					
Fe-xCr-Dia	0-15	100-85	-	-	-	-
Co-xCr-Dia	0-15	-	-	100-85	-	-
Ni-xCr-Dia	0-15	-	-	-	100-85	-

Für die Herstellung aller zweikomponentigen Matrixsysteme wurden identische Sinterparameter verwendet. Dadurch konnte gewährleistet werden, dass die Ausbildung der Metall-Diamant-Grenzfläche nicht durch unterschiedliche Herstellungsbedingungen beeinflusst wurde. Die erste Aufheizphase von $T=20^{\circ}\text{C}$ bis $T=600^{\circ}\text{C}$ mit einem Temperaturgradienten von $\Delta T=12^{\circ}\text{C}/\text{min}$ wurde durch eine langsamere Aufheizphase mit $\Delta T=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis zur maximalen Temperatur von $T=1000^{\circ}\text{C}$ fortgesetzt. Die sich daran anschließende Haltezeit betrug für alle Proben $\Delta t=30\text{min}$.

Die Diamanten wurden sowohl mechanisch aus den gesinterten Diamant-Metall-Segmenten herausgebrochen wie auch mit Hilfe von anorganischen Säuren aus diesen gelöst. Wurde das chemische Ätzverfahren verwendet, so ist der Probenbezeichnung das Kürzel „chem“ angehängt. Sofern der Probenbezeichnung das Kürzel „mech“ folgt wie auch wenn kein Kürzel angegeben wird, handelt es sich um mechanisch herausgebrochene Diamanten. In Abbildung 4.1 sind Diamanten im nativen Zustand und Diamanten, welche aus einem gesinterten Diamant-Metall-Segment extrahiert wurden, abgebildet.

Tabelle 4.3: *Herstellungsparameter der Diamant-Metall-Segmente.*

Grünlingsherstellung		
Pressdruck	360-440 MPa	
Entbinderungsprozess	T=500°C für $\Delta t = 2\text{std}$	
Vakuumsintern		
<i>Einkomponentige Metallmatrizes</i>		
Temperaturgradient	10°C / min	
max. Temperatur	1150 °C	(Cr)
	1100 °C	(Fe)
	1050 °C	(Co)
	1100 °C	(Ni)
	815 °C	(Cu)
Haltezeit	4 std	(Cr)
	3 std	(Fe, Co, Ni, Cu)
<i>Zweikomponentige Metallmatrizes (alle)</i>		
Temperaturgradienten	12°C / min	(20°C → 600°C)
	5°C / min	(600°C → 1000°C)
max. Temperatur	1000 °C	
Haltezeit	30 min	

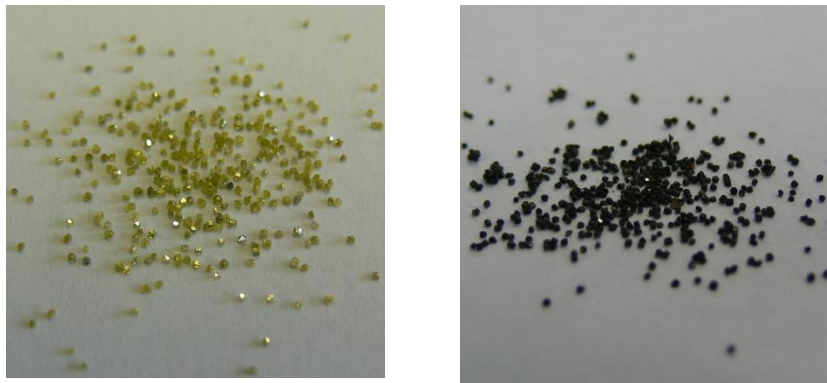


Abbildung 4.1: *(links): Native Diamanten. (rechts): Aus einer gesinterten Metallmatrix herausgelöste Diamanten. Anhand der schwarzen Färbung lässt sich erkennen, dass die Oberfläche der Diamanten nach dem Sinterprozess mit einem Reaktionsprodukt bedeckt ist.*

4.2 Aufbau und Durchführung

Die Streugeometrie war bei allen drei Experimenten identisch. Wie in Abbildung 4.2 skizziert, wurde die Probe, welche aus einem bzw. mehreren Diamanten bestand, innerhalb eines monochromatischen Röntgenstrahls hoher Energie platziert und das Streubild als zweidimensionale Intensitätsverteilung auf einem Flächendetektor gemessen.

Das Streubild (siehe Abbildung 4.3) kann anhand zweier Extremfälle beschrieben werden. Polykristalline Strukturen, wie sie teilweise von Graphit gebildet werden, erzeugen eine gleichmäßige, ringförmige Intensitätsverteilung auf dem Detektor. Große einkristalline Strukturen hingegen erzeugen einzelne Bragg-Reflexe sehr großer Intensität. Da die, auf der Oberfläche der Diamanten befindliche, Diamant-Metall-Grenzschicht sehr dünn ist, trägt diese meist nur wenig zum Streubild bei.

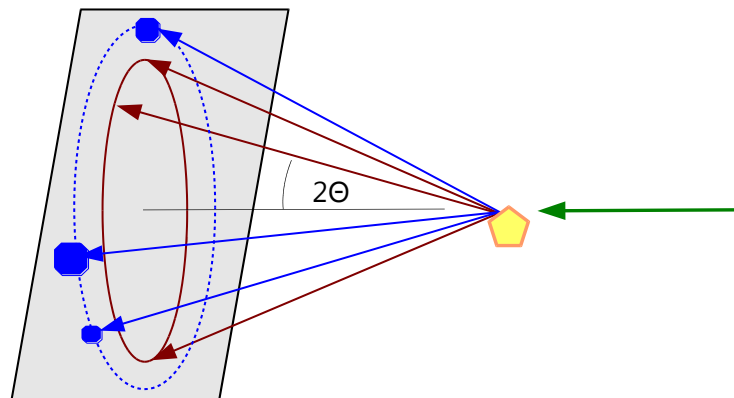


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Streugeometrie. Die Röntgenstrahlung (grün) trifft den Diamanten (gelb) und wird an diesem gestreut. Eine polykristalline Struktur liefert eine nahezu gleichmäßige, ringförmige Intensitätsverteilung (rot) auf dem Flächendetektor (grau). Monokristalline Strukturen hingegen erzeugen einzelne Bragg-Reflexe großer Intensität (blau).

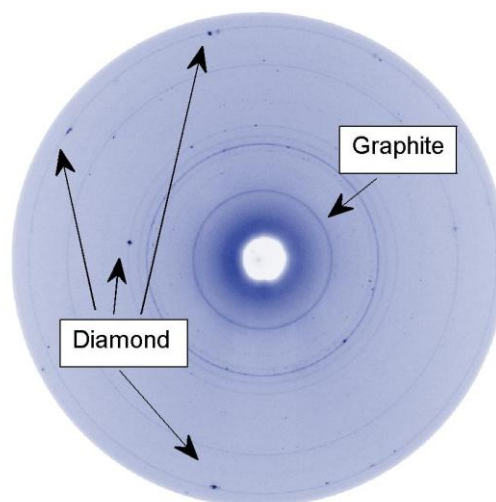


Abbildung 4.3: Streubild eines Diamanten, welcher aus einer Kobalt-Matrix extrahiert wurde [Ste12]. Der innere Ring weist eine gleichmäßige Intensitätsverteilung auf und kann Graphit zugeordnet werden. Die einzelnen Reflexe großer Intensität entstammen der Streuung an der Diamant-Struktur. Weiterhin können noch Bragg-Reflexe von reinem Kobalt sowie Kobaltoxiden festgestellt werden.

4.2.1 Einkomponentige Metallmatrizes ex situ

Die ex situ Charakterisierung der Diamant-Metall-Grenzfläche der einkomponentigen Metallmatrizes bei Raumtemperatur wurde an der Strahllinie „I15 - Extreme Conditions“ der Diamond Light Source (DLS) durchgeführt [DLS13]. Das in Abbildung 4.4 gezeigte Foto veranschaulicht den experimentellen Aufbau. Der zu untersuchende Diamant wurde auf den Rand einer Quarzglaskapillare, welche in einem Probenhalter (a) fixiert war, geklebt (siehe Vergrößerung in Abbildung 4.5). Das Kameraobjektiv (b) wurde verwendet um die Probe optisch zu justieren. Die Röntgenstrahlung trat aus einer Lochblende (c) aus und wurde nach dem Streuprozess von einem Flächendetektor (e) gemessen. Die Belichtung des Detektors mit dem direkten Strahl wurde mit Hilfe eines Beamstops (d) verhindert.

Während des Experimentes wurde die Oberfläche der Diamanten an 3-5 Positionen, welche bereits während der optischen Justage festgelegt wurden, untersucht. Neben den mechanisch aus der gesinterten Metallmatrix herausgebrochenen Diamanten wurden bei diesem Experiment auch chemisch extrahierte Diamanten untersucht. Die relevanten experimentellen Parameter sind in Tabelle 4.4 aufgelistet.

Tabelle 4.4: *Parameter des Experimentes an der Strahllinie I15 der Diamond Light Source.*

Quelle Strahllinie	Diamond Light Source I15 - Extreme Conditions
Photonenergie	36,7 keV
Wellenlänge	0,338 Å
Strahlgröße	20 x 20 µm ²
Detektor	PerkinElmer Digital Flat Panel Detector
Auflösung	2048 x 2048 Pixel
Pixelgröße	200 x 200 µm ²
Abstand Probe-Detektor	~ 415 mm
<i>Messbereich</i>	
Streuwinkel 2Θ	≤ 26°
Abstand Gitterebenen d _{hkl}	≥ 0,74 Å
Streuvektor q	≤ 8,45 Å ⁻¹

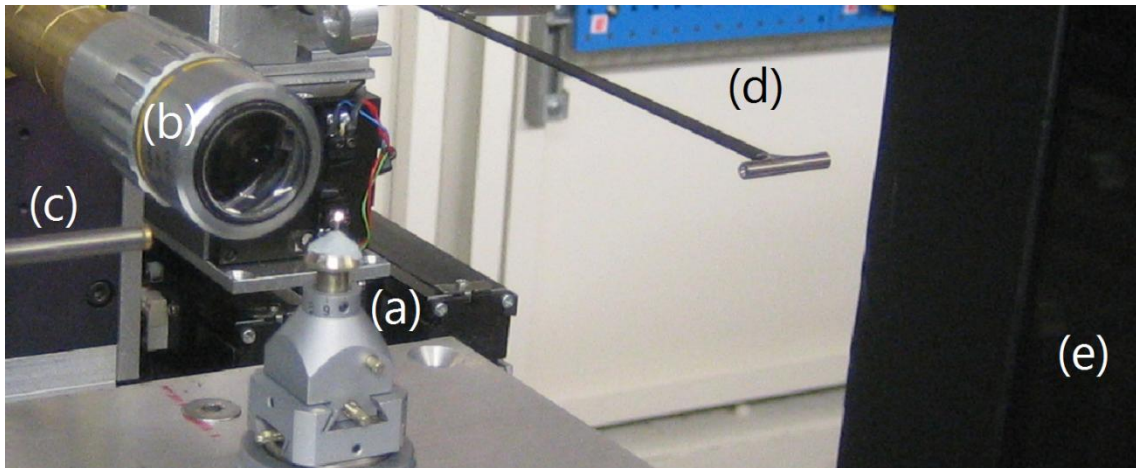


Abbildung 4.4: *Experimenteller Aufbau: (a) Probenhalter. (b) Kameraobjektiv. (c) Lochblende. (d) Beamstop. (e) Flächendetektor. Das Leuchten des Diamanten resultiert aus der Bestrahlung des Diamanten mit fokussiertem Licht während der optischen Justage.*

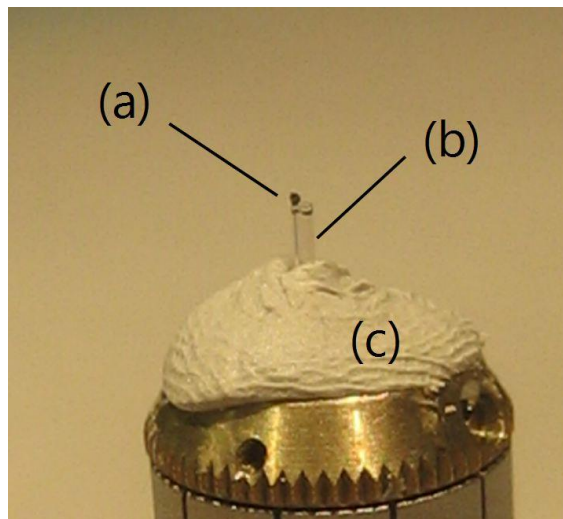


Abbildung 4.5: *Der Diamant (a) wurde mit einem Zweikomponentenkleber auf dem Rand einer Quarzglasfaser (b) platziert. Diese wurde mit Hilfe von Knetmasse (c) innerhalb des Probenhalters fixiert.*

4.2.2 Einkomponentige Metallmatrizes in situ

Die in situ Charakterisierung der Diamant-Metall-Grenzfläche der einkomponentigen Metallmatrizes im Temperaturbereich von $20 \leq T \leq 600^\circ\text{C}$ wurde an der Strahllinie „P07 - High Energy Materials Science“ an Petra III (Hasylab) durchgeführt [Sch09]. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 4.6 skizziert. Der Diamant (a) wurde in einer Quarzglas-*kapillare* (b), welche durch einen eigens angefertigten Probenhalter (c) horizontal ausgerichtet war, positioniert. Mittels einer „Heißluft-Pistole“ (Hot-Air-Blower) konnte der Diamant erwärmt werden. Die Temperaturkontrolle erfolgte mit einem Thermoelement (e), welches innerhalb der Kapillare in direkter Nähe zum Diamanten platziert wurde. Die Aussparung auf der Unterseite des Probenhalters ermöglichte die Platzierung des Diamanten im Strahlengang der einfallenden Röntgenstrahlung (f). Die gestreuten Röntgenstrahlen wurden schließlich von einem Flächendetektor (g) aufgezeichnet.

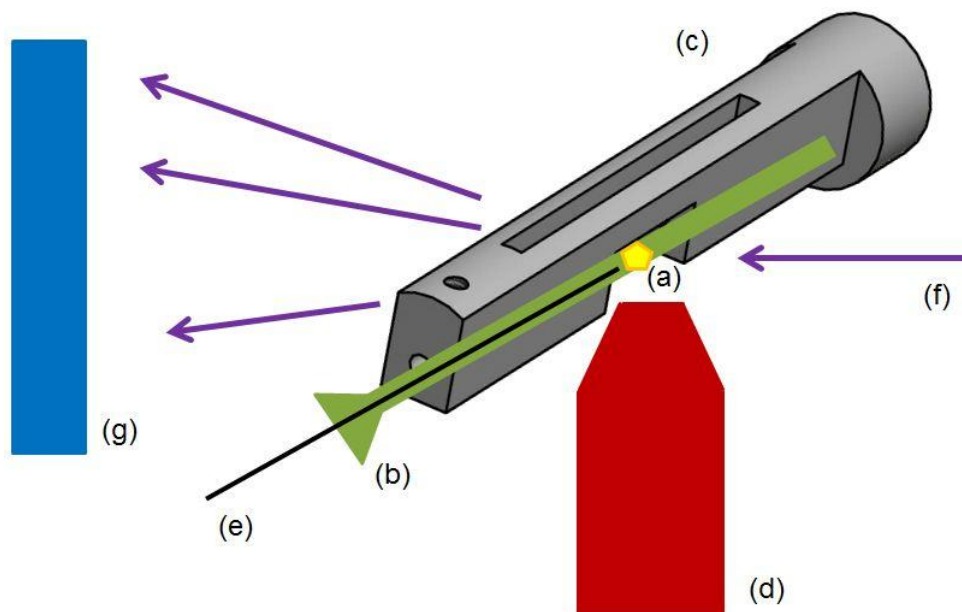


Abbildung 4.6: *Experimenteller Aufbau: (a) Diamant. (b) Quarzglas-*kapillare*. (c) Probenhalter. (d) Hot-Air-Blower. (e) Thermoelement. (f) einfallender Röntgenstrahl. (g) Flächendetektor.*

Die einzelnen Diamanten wurden zunächst bei Raumtemperatur und anschließend in $\Delta T=50^\circ\text{C}$ Schritten bis zur maximalen Temperatur von $T=600^\circ\text{C}$ charakterisiert. Eine einzelne Charakterisierung wurde durch die Summe über jeweils 30 einsekündige Messungen eines 50 Punkte enthaltenden Rasters auf der Diamantoberfläche realisiert. Auf diese Weise konnte gewährleistet werden, dass das gemessene Streusignal sowohl Anteile aus Diamant-nahen wie auch Diamant-fernen Bereichen der Grenzschicht, welche den Diamanten umgibt, enthält. Die relevanten experimentellen Parameter sind in Tabelle 4.5 aufgelistet.

Tabelle 4.5: *Parameter des Experimentes an der Strahllinie P07 an Petra III.*

Quelle Strahllinie	Petra III (Hasylab/DESY) P07 – High Energy Material Science
Photonenergie	81 keV
Wellenlänge	0,153 Å
Strahlgröße	30 x 30 μm^2
Detektor	PerkinElmer Digital Flat Panel Detector
Auflösung	2048 x 2048 Pixel
Pixelgröße	200 x 200 μm^2
Abstand Probe-Detektor	~ 1200 mm
<i>Messbereich</i>	
Streuwinkel 2Θ	$\leq 9,7^\circ$
Abstand Gitterebenen d_{hkl}	$\geq 0,91 \text{ \AA}$
Streuvektor q	$\leq 6,93 \text{ \AA}^{-1}$

4.2.3 Zweikomponentige Metallmatrizes

Die Charakterisierung der Diamant-Metall-Grenzfläche der zweikomponentigen Metallmatrizes bei Raumtemperatur wurde an der Strahllinie BL9 der Dortmunder Elektronenspeicherring-Anlage (DELTA) durchgeführt [Kry06] [Kry07]. DELTA ist eine von der Technischen Universität Dortmund betriebene Synchrotronstrahlungsquelle der dritten Generation [Ber07] [Kha09].

Zur Untersuchung der mit Co(Cr)-Dia und FeCu(Cr)-Dia bezeichneten Proben wurde ein statischer Aufbau verwendet. Die Diamanten wurden zwischen zwei Klebestreifen fixiert (siehe Abbildung 4.7) und in dem im Querschnitt 1x1 mm² großen Röntgenstrahl platziert. Da aufgrund der Strahlgröße mehrere Diamanten vollständig beleuchtet wurden war eine ausreichende Mittelung des Streusignals über die komplette Diamantoberfläche gegeben.



Abbildung 4.7: *Fixierung der Diamanten der FeCu(Cr)-Dia Probe zwischen zwei Klebestreifen.*

Zur Untersuchung der Fe/Co/Ni-xCr Probenserien wurde der in Abbildung 4.8 dargestellte Aufbau verwendet. Mehrere Diamanten wurden in eine senkrecht ausgerichtete Quarzglaskapillare (b) gefüllt und in dem Strahlengang des Röntgenstrahls positioniert. Die Kapillare wiederum war in einem Probenhalter, welcher über eine mit Druckluft betriebene Probenrotation (c) verfügte, befestigt. Durch die konstante Rotation der Probe während der Belichtung konnte eine gleichmäßigere Intensitätsverteilung auf dem Detektor (e) und dadurch eine längere Belichtungszeit pro Messung realisiert werden. Der Beamstop (d) diente als Schutz des Detektors vor einer starken Überbelichtung. Die relevanten experimentellen Parameter sind in Tabelle 4.6 aufgelistet.

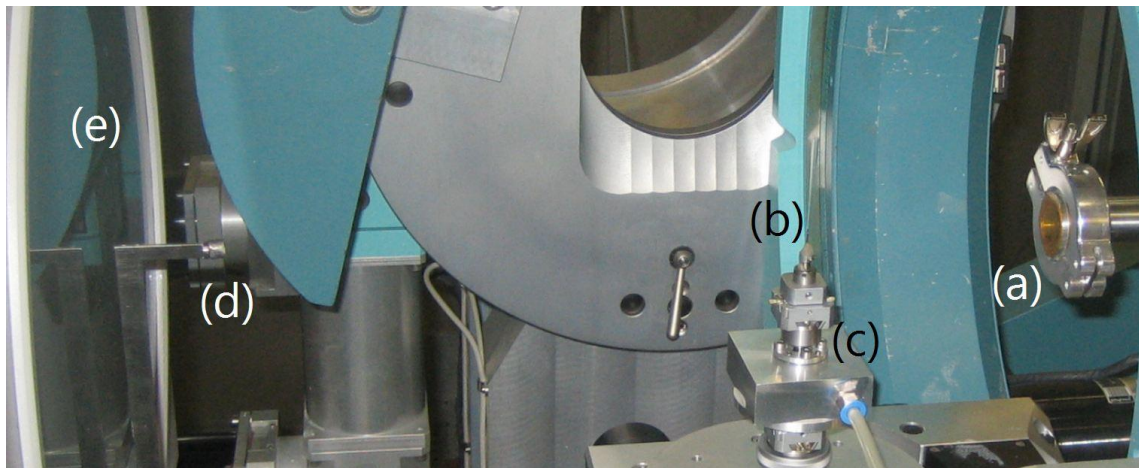


Abbildung 4.8: *Experimenteller Aufbau: (a) Strahlrohr. (b) Kapillare mit Diamanten. (c) Probenrotation. (d) Beamstop. (e) Flächen-detektor.*

Tabelle 4.6: *Parameter der Experimente an der Strahllinie BL9 von DELTA.*

Quelle Strahllinie	DELTA BL9
Photonenergie	27 keV
Wellenlänge	0,459 Å
Strahlgröße	1 x 1 mm ²
Detektor	mar345 Image Plate Detector
Auflösung	3450 x 3450
Pixelgröße	100 x 100 µm ²
Abstand Probe-Detektor	~ 350 mm
<i>Messbereich</i>	
Streuwinkel 2Θ	≤ 26,2°
Abstand Gitterebenen d _{hkl}	≥ 1,02 Å
Streuvektor q	≤ 6,16 Å ⁻¹

4.3 Ergebnisse

Allgemeine Anmerkungen zur Auswertung und Darstellung der experimentell gewonnenen Daten:

- Die im Folgenden dargestellten Diffraktogramme, in welchen die gestreute Intensität gegen den Streuwinkel 2θ aufgetragen ist, wurden durch eine azimutale Integration der auf den Flächendetektoren gemessenen Intensitätsverteilungen berechnet. Hierfür wurde das Programm FIT2D [Ham96] [Moy96] benutzt.
- Um eine Vergleichbarkeit der Diffraktogramme unterschiedlicher Experimente zu ermöglichen, wurden die Streuwinkel so skaliert als wären alle Experimente mit einer Photonenergie von $E_\gamma=27$ keV ($\lambda=0,459$ Å) durchgeführt worden.
- Die Charakterisierung bzw. die Identifizierung der atomaren Strukturen erfolgte durch Vergleiche der experimentell gewonnenen Diffraktogramme mit berechneten Diffraktogrammen bekannter Strukturen. Die mit Hilfe des Programmes POUDRIX V2 [POU09] [Alt87] berechneten Diffraktogramme dienen als Referenzen und basieren auf den im Anhang A1 angegebenen Strukturdaten.

Teile der Abbildungen und Ergebnisse der an der DLS ex situ untersuchten M-Dia (M=Cr, Fe, Co, Ni und Cu) Proben, welche im Abschnitt 4.3.1 vorgestellt werden, wurden in ähnlicher Form bereits in [Til12] und [Til13] veröffentlicht.

Teile der Abbildungen und Ergebnisse der FeCu(Cr)-Dia und Co(Cr)-Dia Proben, welche im Abschnitt 4.3.3 vorgestellt werden, wurden in ähnlicher Form bereits in [Ste12] veröffentlicht.

4.3.1 Einkomponentige Metallmatrizes ex situ

4.3.1.1 Cr-Dia

In Abbildung 4.9 sind die Diffraktogramme der bei Raumtemperatur untersuchten Cr-Dia Proben, der Graphitstruktur, der Cr_3C_2 und Cr_7C_3 Chromkarbid-Phasen sowie die Position des [111] Diamant Bragg-Reflexes bei $2\theta=12,8^\circ$ dargestellt.

Beide Proben, sowohl der mechanisch aus der gesinterten Metallmatrix herausgebrochene Diamant wie auch jener, welche chemisch mit Hilfe von anorganischer Säure aus der Matrix gelöst wurde, zeigen ein identisches Streubild. Unabhängig von der gewählten Extraktionsmethode lassen sich in der Diamantoberfläche die Cr_3C_2 und Cr_7C_3 Chromkarbid-Phasen eindeutig identifizieren. Die nahezu identischen Intensitätsverläufe beider Proben und die gute Übereinstimmung der relativen Reflexintensitäten mit denen der berechneten Diffraktogramme lässt die Schlussfolgerung zu, dass sich während des Sinterprozesses eine große Menge an polykristallinen Chromkarbiden gebildet hat.

Graphit kann übereinstimmend weder in der Cr-Dia (mech) noch in der Cr-Dia (chem) Probe nachgewiesen werden.

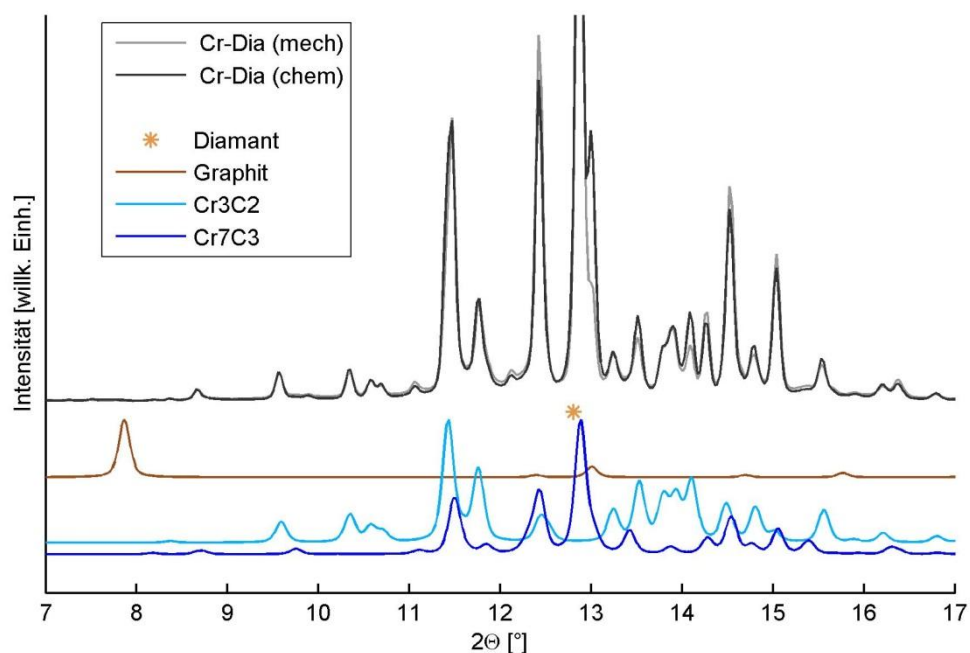


Abbildung 4.9: *Diffraktogramme der Cr-Dia Proben (mech und chem), der Graphitstruktur, der Cr_3C_2 und Cr_7C_3 Chromkarbid-Phasen sowie die Position des [111] Diamant-Reflexes.*

4.3.1.2 Fe-Dia

In Abbildung 4.10 sind die Diffraktogramme der bei Raumtemperatur untersuchten Fe-Dia Proben, der Graphitstruktur sowie die Positionen der [111] (bei $2\theta=12,8^\circ$), [311] ($2\theta=20,98^\circ$) und [220] ($2\theta=24,65^\circ$) Diamant Bragg-Reflexe dargestellt.

In beiden Proben lassen sich die Bragg-Reflexe der Diamantstruktur, mit Ausnahme des [111] Reflexes für die Fe-Dia (mech) Probe, identifizieren. Auffällig ist, dass Graphit lediglich in dem Diamanten, welcher durch ein chemisches Ätzverfahren aus der Metallmatrix gelöst wurde, nachgewiesen werden kann. Bei dem mechanisch extrahierten Diamanten konnte kein Graphit-Reflex detektiert werden.

Indizien für die Existenz von reinem Eisen oder von Eisenkarbid konnten bei diesem Experiment nicht gewonnen werden.

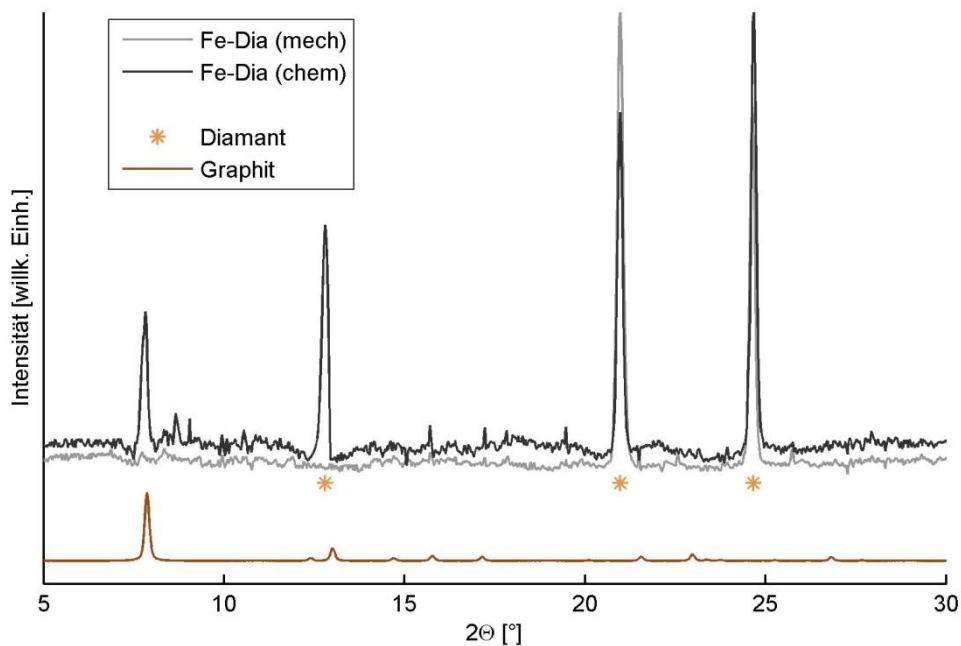


Abbildung 4.10: *Diffraktogramme der Fe-Dia Proben (mech und chem), der Graphitstruktur sowie die Positionen der Diamant Bragg-Reflexe.*

4.3.1.3 Co-Dia

In Abbildung 4.11 sind die Diffraktogramme der bei Raumtemperatur untersuchten Co-Dia Proben, der Graphitstruktur, der hexagonalen (hcp) und der kubischen (fcc) Kobaltphase sowie die Positionen der Diamant Bragg-Reflexe dargestellt.

In beiden Proben lassen sich die Bragg-Reflexe der Diamantstruktur sowie von Graphit identifizieren. Die Intensität des Graphit Bragg-Reflexes der mechanisch herausgebrochenen Diamanten ist geringer als diejenige der chemisch extrahierten Diamanten.

Für die Co-Dia (mech) Probe konnten zudem Bragg-Reflexe der Co hcp und Co fcc Phase, welche auf die Existenz von Resten der reinen Kobaltmatrix hindeuten, bei $2\theta=13,8^\circ$ bzw. $2\theta=14,9^\circ$ zugeordnet werden.

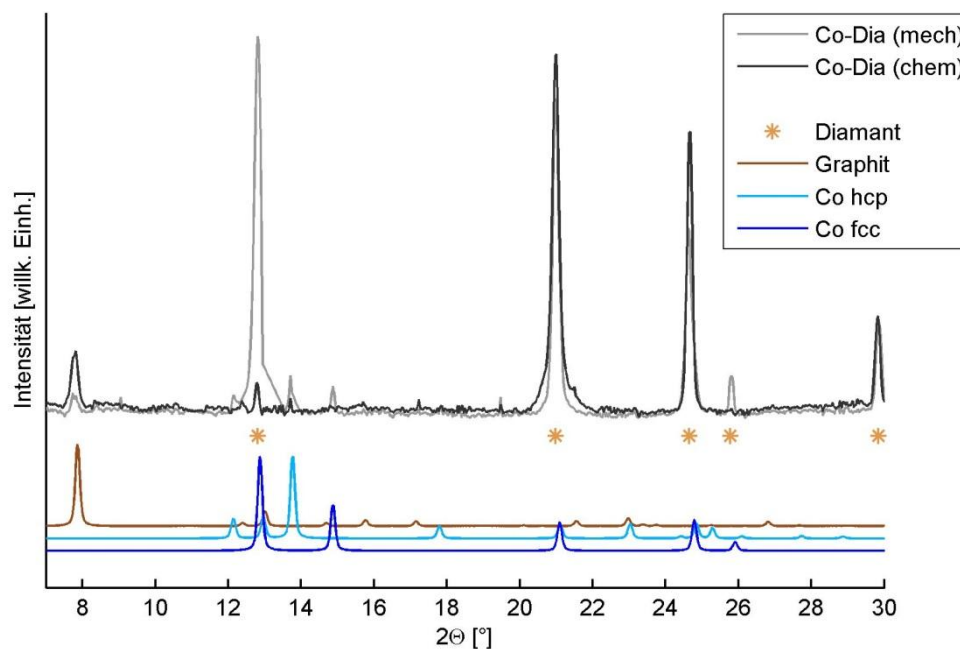


Abbildung 4.11: *Diffraktogramme der Co-Dia Proben (mech und chem), der Graphitstruktur, der reinen Kobaltphasen sowie die Positionen der Diamant Bragg-Reflexe.*

4.3.1.4 Ni-Dia

In Abbildung 4.12 sind die Diffraktogramme der bei Raumtemperatur untersuchten Ni-Dia Proben, der Graphitstruktur, der kubischen (fcc) Nickelphase sowie die Positionen der Diamant Bragg-Reflexe dargestellt.

In beiden Proben lassen sich Bragg-Reflexe der Diamantstruktur identifizieren. Die Bildung von Graphit kann unabhängig von der Extraktionsmethode anhand des bei $2\theta=7,8^\circ$ detektierten Bragg-Reflexes nachgewiesen werden.

Für die Ni-Dia (mech) Probe konnten zudem Bragg-Reflexe der kubischen Nickelphase, welche auf die Existenz von Resten der reinen Nickelmatrix hindeuten, bei $2\theta=15,0^\circ$, $21,25^\circ$, $25,0^\circ$ und $26,1^\circ$ zugeordnet werden.

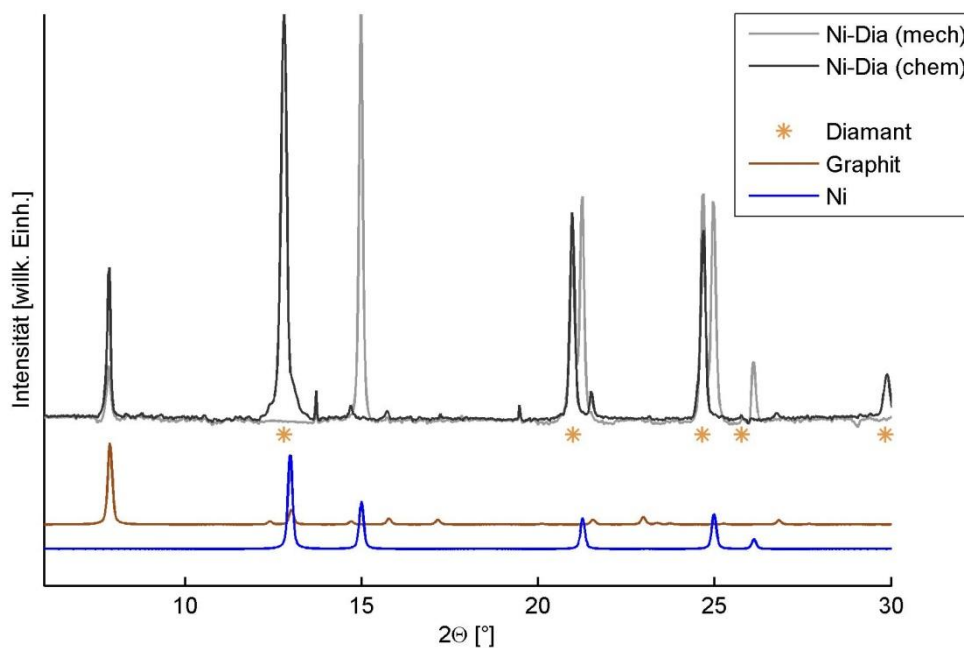


Abbildung 4.12: *Diffraktogramme der Ni-Dia Proben (mech und chem), der Graphitstruktur, der reinen Nickelphase sowie die Positionen der Diamant Bragg-Reflexe.*

4.3.1.5 Cu-Dia

In Abbildung 4.13 sind die Diffraktogramme der bei Raumtemperatur untersuchten Cu-Dia Proben, der Graphitstruktur, der kubischen (fcc) Kupferphase sowie die Positionen der Diamant Bragg-Reflexe dargestellt.

In beiden Proben, sowohl in dem mechanisch herausgebrochenen wie in dem chemisch herausgelösten Diamanten, lassen sich Bragg-Reflexe der Diamantstruktur identifizieren. Die Bildung von Graphit kann unabhängig von der Extraktionsmethode ausgeschlossen werden.

Für die Cu-Dia (mech) Probe konnten zudem Bragg-Reflexe der kubischen Kupferphase, welche auf die Existenz von Resten der reinen Kupfermatrix hindeuten, bei $2\theta=14,6^\circ$, $20,7^\circ$, $23,3^\circ$ und $25,4^\circ$ zugeordnet werden.

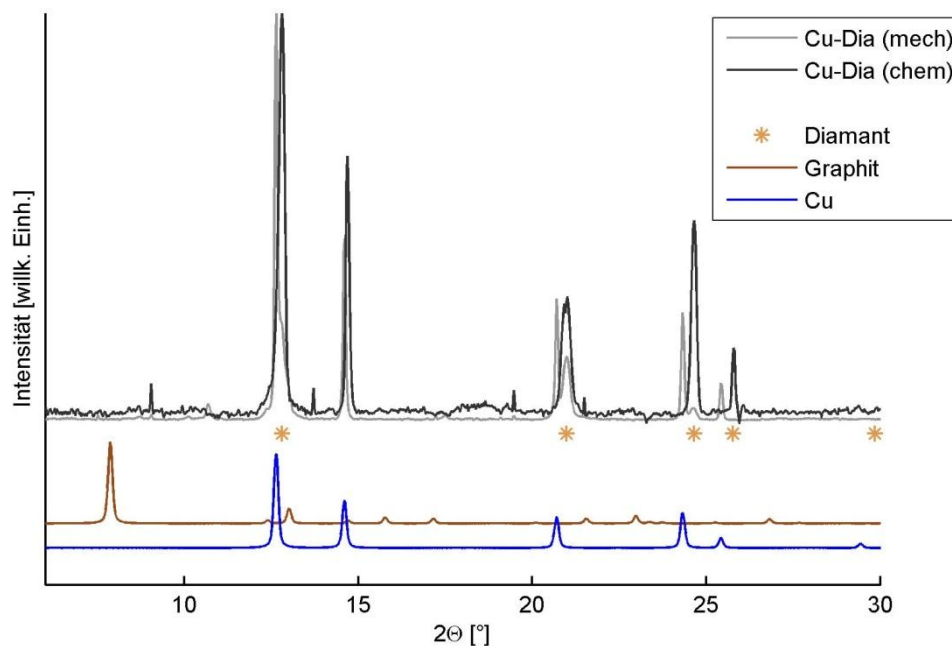


Abbildung 4.13: *Diffraktogramme der Cu-Dia Proben (mech und chem), der Graphitstruktur, der reinen Kupferphase sowie die Positionen der Diamant Bragg-Reflexe.*

4.3.2 Einkomponentige Metallmatrizes in situ

Die eindeutige Identifizierung aller gemessenen Bragg-Reflexe der in situ untersuchten Proben war nicht möglich. So sind in den Diffraktogrammen derjenigen Diamanten, welche aus einer Eisen-, Kobalt- oder Kupfer-Metallmatrix extrahiert wurden, im Winkelbereich von $26,4^\circ \leq 2\theta \leq 27,8^\circ$ Reflexe zu erkennen, deren Streuwinkel sich während des Heizens von $T=20^\circ\text{C}$ auf $T=600^\circ\text{C}$ nicht ändern (siehe Abbildung 4.15). Für Graphit konnte die erwartete Verkleinerung des Streuwinkels durch die thermische Gitterausdehnung hingegen eindeutig nachgewiesen werden (siehe Abbildung 4.14). Die Tatsache, dass die Bragg-Reflexe im Winkelbereich von $26,4^\circ \leq 2\theta \leq 27,8^\circ$ keine statistischen Intensitätsschwankungen aufweisen, wie sie für dieses Probensystem charakteristisch sind, lässt ebenfalls die Schlussfolgerung zu, dass diese Bragg-Reflexe nicht der Probe zuzuordnen sind.

In Abbildung 4.15 sind, neben den bereits diskutierten, noch weitere Bragg-Reflexe dargestellt, welche ebenfalls nicht eindeutig zugeordnet werden konnten. Diese Reflexe weisen nur eine sehr geringe Streuwinkeländerung auf und treten teilweise unabhängig von der Metallmatrix-Zusammensetzung auf. So wurden die Reflexe in den Streuwinkelbereichen von $18,2^\circ \leq 2\theta \leq 18,6^\circ$ und $22,4^\circ \leq 2\theta \leq 22,8^\circ$ für Co und Cu gemessen. Die Reflexe treten zudem einheitlich ab genau einem Temperaturschritt nicht mehr auf und konnten keiner Phase zugeordnet werden.

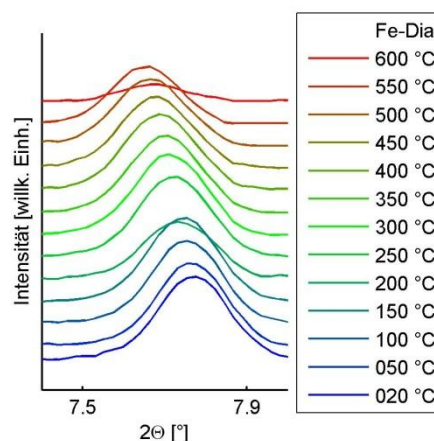


Abbildung 4.14: *Streuwinkeländerung des Graphit Bragg-Reflexes der Fe-Dia Probe von $2\theta=7,78^\circ$ bei $T=20^\circ\text{C}$ auf $2\theta=7,66^\circ$ bei $T=550^\circ\text{C}$. Ab $T>550^\circ\text{C}$ setzt die Oxidation von Graphit ein.*

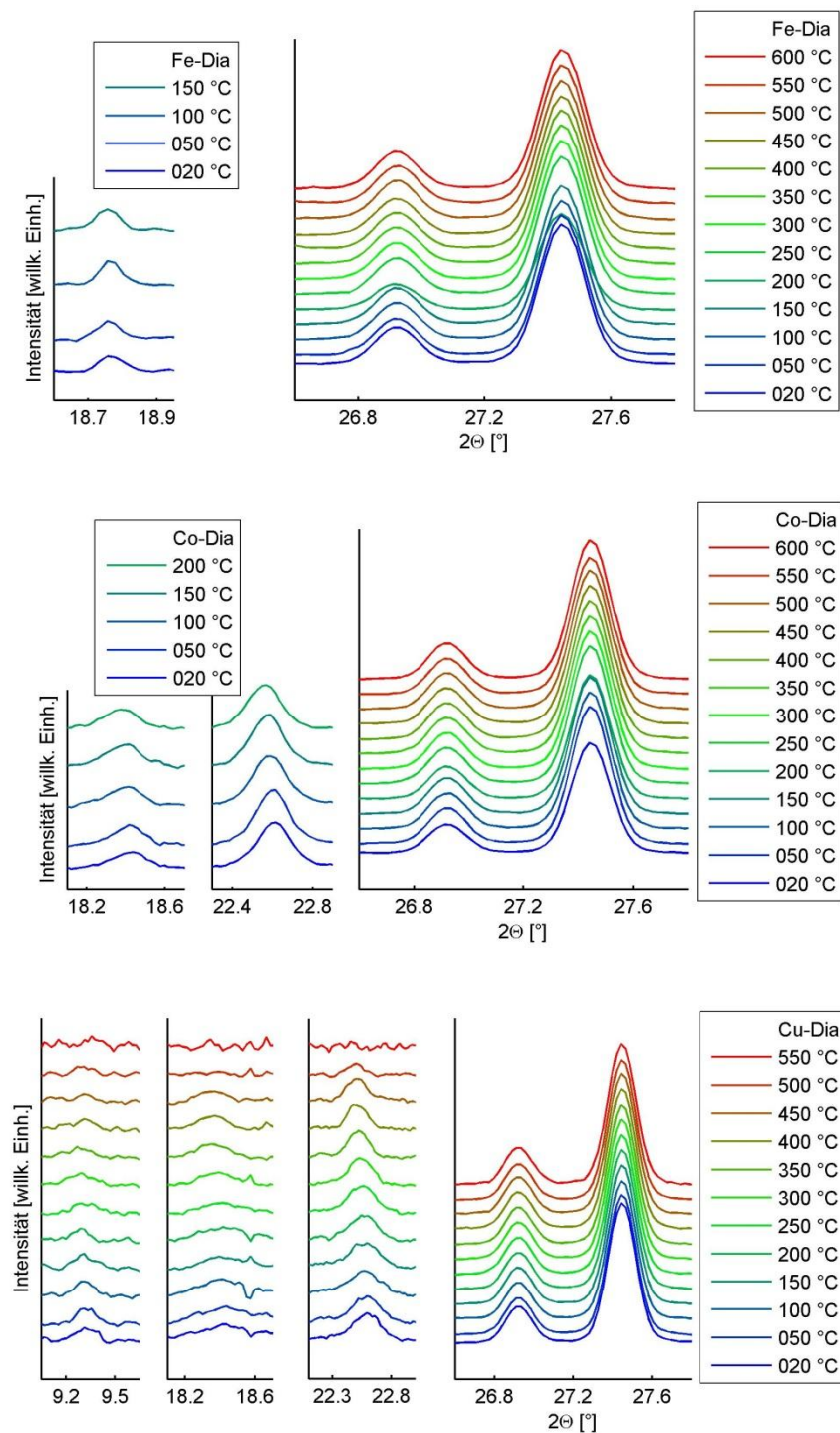


Abbildung 4.15: *Bragg-Reflexe in den Diffraktogrammen der Fe-, Co- und Cu-Dia Proben, welche nicht zugeordnet werden konnten und vermutlich nicht von den Proben stammen. Eine aufgrund der thermischen Gitterausdehnung erwartete Streuwinkeländerung kann nicht erkannt werden.*

4.3.2.1 Cr-Dia

Die Diffraktogramme der im Temperaturbereich von $20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 600^{\circ}\text{C}$ in situ untersuchten Cr-Dia Probe sind in Abbildung 4.16 dargestellt. Neben den Messdaten sind die für Raumtemperatur berechneten Diffraktogramme von Graphit sowie der Cr_3C_2 und Cr_7C_3 Chromkarbid-Phasen und die Position des Diamant [111] Bragg-Reflexes eingezeichnet. Zur besseren Übersicht wurde der Streuwinkelbereich auf den Ausschnitt von $7^{\circ} \leq 2\theta \leq 17^{\circ}$ reduziert.

Die Bildung von Graphit kann weder am Anfang des Heizprozesses ($T=20^{\circ}\text{C}$) noch zu einem späteren Zeitpunkt festgestellt und somit als zumindest vernachlässigbar gering ausgeprägt angenommen werden.

Die Bildung von Chromkarbid-Strukturen, sowohl von Cr_3C_2 wie auch von Cr_7C_3 , kann eindeutig nachgewiesen werden. Unabhängig von der jeweiligen Proben temperatur lassen sich die kompletten Diffraktogramme sehr genau durch eine Überlagerung beider Chromkarbid-Phasen nachbilden. Bemerkenswert ist die sehr geringe und in dieser Darstellung kaum erkennbare Variation der Reflexintensitäten zwischen identischen Bragg-Reflexen unterschiedlicher Temperatur. Diese Tatsache offenbart, dass, unter Vernachlässigung der thermisch bedingten Gitterausdehnung, keine weiteren Gitter- oder Phasenänderungen stattgefunden haben und zudem eine vergleichsweise große und in guter Näherung pulverförmige Menge an Chromkarbiden vorgelegen hat.

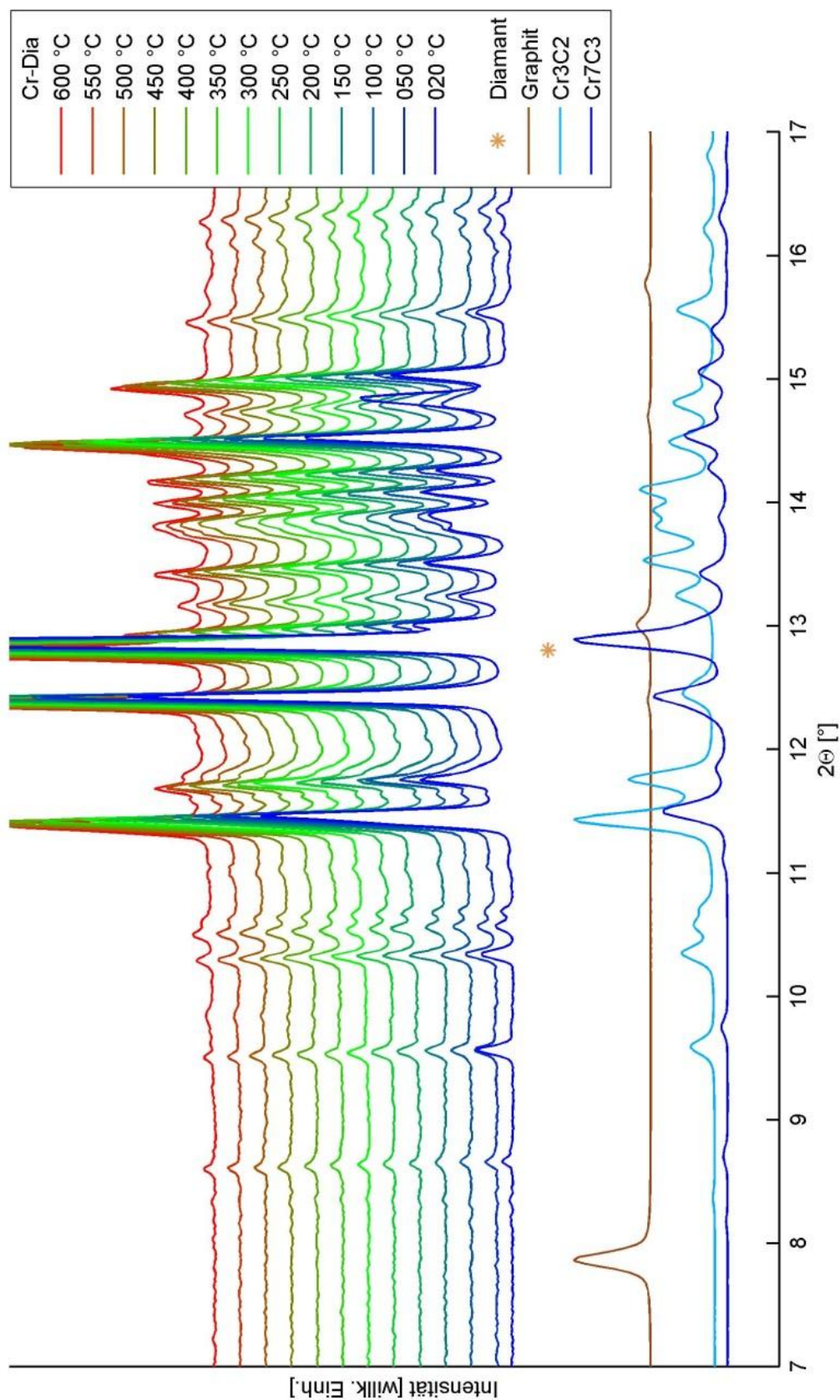


Abbildung 4.16: Diffraktogramme der Cr-Dia Proben ($20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 600^{\circ}\text{C}$), der Graphitstruktur, der Cr_3C_2 und Cr_7C_3 Chromkarbid-Phasen sowie die Position des [111] Diamant Bragg-Reflexes (jeweils bei $T=20^{\circ}\text{C}$).

4.3.2.2 Fe-Dia

Die Diffraktogramme der im Temperaturbereich von $20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 600^{\circ}\text{C}$ in situ untersuchten Fe-Dia Probe sind in Abbildung 4.17 dargestellt. Neben den Messdaten sind die für Raumtemperatur berechneten Diffraktogramme von Graphit, der fcc und bcc Phase von reinem Eisen sowie die Fe_3C und Fe_7C_3 Eisenkarbid-Phasen und die Positionen der Diamant Bragg-Reflexe eingezeichnet. Die durch die schwarzen Boxen markierten Reflexe stammen vermutlich nicht von der Probe (siehe Diskussion Seite 66) und werden im Folgenden vernachlässigt.

Der dominante [002] Graphitreflex bei $2\theta = 7,78^{\circ}$ für $T = 20^{\circ}\text{C}$ kann für alle Temperaturen eindeutig identifiziert werden. Durch die Erwärmung der Probe verkleinert sich der Streuwinkel zu $2\theta = 7,66^{\circ}$ bei $T = 550^{\circ}\text{C}$ und ab $T > 550^{\circ}\text{C}$ setzt die Oxidation von Graphit ein.

Neben teilweise sehr starken Diamant-Reflexen lässt sich der [200] Reflex der kubisch-flächenzentrierten Eisenphase (Fe fcc) bei $2\theta = 14,7^{\circ}$, welcher für größere Temperaturen tendenziell schwächer wird, zuordnen. Die kubisch-raumzentrierte Eisenphase (Fe bcc) kann anhand der gemessenen Daten ausgeschlossen werden.

Ein starkes Indiz für die Bildung von Fe_3C Eisenkarbid (Zementit) liefert der bei fast allen Temperaturen gemessene, aber in der Intensität stark schwankende, Reflex bei $2\theta = 11,1^{\circ}$. Dieser stimmt mit dem berechneten Reflex der Fe_3C Struktur bei $2\theta = 11,06^{\circ}$, welcher aus einer Überlagerung der [121], [210] und [002] Reflexe besteht, überein. Zudem können viele der vermehrt ab $T \geq 200^{\circ}\text{C}$ vereinzelt auftretenden Bragg-Reflexe, welche in Abbildung 4.17 durch die grauen Linien markiert sind, einem Eisenkarbid-Reflex zugeordnet werden.

Andererseits konnten einige vermeintlich starke Eisenkarbid-Reflexe, z.B. diejenigen der Zementit-Phase bei $2\theta = 14,1^{\circ}$ [131] und $2\theta = 14,2^{\circ}$ [221] oder jene der Fe_7C_3 Phase bei $2\theta = 11,68^{\circ}$ (Überlagerung der [123], [031] und [024] Reflexe), nicht nachgewiesen werden.

Zusammenfassend kann die Existenz von (metastabilen) Eisenkarbid-Strukturen nicht endgültig beurteilt werden. Die Messdaten lassen jedoch die Schlussfolgerung zu, dass wenige einkristalline Eisenkarbid-Strukturen gebildet wurden.

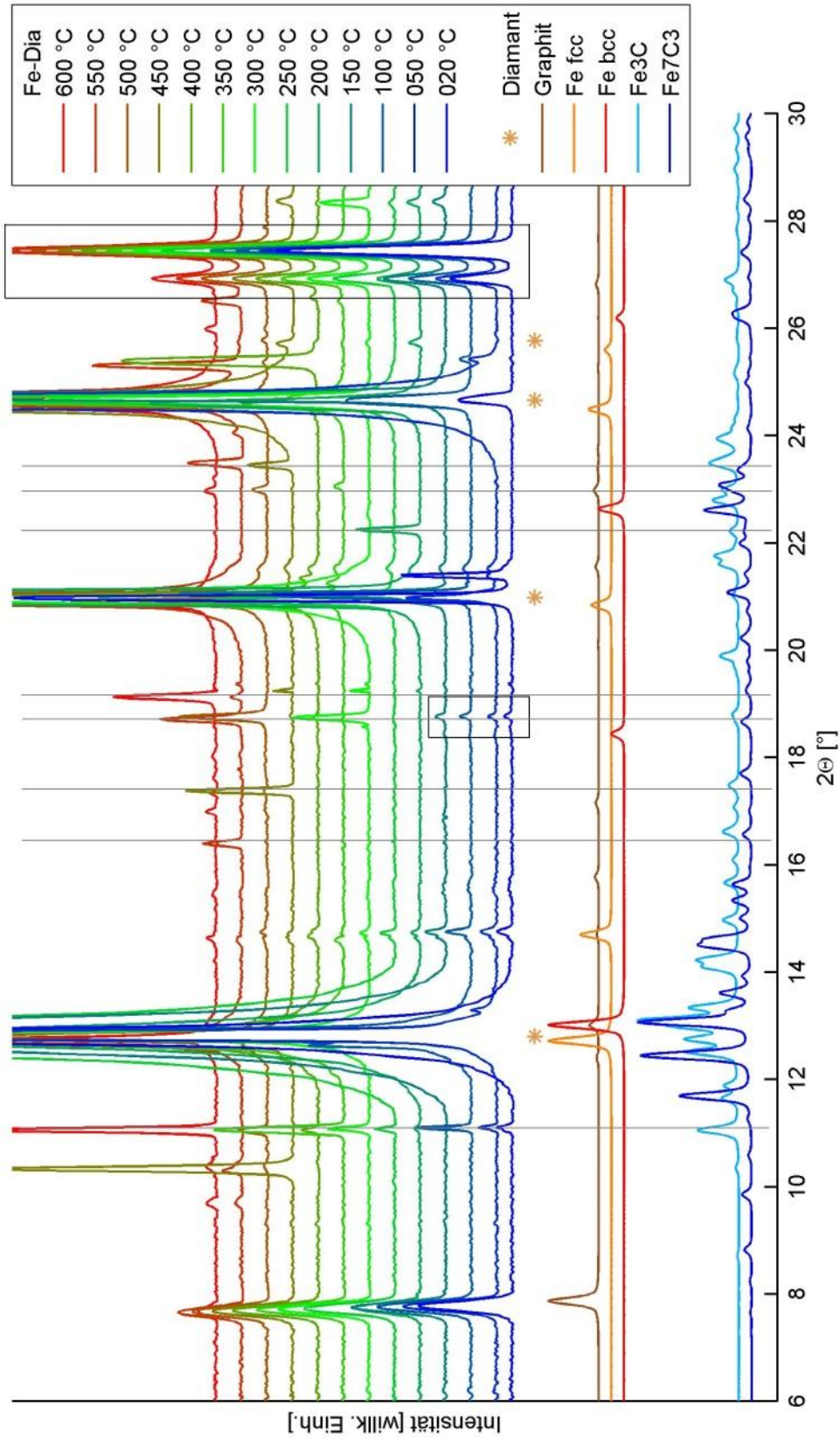


Abbildung 4.17: Diffraktogramme der Fe-Dia Proben ($20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 600^{\circ}\text{C}$), der Graphitstruktur, der Eisenphasen (fcc und bcc), der Fe₃C und Fe₇C₃ Eisenkarbide sowie die Positionen der Diamant Bragg-Reflexe (jeweils für $T=20^{\circ}\text{C}$). Die grauen Linien weisen auf Bragg-Reflexe hin, deren Streuwinkel mit denjenigen von berechneten Eisenkarbid-Reflexen übereinstimmen.

4.3.2.3 Co-Dia

Die Diffraktogramme der im Temperaturbereich von $20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 600^{\circ}\text{C}$ in situ untersuchten Co-Dia Probe sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Neben den Messdaten sind zudem die für Raumtemperatur berechneten Diffraktogramme von Graphit, der kubisch-flächenzentrierten (fcc) Phase von reinem Kobalt sowie die CoO und Co_3O_4 Kobaltoxid-Phasen und die Positionen der Diamant Bragg-Reflexe eingezeichnet. Die durch die schwarzen Boxen markierten Reflexe stammen vermutlich nicht von der Probe (siehe Diskussion Seite 66) und werden im Folgenden vernachlässigt.

Der dominante [002] Graphit-Reflex bei $2\theta = 7,78^{\circ}$ für $T = 20^{\circ}\text{C}$ kann für alle Temperaturen $T < 600^{\circ}\text{C}$ eindeutig identifiziert werden. Durch die Erwärmung der Probe verkleinert sich der Streuwinkel um $\Delta\theta \approx 0,1^{\circ}$. Ab $T > 550^{\circ}\text{C}$ setzt die vollständige Oxidation von Graphit, das für $T = 600^{\circ}\text{C}$ nicht mehr nachgewiesen werden kann, ein.

Neben teilweise sehr starken und breiten Diamant-Reflexen lassen sich zudem die [200] ($2\theta = 14,7^{\circ}$) und [222] ($2\theta = 25,7^{\circ}$) Reflexe der kubisch-flächenzentrierten Kobaltphase (Co fcc) zuordnen. Die weiteren Reflexe der Kobaltphase sind von den Diamant-Reflexen überlagert. Die ab einer Temperatur von $T \geq 500^{\circ}\text{C}$ bei $2\theta = 10,75^{\circ}$ auftretenden Reflexe weisen auf die Oxidation von Kobalt und die Bildung von vermutlich Co_3O_4 hin. Bei genauerer Betrachtung lässt sich für $T \geq 550^{\circ}\text{C}$ bei $2\theta = 18,4^{\circ}$ die Bildung eines schwachen Reflexes, dessen Streuwinkel mit demjenigen des [440] Reflexes der Co_3O_4 Phase übereinstimmt, erkennen.

Hinweise auf die Existenz oder Bildung weiterer Phasen, wie z.B. von Kobaltkarbid-Strukturen, konnten nicht gewonnen werden.

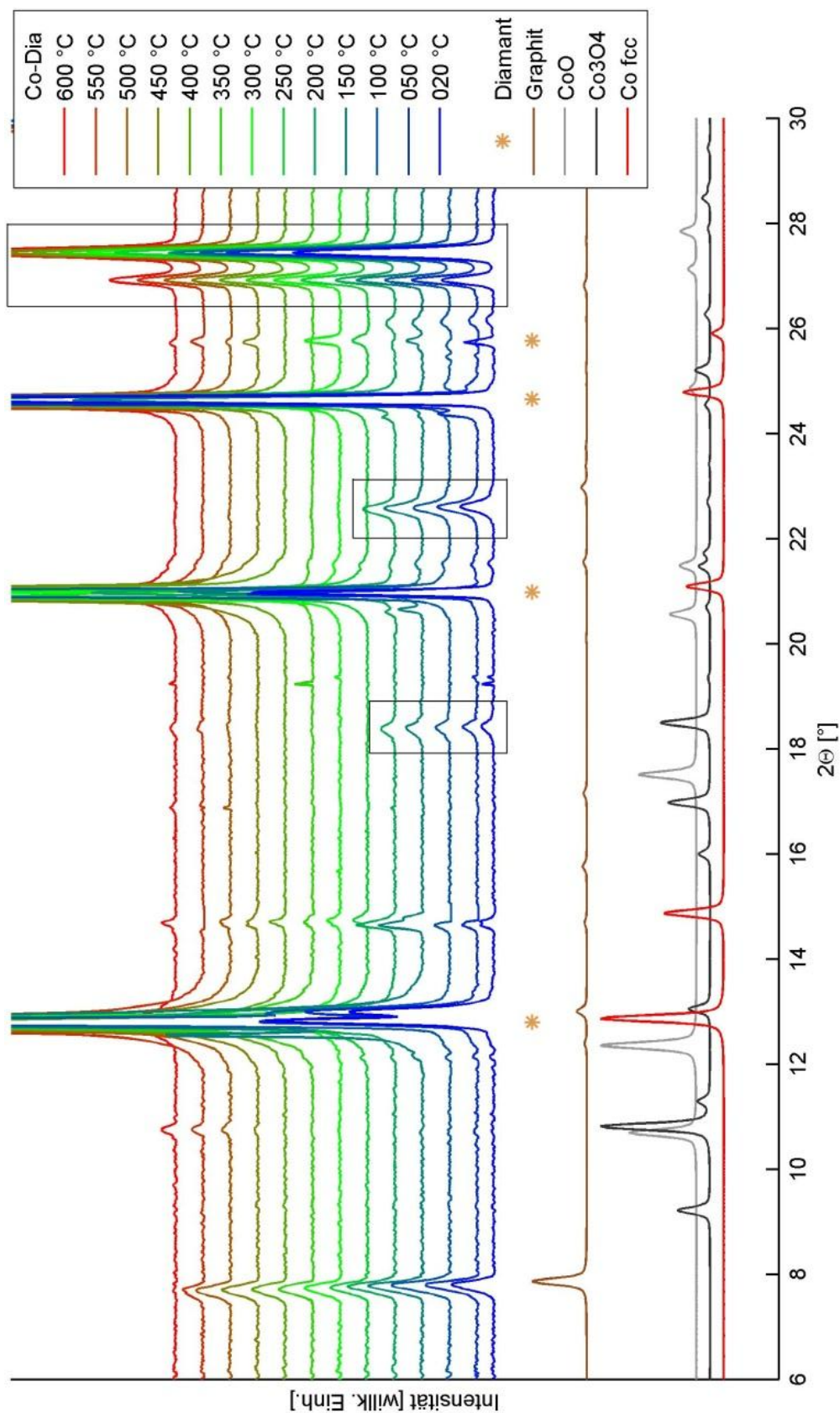


Abbildung 4.18: Diffraktogramme der Co-Dia Proben ($20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 600^{\circ}\text{C}$), der Graphitstruktur, der CoO und Co_3O_4 Kobaltoxid-Phasen, der kubischen Kobaltphase (fcc) sowie die Positionen der Diamant Bragg-Reflexe (jeweils für $T=20^{\circ}\text{C}$).

4.3.2.4 Ni-Dia

Die Diffraktogramme der im Temperaturbereich von $20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 600^{\circ}\text{C}$ in situ untersuchten Ni-Dia Probe sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Neben den Messdaten sind zudem die für Raumtemperatur berechneten Diffraktogramme von Graphit, reinem Nickel sowie die NiO Nickeloxid-Phase und die Positionen der Diamant Bragg-Reflexe eingezeichnet.

Der dominante [002] Graphit-Reflex bei $2\theta = 7,78^{\circ}$ für $T = 20^{\circ}\text{C}$, wie auch der deutlich weniger intensive [004] Reflex bei $2\theta = 15,8^{\circ}$, kann für die Temperaturen $T \leq 500^{\circ}\text{C}$ eindeutig identifiziert werden. Durch die Erwärmung der Probe verkleinert sich der Streuwinkel um $\Delta\theta \approx 0,1^{\circ}$. Ab $T \geq 500^{\circ}\text{C}$ setzt die Oxidation von Graphit, das für $T = 600^{\circ}\text{C}$ nicht mehr nachgewiesen werden kann, ein.

Mit Ausnahme der Graphit-Reflexe lassen sich die Diffraktogramme durch eine Überlagerung der reinen Nickelphase sowie der Nickeloxid-Phase beschreiben. Bis $T \leq 350^{\circ}\text{C}$ trägt nur die Streuung an reinem Nickel zur gemessenen Intensitätsverteilung bei. Ab einer Temperatur von $T \geq 400^{\circ}\text{C}$ setzt die Oxidation und damit verbundene Bildung von NiO ein. Diese vollständig Phasenumwandlung kann anhand der Abschwächung der Nickel-Reflexe und dem Anwachsen von Nickeloxid-Reflexen im betrachteten Streuwinkelbereich eindeutig beobachtet werden. Bei der maximalen Temperatur von $T = 600^{\circ}\text{C}$ kann nur noch die NiO-Phase nachgewiesen werden.

Es konnten keine Hinweise auf die Existenz oder Bildung weiterer Phasen, wie z.B. von Nickelkarbid-Strukturen, gewonnen werden.

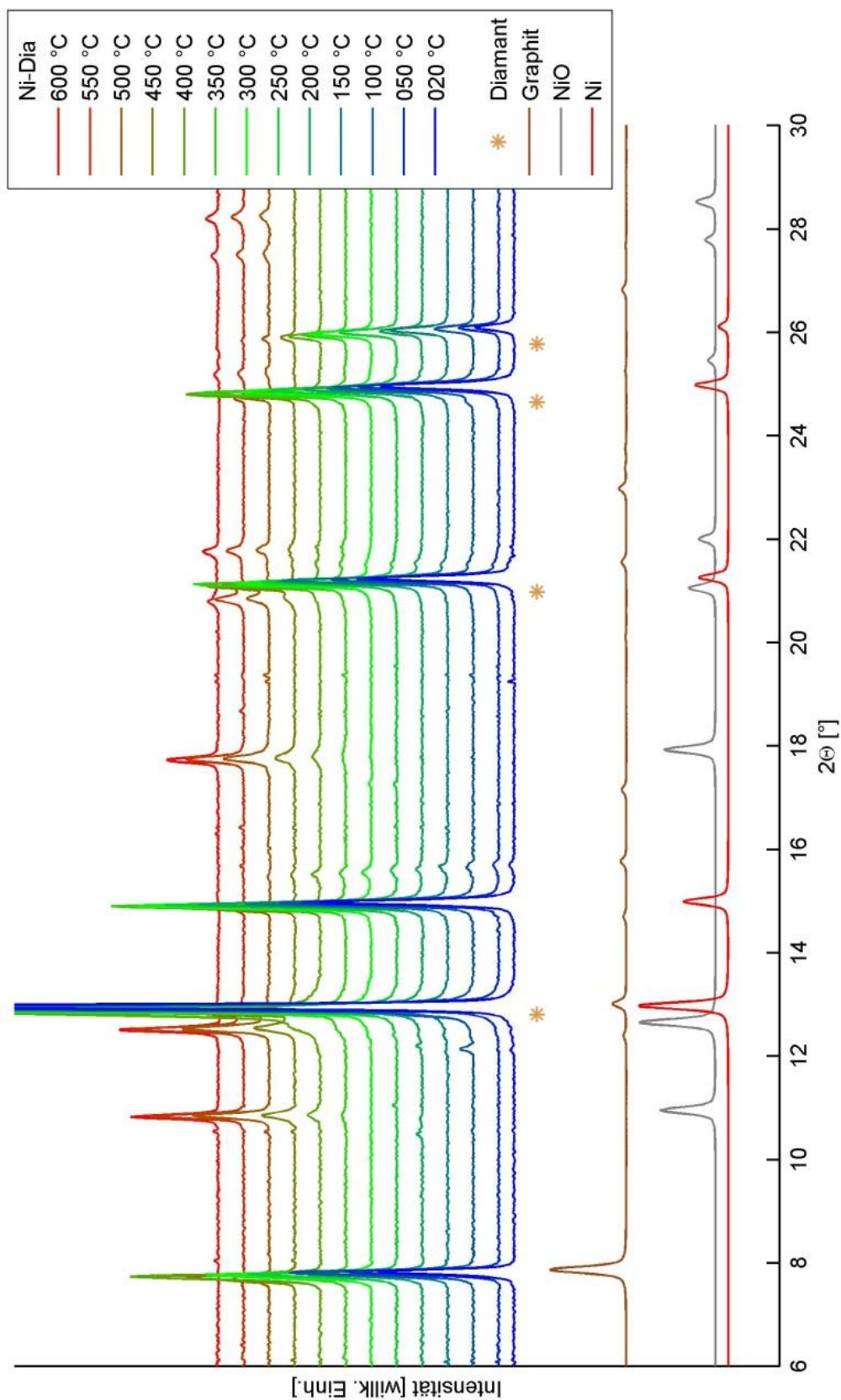


Abbildung 4.19: Diffraktogramme der Ni-Dia Proben ($20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 600^{\circ}\text{C}$), der Graphitstruktur, der NiO Nickeloxid-Phase, der kubischen Nickelphase (Ni) sowie die Positionen der Diamant Bragg-Reflexe (jeweils für $T=20^{\circ}\text{C}$).

4.3.2.5 Cu-Dia

Die Diffraktogramme der im Temperaturbereich von $20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 550^{\circ}\text{C}$ in situ untersuchten Cu-Dia Probe sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Neben den Messdaten sind zudem die für Raumtemperatur berechneten Diffraktogramme von Graphit, reinem Kupfer und die Positionen der Diamant Bragg-Reflexe eingezeichnet. Die durch die schwarzen Boxen markierten Reflexe stammen vermutlich nicht von der Probe (siehe Diskussion Seite 66) und werden im Folgenden vernachlässigt.

Die Bildung von Graphit kann weder am Anfang des Heizprozesses ($T=20^{\circ}\text{C}$) noch zu einem späteren Zeitpunkt festgestellt und somit als vernachlässigbar gering ausgebildet angenommen werden.

Neben teilweise sehr starken Diamant-Reflexen lässt sich zudem bei $2\theta=14,6^{\circ}$ der [200] Reflexe der reinen Kupferphase identifizieren. Die weiteren Reflexe der Kupferphase sind von den Diamant-Reflexen überlagert und daher nur schwach zu erkennen.

Hinweise auf die Existenz oder Bildung weiterer Phasen konnten nicht gewonnen werden.

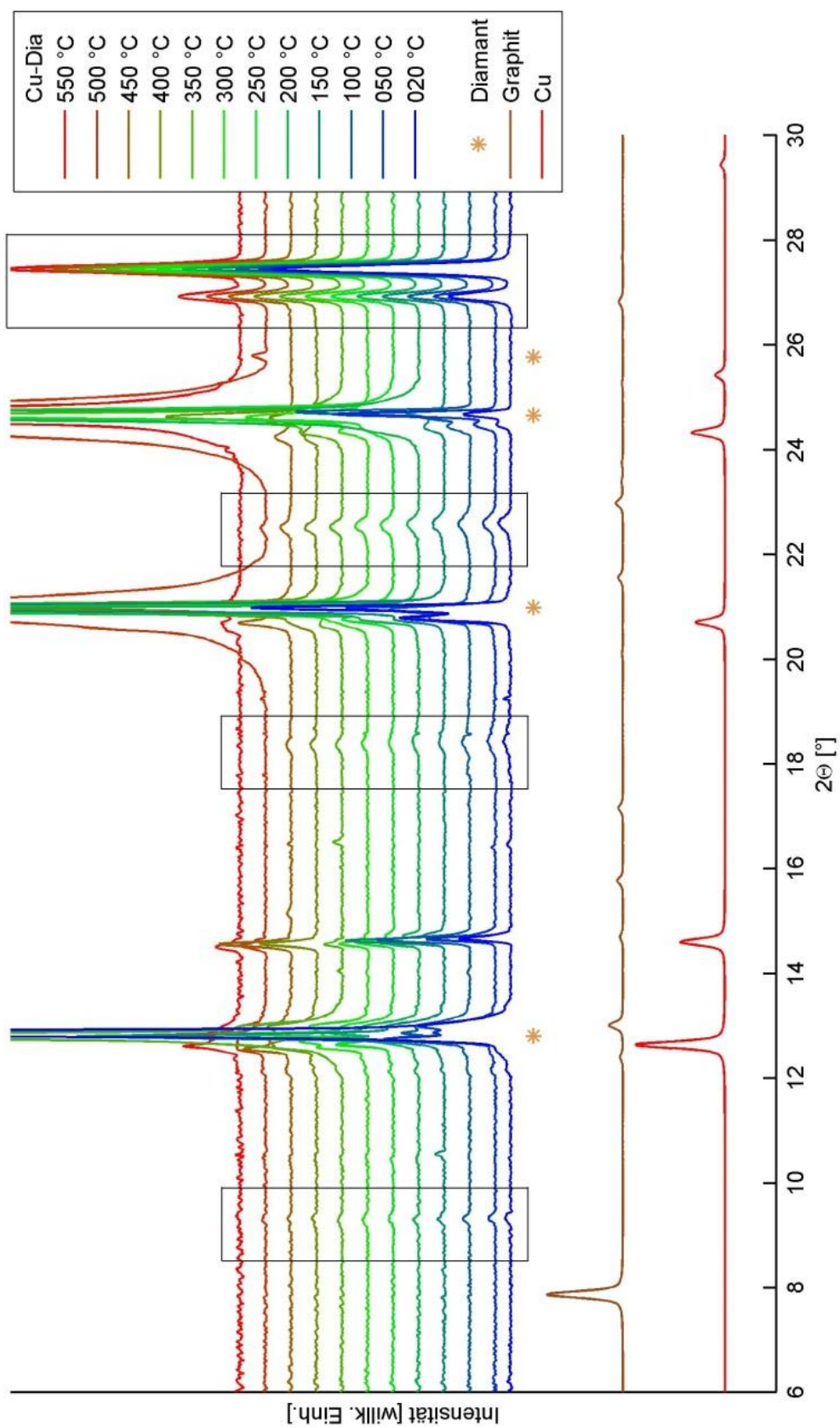


Abbildung 4.20: Diffraktogramme der Cu-Dia Proben ($20^\circ\text{C} \leq T \leq 600^\circ\text{C}$), der Graphitstruktur, der reinen Kupferphase (Cu) sowie die Positionen der Diamant Bragg-Reflexe (jeweils für $T=20^\circ\text{C}$).

4.3.3 Zweikomponentige Metallmatrizes

4.3.3.1 FeCu(Cr)-Dia

Die vollständigen Diffraktogramme der Diamanten, welche aus einer gesinterten Eisen-Kupfer (FeCu-Dia) sowie einer Eisen-Kupfer-Chrom Matrix (FeCuCr-Dia) extrahiert wurden, sind in Abbildung 4.24 dargestellt. Neben den experimentell gewonnenen Daten sind zur Identifizierung der vorhandenen Phasen die Positionen der Bragg-Reflexe von Diamant sowie der kubisch-flächenzentrierten (fcc) und kubisch-raumzentrierten (bcc) Eisenphase, die Referenzmessung der verwendeten Tesa-Klebestreifen (Tesa), eine Messung von an Luft oxidiertem Eisenpulver (oxid. Fe) und die berechneten Diffraktogramme von Graphit, Eisenkarbid (Fe_3C , Fe_7C_3), Chromoxid (Cr_2O_3) sowie Chromkarbid (Cr_3C_2 , Cr_7C_3) dargestellt.

Graphit, dessen intensivster Bragg-Reflex bei $2\theta=7,8^\circ$ liegt, kann lediglich in der FeCu-Dia Probe festgestellt werden. Bei genauerer Betrachtung des Streuwinkelintervalls $5,2^\circ \leq 2\theta \leq 9,5^\circ$ wird deutlich (siehe Abbildung 4.21), dass das gemessene Streusignal der FeCuCr-Dia Probe demjenigen der Tesafilm Referenzmessung entspricht. Daher kann die Bildung von Graphit in der Chrom enthaltenden FeCuCr-Probe als vernachlässigbar schwach ausgeprägt angenommen werden.

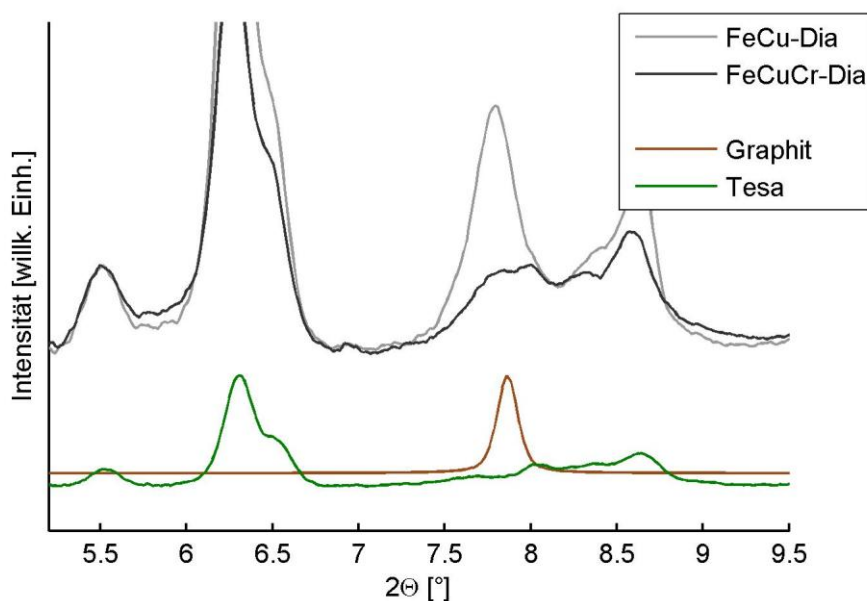


Abbildung 4.21: *Diffraktogramme der FeCu(Cr)-Dia Proben sowie der Graphit und Tesafilm Referenzen.*

Zur Verifizierung ob Eisenkarbide, Chromkarbide oder Oxide in den untersuchten Proben vorhanden sind, eignet sich neben der Betrachtung des vollständigen Winkelbereiches (Abbildung 4.24) im Besonderen ein Vergleich zwischen den gemessenen Streukurven und den Referenz-Diffraktogrammen im Winkelbereich von $2\theta=9,3^\circ$ bis $2\theta=11,9^\circ$ (siehe Abbildung 4.22 und Abbildung 4.23). Im Gegensatz zum restlichen Streuwinkelbereich treten in diesem Bereich Bragg-Reflexe aller Karbid- und Oxidphasen auf ohne sich zu überlagern.

Abbildung 4.22 zeigt die gemessenen Diffraktogramme der FeCu(Cr)-Dia Proben, des oxidierten Eisenpulvers sowie der Eisenkarbid-Referenzen. Sowohl in der FeCu-Dia als auch in der FeCuCr-Dia Probe kann bei $2\theta=11,05^\circ$ bzw. $2\theta=11,68^\circ$ ein Bragg-Reflex der Eisenkarbid Fe_3C Phase geringer Intensität bzw. ein Bragg-Reflex der Fe_7C_3 Phase großer Intensität identifiziert werden. Die breiten Reflexe bei $2\theta=9,8^\circ$ und $2\theta=10,5^\circ$ stimmen im Rahmen der experimentellen Auflösung mit den Reflexlagen des oxidierten Eisenpulvers überein.

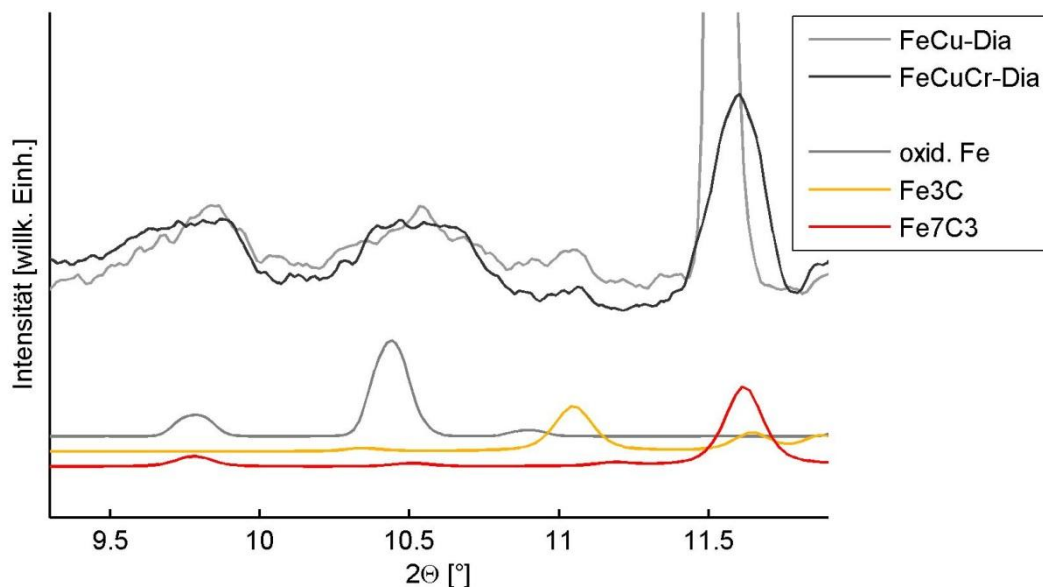


Abbildung 4.22: *Diffraktogramme der FeCu(Cr)-Dia Proben, des oxidierten Eisenpulvers und der Fe_3C und Fe_7C_3 Referenzen.*

Da die FeCu-Dia Probe kein Chrom enthält, können Chrom enthaltende Phasen (Cr_3C_2 , Cr_7C_3 sowie Cr_2O_3) ausschließlich in der FeCuCr-Dia Probe vorkommen. Aus diesem Grund können die in beiden Proben gemessenen Bragg-Reflexe bei $2\theta=9,8^\circ$ und $2\theta=10,5^\circ$ nicht Chromoxid zugeordnet werden, obwohl die Streuwinkel mit denen der berechneten Cr_2O_3 Phase übereinstimmen. Wie für den Bereich kleiner Streuwinkel in Abbildung 4.23 gesondert zu erkennen ist, konnten auch im restlichen Streuwinkelbereich keine Bragg-Reflexe detektiert werden, welche auf die Bildung einer Chromkarbid-Struktur hinweisen.

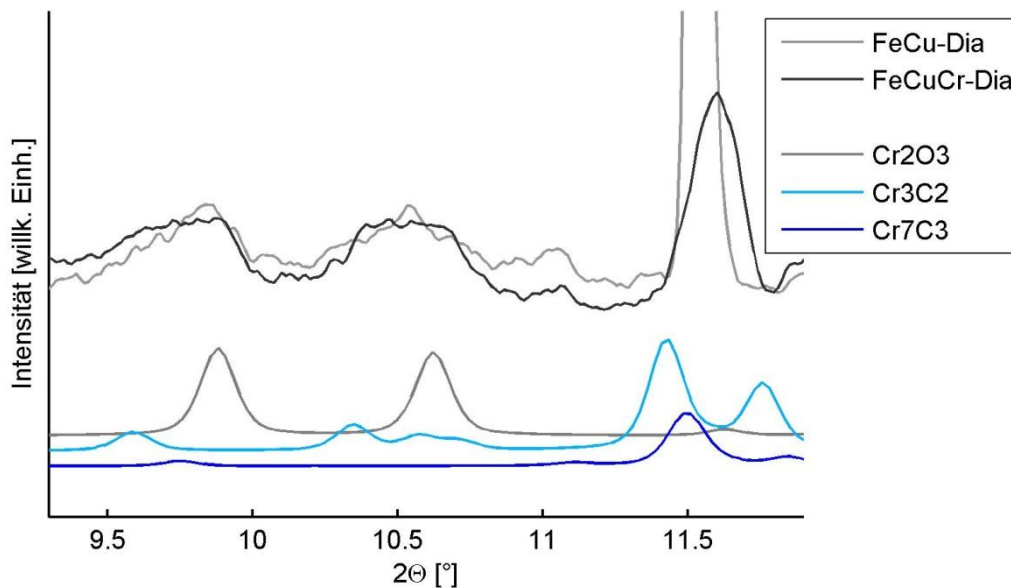


Abbildung 4.23: *Diffraktogramme der FeCu(Cr)-Dia Proben, der Cr_2O_3 Chromoxid- sowie der Cr_3C_2 und Cr_7C_3 Chromkarbid-Referenzen.*

Zusammenfassend zeigen die Messdaten der FeCu(Cr)-Dia Proben, dass Eisenkarbid-Strukturen, insbesondere Fe_7C_3 , gebildet wurden und dass durch die Zugabe von Chrom die Graphitisierung der Diamantstruktur unterdrückt wurde. Eine quantitative Phasenanalyse ist jedoch nicht möglich.

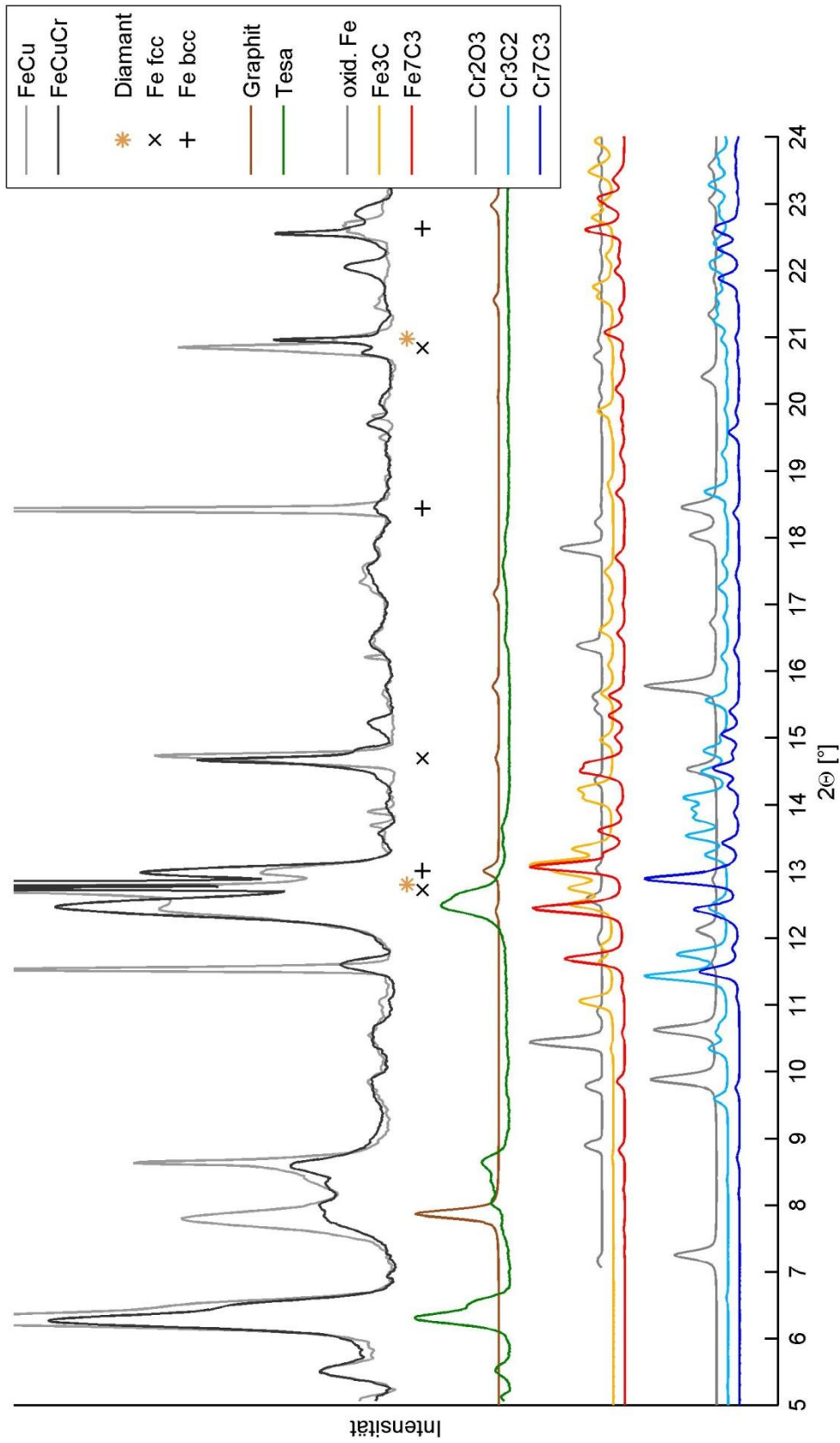


Abbildung 4.24: Diffraktogramme der FeCu(Cr)-Dia Proben, der Referenzmessungen (von Tesa-film und oxidiertem Eisenpulver) sowie die berechneten Streuwinkelpositionen und Diffraktogramme der betrachteten Referenzstrukturen (Diamant, Graphit, Fe fcc, Fe bcc, Fe₃C, Fe₇C₃, Cr₂O₃, Cr₃C₂, Cr₇C₃).

4.3.3.2 Co(Cr)-Dia

Die Diffraktogramme der Diamanten, welche aus einer gesinterten Kobalt (Co-Dia) sowie einer Kobalt-Chrom Matrix (CoCr-Dia) extrahiert wurden, sind in Abbildung 4.27 dargestellt. Neben den experimentell gewonnenen Daten sind zur Identifizierung der vorhandenen Phasen zudem die Positionen der Bragg-Reflexe von Diamant sowie der hexagonalen (hcp) und kubischen (fcc) Kobaltphase, die Referenzmessung der verwendeten Tesa-Klebestreifen (Tesa) und die berechneten Diffraktogramme von Graphit, Kobaltoxid (CoO , Co_3O_4), Chromoxid (Cr_2O_3) sowie Chromkarbid (Cr_3C_2 , Cr_7C_3) abgebildet.

Graphit kann, wie bereits in den FeCu(Cr)-Dia Proben, lediglich in der nicht Chrom enthaltenden Probe festgestellt werden. Bei genauerer Betrachtung des Streuwinkelintervalls $5,2^\circ \leq 2\theta \leq 9,5^\circ$ (siehe Abbildung 4.25) wird deutlich, dass das gemessene Streusignal der CoCr-Dia Probe demjenigen der Tesafilm-Referenz entspricht. Daher kann die Bildung von Graphit in der Chrom enthaltenden CoCr-Dia Probe als vernachlässigbar schwach ausgeprägt angenommen werden.

Die Bildung von Chromkarbiden (Cr_3C_2 , Cr_7C_3) wie auch von Chromoxid (Cr_2O_3) kann durch die Betrachtung der Streuwinkelbereiche von $9,3^\circ \leq 2\theta \leq 11,9^\circ$ sowie $21,7^\circ \leq 2\theta \leq 23,2^\circ$ eindeutig verifiziert werden. Wie der Abbildung 4.26 entnommen werden kann, lässt sich das Diffraktogramm der Chrom enthaltenden CoCr-Dia Probe durch eine Superposition der berechneten Chromkarbid- und Chromoxid-Reflexe beschreiben.

Aufgrund der hohen Reflexdichte können die Bragg-Reflexe der Kobalt-Referenz nicht eindeutig zugeordnet werden. Hinweise auf die Bildung von Kobaltkarbid-Strukturen konnten nicht gefunden werden.

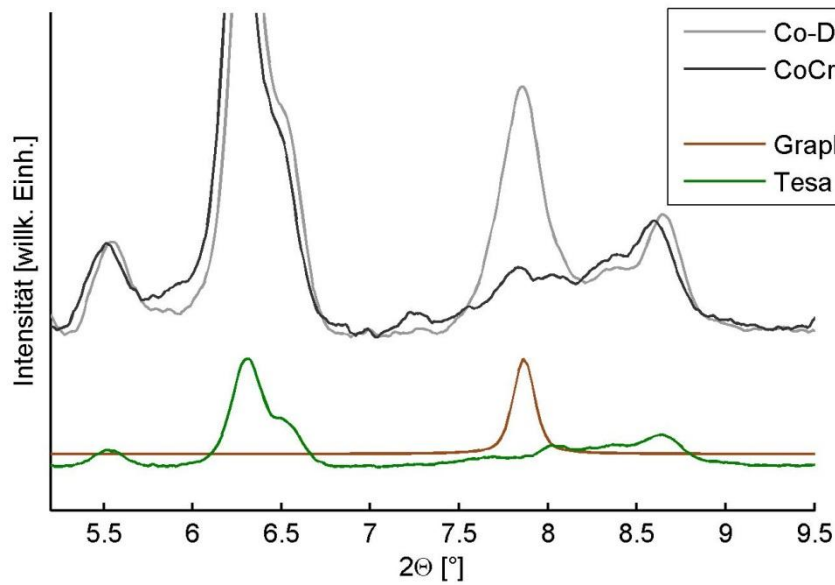


Abbildung 4.25: *Diffraktogramme der Co(Cr)-Dia Proben sowie der Graphit- und Tesafilm-Referenzen.*

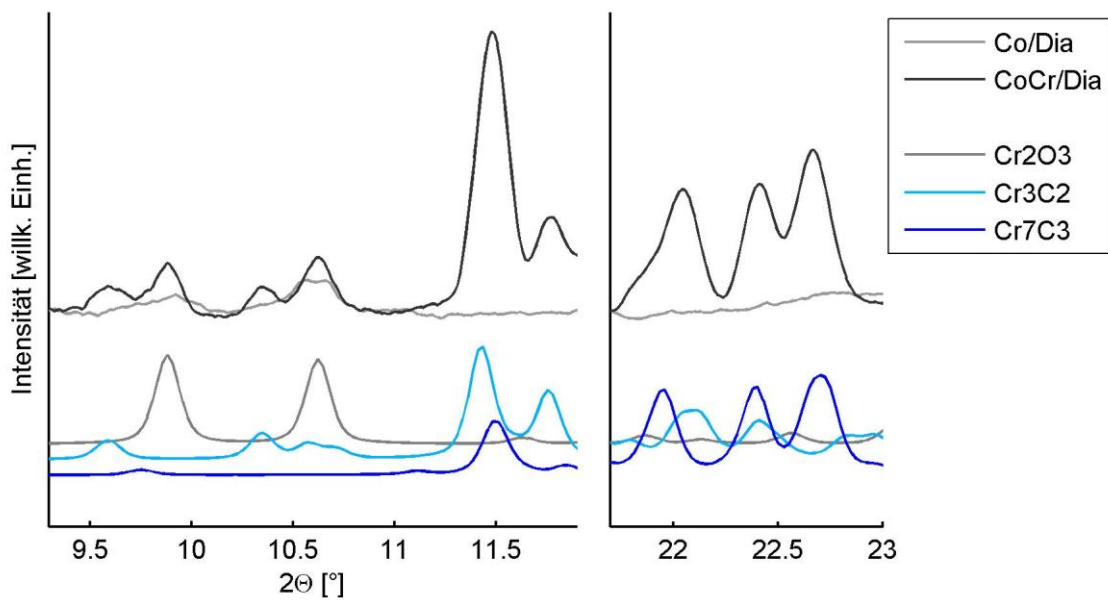


Abbildung 4.26: *Diffraktogramme der Co(Cr)-Dia Proben sowie der Cr₂O₃, Cr₃C₂ und Cr₇C₃ Referenzen.*

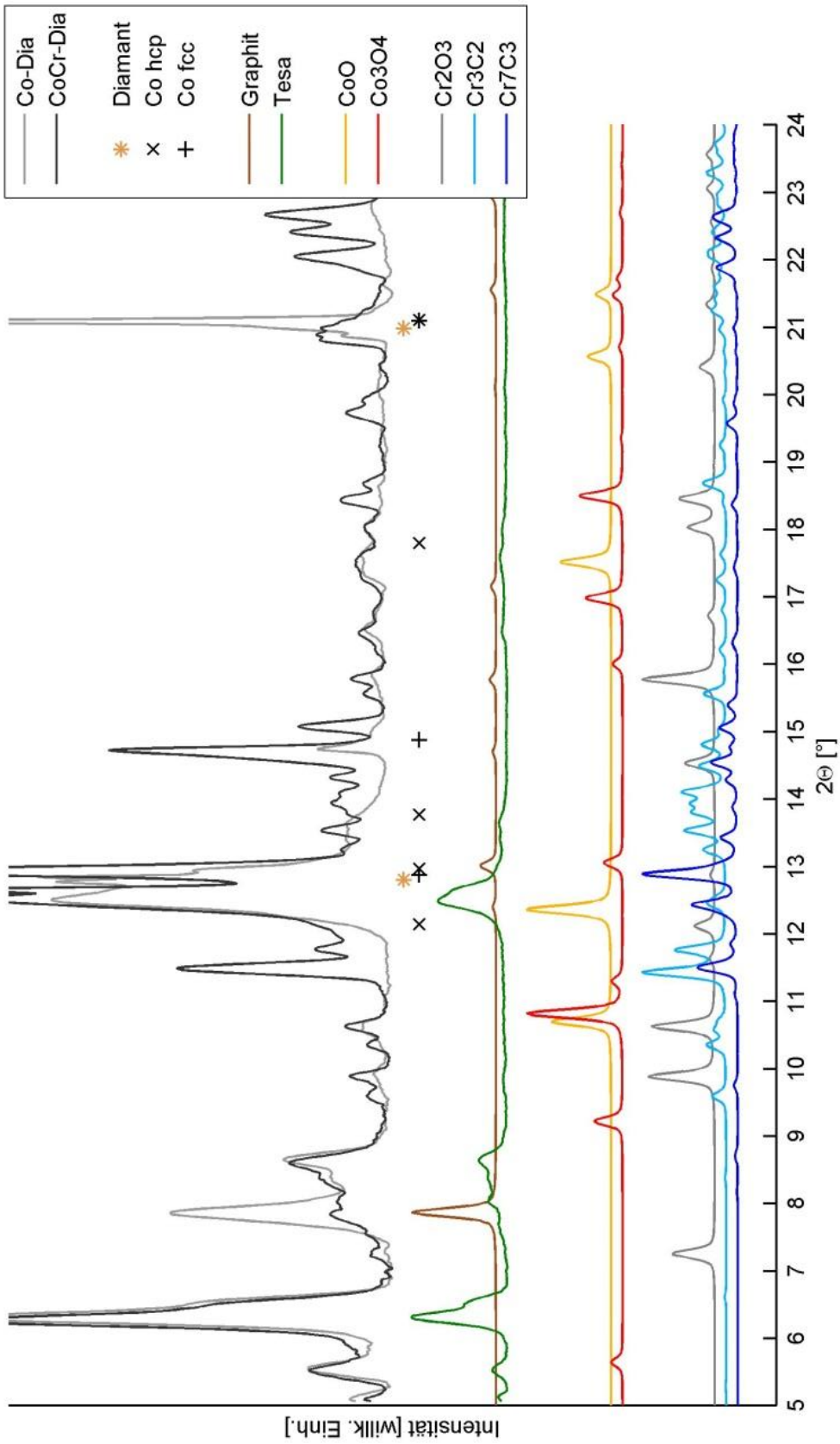


Abbildung 4.27: Diffraktogramme der Co(Cr)-Dia Proben, der Referenzmessung von Tesa-film sowie die berechneten Streuwinkelpositionen und Diffraktogramme der betrachteten Referenzstrukturen (Diamant, Graphit, Co hcp, Co fcc, CoO, Co₃O₄, Cr₂O₃, Cr₃C₂, Cr₇C₃).

4.3.3.3 Fe-xCr-Dia

Abbildung 4.28 zeigt die Diffraktogramme der Fe-xCr-Dia Probenserien sowie die berechnete Graphit-Referenz. Die Diffraktogramme wurden auf den Winkelbereich $7^\circ \leq 2\theta \leq 8,6^\circ$, in welchem der dominante Graphit-Reflex liegt, reduziert. Es wurde eine Probenserie mit Chromgehalten von $x\text{Cr}=0\%$ bis $x\text{Cr}=15\%$ sowie eine weitere Probenserie mit nur geringen Chromgehalten von $x\text{Cr} \leq 0,5\%$ untersucht.

Entgegen der bisherigen Ergebnisse, welche die Bildung von Graphit bei der Verwendung einer eisenhaltigen Metallmatrix zeigen (siehe Unterabschnitte 4.3.1.2, 4.3.2.2 und 4.3.3.1), weisen die untersuchten Proben keine Anzeichen von Graphit auf. Es konnte vielmehr reproduzierbar festgestellt werden, dass weder die Diamanten, welche aus einer reinen Eisenmatrix ($x\text{Cr}=0\%$), noch diejenigen, welche aus einer Eisen- und Chromhaltigen Matrix extrahiert wurden, Graphit enthalten.

Da die Fe-xCr-Dia Proben auf die gleiche Weise wie die FeCu(Cr)-Dia Proben hergestellt wurden, scheidet der Herstellungsprozess als Erklärung dieses Ergebnisses aus. Ein möglicher Grund für die Unterdrückung der Graphitisierung kann die Korngröße des verwendeten Eisenpulvers sein. Für die Fe-xCr-Dia Segmente wurde feinkörniges ($3\text{-}5\mu\text{m}$), für diejenigen der FeCu(Cr)-Dia Segmente grobkörniges Metallpulver ($<75\mu\text{m}$) verwendet, siehe Unterkapitel 4.1.

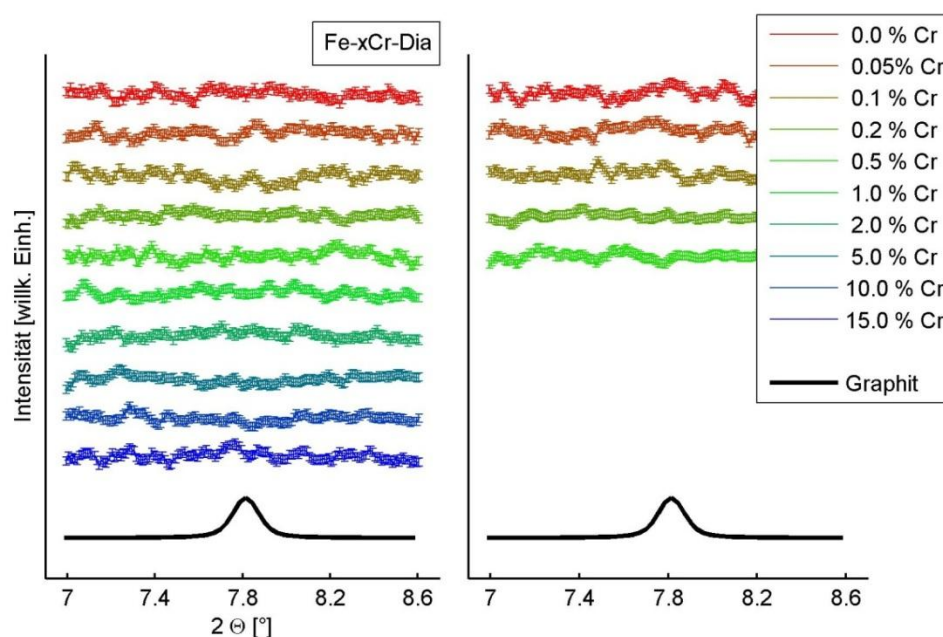


Abbildung 4.28: *Diffraktogramme der Fe-xCr-Dia Probenserien sowie der Graphit-Referenz.*

4.3.3.4 Co-xCr-Dia

Abbildung 4.29 zeigt die Diffraktogramme der Co-xCr-Dia Probenserien sowie die berechnete Graphit-Referenz. Die Diffraktogramme wurden auf den Winkelbereich $7^\circ \leq 2\theta \leq 8,6^\circ$, in welchem der dominante Graphit-Reflex liegt, reduziert. Es wurden zwei Probenserien mit Chromgehalten von $x_{Cr}=0\%$ bis $x_{Cr}=15\%$ untersucht.

Beide Probenserien zeigen reproduzierbar, dass die Reflexintensität des [200] Graphit-Reflexes für geringe Chromgehalte abnimmt und für höhere Chromanteile auf schwachem Niveau schwankt.

Um ein Maß der am Streuprozess beteiligten Graphitmenge zu bestimmen, wurden die Flächen unter den Graphit-Reflexen, welche proportional zur Gesamt-Streuintensität sind, ermittelt. Hierzu wurden zunächst die Streukurven beider Probenserien gemittelt und anschließend Gauß-Kurven an die Graphit-Reflexe angepasst. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.30 dargestellt.

Sowohl die lineare (rechts oben) wie auch die halblogarithmische Darstellung (rechts unten) zeigt, dass durch die Beimischung geringer Mengen an Chrom ($x_{Cr}=0,05-0,2\%$) die Bildung von Graphit stetig reduziert wird. Ab einem Chromanteil von $x_{Cr}=0,2\%$ hat die Erhöhung des Chromgehaltes jedoch keine signifikanten Auswirkungen mehr auf die sich bildende Menge an Graphit.

Zusammenfassend zeigen die Messdaten der Co-xCr-Dia Probenserien in Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen (siehe Co(Cr)-Dia Proben, Unterabschnitt 4.3.3.2), dass die Bildung von Graphit durch die Zugabe von Chrom reduziert werden kann.

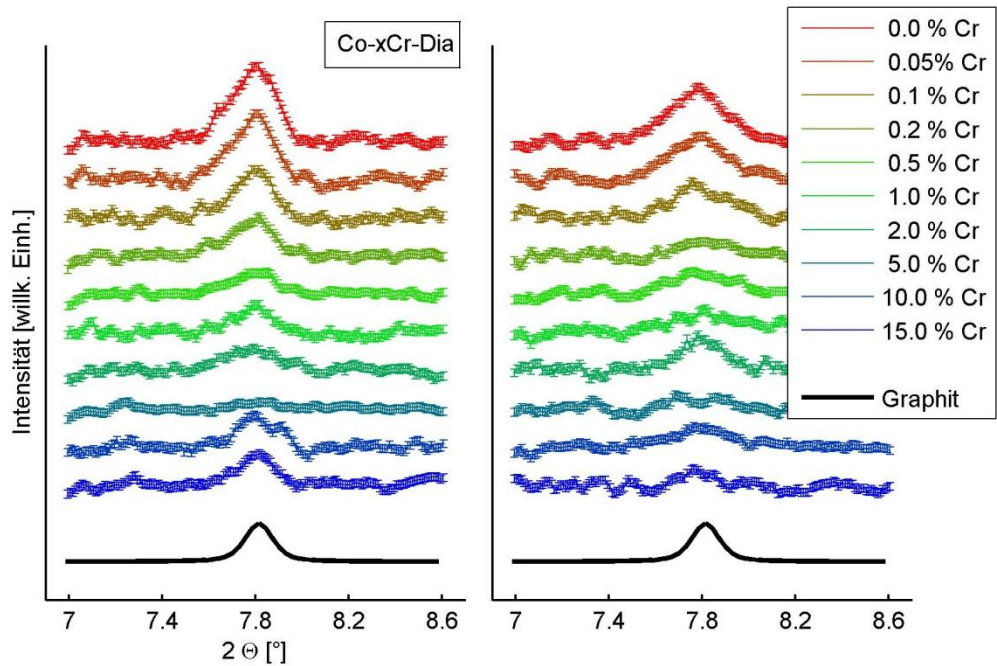


Abbildung 4.29: *Diffraktogramme der Co-xCr-Dia Probenserien sowie der Graphit-Referenz.*

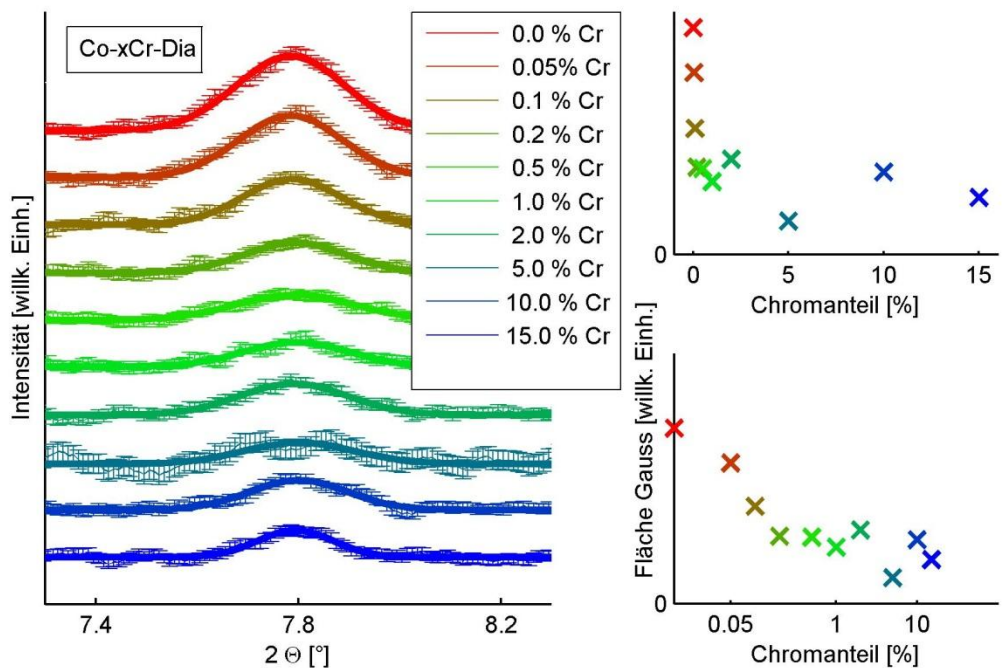


Abbildung 4.30: *(links): Anpassung einer Gauß-Kurve an die gemittelten Diffraktogramme der Co-xCr-Dia Proben. (rechts): Fläche unter der Gauß-Kurve gegen Chromgehalt (oben in linearer und unten in halb-logarithmischer Darstellung).*

4.3.3.5 Ni-xCr-Dia

Abbildung 4.31 zeigt die Diffraktogramme der Ni-xCr-Dia Probenserien sowie die berechnete Graphit-Referenz. Die Diffraktogramme wurden auf den Winkelbereich $7^\circ \leq 2\theta \leq 8,6^\circ$, in welchem der dominante Graphit-Reflex liegt, reduziert. Es wurden zwei Probenserien mit Chromgehalten von $x_{Cr}=0\%$ bis $x_{Cr}=15\%$ untersucht.

Beide Probenserien zeigen reproduzierbar, dass die Reflexintensität des [200] Graphit-Reflexes stark schwankt und erst für einen sehr großen Chromgehalt von $x_{Cr}=15\%$ abnimmt.

Das Maß der am Streuprozess beteiligten Graphitmenge wurde wie bereits im vorherigen Unterabschnitt (4.3.3.4) abgeschätzt und ist in Abbildung 4.30 dargestellt.

Sowohl die lineare (rechts oben) wie auch die halblogarithmische Darstellung (rechts unten) zeigt, dass erst die Beimischung von 15% Chrom ($x_{Cr}=15\%$) zu einer deutlichen Reduzierung der Graphitmenge führt. Für Chromanteile von maximal 10% ($x_{Cr} \leq 10\%$) kann kein systematischer Zusammenhang zwischen dem Chromgehalt und der Stärke der Graphitisierung ausgemacht werden.

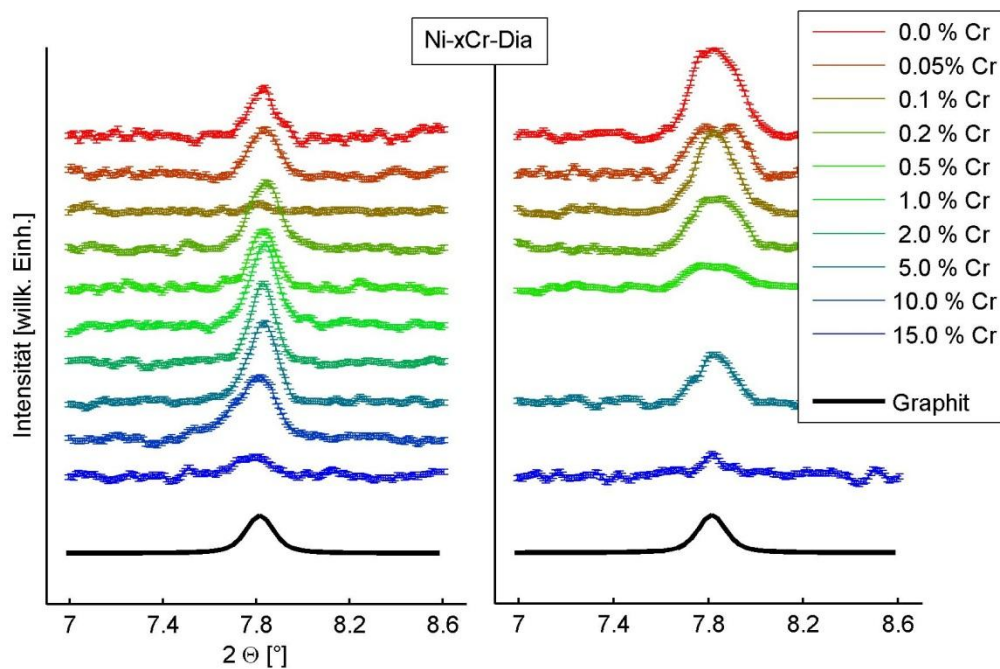


Abbildung 4.31: *Diffraktogramme der Ni-xCr-Dia Probenserien sowie der Graphit-Referenz.*

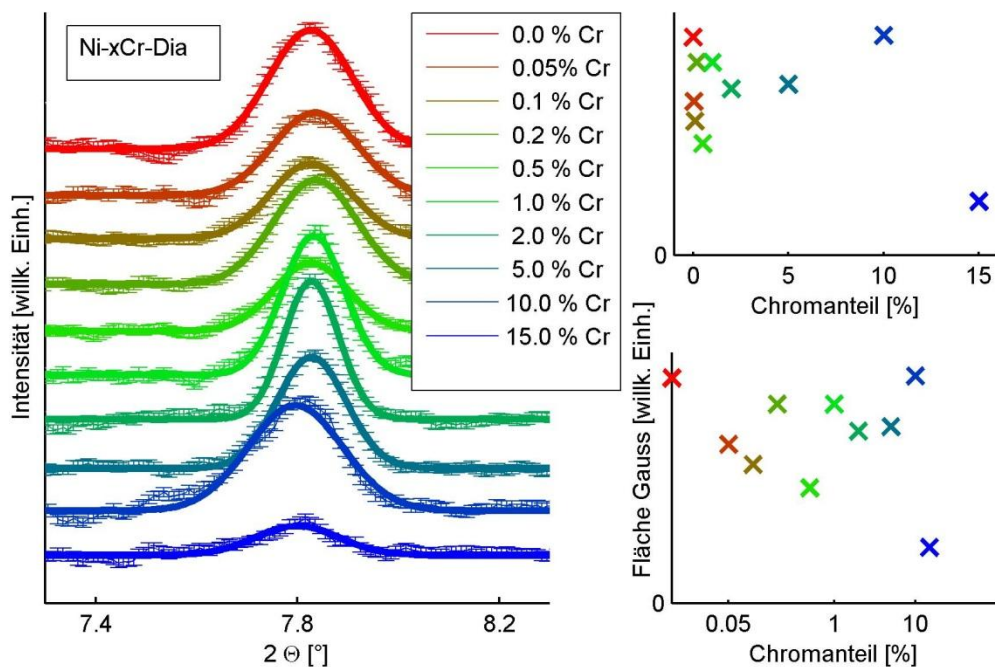


Abbildung 4.32: *(links): Anpassung einer Gauß-Kurve an die gemittelten Diffraktogramme der Ni-xCr-Dia Proben. (rechts): Fläche unter der Gauß-Kurve gegen Chromgehalt (oben in linearer und unten in halb-logarithmischer Darstellung).*

5 Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der in Kapitel 4 beschriebenen Experimente, welche in Tabelle 5.1 zusammengefasst sind, diskutiert. Zunächst werden die röntgenographischen Strukturanalysen bezüglich der Kohlenstoffreaktivitäten der verwendeten Metalle, speziell die Fähigkeit Metallkarbid-Strukturen zu bilden oder die Graphitisierung der Diamantstruktur zu katalysieren, betrachtet. Die Erkenntnisse zusätzlicher Rasterelektronenmikroskopie (REM) Untersuchungen werden ebenfalls diskutiert. Abschließend erfolgt ein Vergleich der verwendeten Extraktionsverfahren. Hierzu werden das mechanische Herausbrechen der Diamanten aus der gesinterten Metallmatrix wie auch das chemische Ätzverfahren zur Auflösung der Metallmatrix hinsichtlich ihrer Einflüsse auf das Messergebnis bewertet.

5.1 Chrom

Chrom konnte sowohl in der ex situ wie auch in situ untersuchten Cr-Dia Probe als ein sehr starker Karbidbilder identifiziert werden. Die gebildeten Cr_3C_2 und Cr_7C_3 Chromkarbid-Strukturen erwiesen sich in dem gesamten Temperaturbereich von $20^\circ\text{C} \leq T \leq 600^\circ\text{C}$ als stabil. Die Übereinstimmung der Diffraktogramme der Cr-Dia (chem) und Cr-Dia (mech) sowie die Reproduzierbarkeit der Cr-Dia (in situ) Diffraktogramme lassen die Schlussfolgerung zu, dass eine große Menge an polykristallinen Chromkarbid-Strukturen gebildet wurde.

Tabelle 5.1: *Ergebnisse der röntgenographischen Phasenanalysen. (x): vorhanden, (-): nicht vorhanden.*

Probe	Graphit	Karbide	Anmerkungen
<i>Einkomponentige Matrizes ex situ</i>			
Cr-Dia	-	x	Starke Karbidbildung (Cr_3C_2 & Cr_7C_3) Kein Unterschied zw. (chem) & (mech)
Fe-Dia (chem)	x	-	Starke Graphitisierung
Fe-Dia (mech)	-	-	Kein Graphit
Co-Dia	x	-	Stärkere Graphitisierung in (chem) Kobalt nur in (mech)
Ni-Dia	x	-	Nickel nur in (mech)
Cu-Dia	-	-	Kupfer nur in (mech)
<i>Einkomponentige Matrizes in situ</i>			
Cr-Dia	-	x	Starke Karbidbildung (Cr_3C_2 & Cr_7C_3) Kein Temperatureffekt
Fe-Dia	x	x	Hinweise auf (einkristalline) Eisenkarbide Graphit oxidiert für $T \geq 550^\circ\text{C}$
Co-Dia	x	-	Graphit oxidiert für $T \geq 550^\circ\text{C}$ Oxidation von Kobalt
Ni-Dia	x	-	Nickel oxidiert für $400^\circ\text{C} \leq T \leq 550^\circ\text{C}$ Graphit oxidiert für $T \geq 500^\circ\text{C}$
Cu-Dia	-	-	keine Graphit- oder Karbidbildung
<i>Zweikomponentige Matrizes</i>			
FeCu-Dia / FeCuCr-Dia	x -	x x	Graphit nur in FeCu-Dia Bildung von Eisenkarbid Keine Bildung von Chromkarbid
Co-Dia / CoCr-Dia	x -	- x	Graphit nur in Co-Dia Bildung von Chromkarbid Keine Bildung von Kobaltkarbid
Fe-xCr-Dia	-	Keine Graphitbildung (unabhängig vom Chromgehalt)	
Co-xCr-Dia	x	Chromgehalte $x\text{Cr} \leq 0,2\%$ reduzieren die Graphitbildung	
Ni-xCr-Dia	x	Chromgehalt $x\text{Cr} = 15\%$ reduziert die Graphitbildung	

Die zusätzliche REM-Untersuchung der Cr-Dia Probe (siehe Anhang A2) zeigt eine brüchige Reaktionsschicht auf der Oberfläche der Diamanten und steht somit im Einklang mit der röntgenographischen Phasenanalyse.

In der 15% Chrom enthaltenden CoCr-Dia Probe konnten ebenfalls Chromkarbide nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu kann die Bildung von Chromkarbid-Strukturen in der FeCuCr-Dia Probe im Rahmen der experimentellen Auflösung ausgeschlossen werden. Die Tatsache, dass in dieser Probe keine Chromkarbide gebildet wurden, lässt sich durch die Bildung von Eisenkarbiden erklären. Der gelöste Kohlenstoff diffundiert in die stark eisenhaltige Metallmatrix und begünstigt dadurch die Bildung von Eisenkarbid-Strukturen an der Diamantoberfläche. Auf diese Weise wird die Diamantstruktur geschützt und die weitere Kohlenstoffdiffusion unterdrückt. Zur Bildung einer signifikanten Menge an Chromkarbiden steht demnach keine ausreichende Menge an gelöstem Kohlenstoff zur Verfügung.

Weiterhin zeigen die Ergebnisse, dass die unerwünschte Graphitisierung der Diamantstruktur durch eine Beimischung von Chrom effektiv reduziert werden kann. Insgesamt lässt sich die Tendenz erkennen, dass die Menge an Graphit in den untersuchten Proben mit einem steigendem Chromanteil innerhalb der Metallmatrix abnimmt.

- Diejenigen Diamanten, welche aus einer reinen Chrommatrix extrahiert wurden, weisen kein Graphit auf.
- Die Co-xCr und Ni-xCr Probenserien zeigen, dass die Menge an Graphit mit steigendem Chromanteil abnimmt.
- Durch die Zugabe von 15% Chrom konnte die Graphitbildung in den FeCu(Cr)-Dia und Co(Cr)-Dia Proben vollständig unterdrückt werden.

5.2 Eisen

Im Rahmen der experimentellen Auflösung kann die Bildung von Fe_3C und Fe_7C_3 Eisenkarbiden nicht vollständig geklärt werden. Die Hinweise auf Eisenkarbid-Strukturen, welche sowohl die ex situ wie auch die in situ Untersuchung der Fe-Dia Probe liefern, zeigen einzeln auftretende Bragg-Reflexe großer Intensität. Hieraus lässt sich, im Gegensatz zur polykristallinen Natur der Chromkarbide, die Existenz von wenigen großen einkristallinen Eisenkarbid-Strukturen ableiten.

Die zusätzliche REM-Aufnahme zeigt eine starke Veränderung der Diamantoberfläche (siehe Anhang A2). Die ungleichmäßig ausgebildete Reaktionsschicht weist keine Ähnlichkeit mit derjenigen der Cr-Dia REM-Aufnahme auf und deutet nicht auf die Bildung von Karbidstrukturen hin. Vielmehr zeigt die REM-Untersuchung eine signifikante Degradierung der Diamanten, wie sie für einen starken Graphitisierungsprozess zu erwarten ist. Bezogen auf die verwendete Herstellungsrouten samt den gewählten Herstellungsparametern kann somit gefolgert werden, dass die Fähigkeit Metallkarbide zu bilden für Eisen geringer ausgeprägt ist als für Chrom.

Die starke Kohlenstoffreaktivität von Eisen in Form einer katalytischen Wirkung auf die Graphitisierung der Diamantstruktur während des Sinterprozesses kann durch die XRD-Studien sowie die REM-Aufnahmen bestätigt werden. Speziell die Fe-Dia (chem), Fe-Dia (in situ) und FeCu-Dia Proben weisen große Mengen an Graphit auf. Die Tatsache, dass für die Fe-Dia (mech) Probe kein Graphit nachgewiesen werden konnte, lässt sich durch das Abbrechen der Graphitschicht bei dem mechanischen Herausbrechen des Diamanten aus der gesinterten Eisenmatrix erklären. Diese Erkenntnis bestätigt indirekt, dass die Bildung von Graphit zu einer schwachen Diamant-Bindung innerhalb der Metallmatrix führt.

Die Beobachtung, dass unabhängig vom Chromgehalt und reproduzierbar in beiden Fe-xCr-Dia Probenserien kein Graphit gebildet wurde, steht im Widerspruch zu den bisher diskutierten Ergebnissen. Diese Erkenntnis lässt vermuten, dass die Korngröße des Metallpulvers, welche für die Fe-xCr-Dia Proben 3-5µm und alle anderen eisenhaltigen Metallmatrizes <75µm betrug, die Kohlenstoffreaktivität beeinflusst.

Insgesamt verhalten sich die untersuchten eisenbasierten Metallmatrizes nicht einheitlich. Aus diesem Grund kann die Art und Stärke der Kohlenstoffreaktivität von Eisen durch die gewonnenen Messdaten nicht zusammenfassend beschrieben werden. Es besteht vielmehr die Vermutung, dass die chemische Reaktion zwischen Eisen und Kohlenstoff sensitiv gegenüber geringe Variationen im Herstellungsprozess ist. Mögliche Einflussfaktoren können die Korngröße des Metallpulvers sowie die Sintertemperatur, -dauer oder -atmosphäre sein.

5.3 Kobalt

Die Bildung von Graphit konnte für nahezu alle kobaltbasierten Metallmatrizes nachgewiesen werden. Da die gewählten Sintertemperaturen die direkte Umwandlung von Diamant in Graphit unter Sauerstoffabschluss und ohne die Anwesenheit eines Katalysators nicht zuließen (vergleiche Abschnitt 2.3.2), kann die nachgewiesene Graphitisierung eindeutig auf die katalytische Wirkung von Kobalt zurückgeführt werden.

Die Unterdrückung der Graphitisierung innerhalb der CoCr-Dia Probe lässt sich durch die Beimischung von Chrom erklären. Durch die Formation stabiler Chromkarbid-Strukturen auf der Diamantoberfläche wird die Diamantstruktur geschützt und die Graphitisierung zunehmend unterdrückt.

Ergänzend zeigen die Charakterisierungen der Co-xCr-Dia Probenserien übereinstimmend eine Abnahme der Graphitmenge durch die Erhöhung des Chromanteils auf bis zu $x_{Cr} \leq 0,2\%$. Darüber hinaus konnte, selbst durch eine stärkere Beimischung von bis zu 15% Chrom, keine weitere systematische Abnahme des Graphitanteils oder gar vollständige Unterdrückung der Graphitisierung festgestellt werden.

Die REM-Aufnahme einer Co-Dia Probe, welche verglichen mit der einer Fe-Dia Probe eine schwächere Beschädigung des Diamanten aufweist (siehe Anhang A2), impliziert zudem, dass die Wechselwirkung von Kobalt mit Diamant während des Sintervorganges schwächer ausgeprägt ist als diejenige von Eisen mit Diamant.

Basierend auf den Messergebnissen lässt sich das chemische Verhalten von Kobalt während des Sinterprozesses auf die Katalyse der Diamant-Graphit-Umwandlung beschränken. Die Graphitisierung und somit unerwünschte Schädigung der Diamantstruktur lässt sich jedoch bereits durch die Zugabe einer kleinen Menge Chrom reduzieren. Hinweise auf die Bildung von Kobaltkarbid-Strukturen konnten nicht gefunden werden.

5.4 Nickel

Die Untersuchung der Diamanten, welche aus nickelbasierten Metallmatrizes extrahiert wurden, liefern keine Hinweise auf die Bildung von Karbidstrukturen. Alle untersuchten Proben weisen eine signifikante Menge an Graphit auf. Im Unterschied zu Co-xCr-Dia Proben zeigen die Ergebnisse der Ni-xCr-Dia Probenserien, dass die Bildung von Graphit erst durch einen hohen Chromanteil von $x_{Cr}=15\%$ effektiv reduziert wird.

Die REM-Aufnahme einer Ni-Dia Probe macht auf der kompletten Diamantoberfläche eine gleichmäßig schwache Degradierung des Diamanten sichtbar. Eine starke Schädigung der Diamantstruktur kann nur vereinzelt, meist an den Ecken und Kanten des Diamanten, festgestellt werden.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass die Stärke der Kohlenstoffreaktivität von Nickel in etwa derjenigen von Kobalt entspricht und schwächer ausgeprägt ist als diejenige von Eisen.

5.5 Kupfer

Sowohl anhand der röntgenografischen Strukturanalysen wie auch aufgrund der REM-Aufnahme kann die Kohlenstoffreaktivität von Kupfer als vernachlässigbar schwach angenommen werden. So konnten weder in den röntgenographisch untersuchten Cu-Dia Proben Hinweise auf die Bildung von Graphit oder Karbid, noch in den REM-Aufnahmen eine nennenswerte Veränderung der Diamantoberfläche nachgewiesen werden.

5.6 Extraktionsverfahren

Die Diffraktogramme der mechanisch und chemisch aus einer gesinterten Chrommatrix extrahierten Diamanten stimmen überein und zeigen reproduzierbar die Bildung von pulverförmigen Chromkarbid-Strukturen. Hieraus kann geschlussfolgert werden, dass das chemische Ätzverfahren unter Verwendung anorganischer Säure weder die Bildung noch den Zerfall stabiler Karbidstrukturen zur Folge hat.

Um einen möglichen Einfluss der Extraktionsverfahren auf die Bildung oder den Zerfall von Graphit abzuschätzen, werden die Ergebnisse der ex situ untersuchten Cr/Co/Ni/Cu -Dia Proben betrachtet. Diejenigen Diamanten, welche in einer Chrom- oder einer Kupfermatrix gesintert wurden, weisen unabhängig vom Extraktionsverfahren keine Anzeichen einer Graphitbildung auf. Somit kann die Graphitisierung der Diamantstruktur durch das chemische Ätzverfahren ausgeschlossen werden. Sowohl für die mechanisch herausgebrochenen wie auch für die chemisch extrahierten Diamanten, welche in einer Kobalt- oder einer Nickelmatrix gesintert wurden, konnte die Bildung von Graphit nachgewiesen werden. Das chemische Ätzverfahren führt demnach auch nicht zu einem Zerfall von Graphit.

Auffällig ist jedoch, dass der Graphitanteil der mechanisch aus einer Eisen-, Kobalt- oder Nickelmatrix herausgebrochenen Diamanten geringer ist als derjenige der chemisch extrahierten Diamanten. Diese Beobachtung lässt sich durch das Abbrechen der nur schwach an den Diamanten gebundenen Graphitschicht erklären. In Bezug auf die Diamant-Metall-Bindungsstärke in gesinterten Diamantsegmenten kann hieraus abgeleitet werden, dass die Existenz von Graphit innerhalb der Diamant-Metall-Grenzfläche zu einer Schwächung der Bindungsstärke führt.

Zusammenfassend wird durch den Vergleich der M-Dia (chem) und M-Dia (mech) Proben (M = Cr, Fe, Co, Ni und Cu) ersichtlich, dass das chemische Ätzverfahren zum Extrahieren der Diamanten aus der gesinterten Metallmatrix keinen Einfluss auf die Bildung oder Zerstörung der Graphit- oder Metallkarbid-Strukturen hat.

Das chemische Extraktionsverfahren beeinflusst lediglich die metallische Matrix. Reste der reinen Metallphasen können nur unter Verwendung des mechanischen Herausbrechens als Extraktionsmethode nachgewiesen werden. Durch das chemische Ätzverfahren wird die Metallmatrix hingegen gänzlich aufgelöst.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Zunächst werden die wichtigsten Ergebnisse dieser Dissertation zusammengefasst und im Kontext relevanter Literatur diskutiert. Anschließend werden Anhaltspunkte zur Optimierung der Zusammensetzung vakuumgesinterter diamantimprägnierter Metallmatrix-Verbundwerkstoffe abgeleitet. Zum Schluss dieser Arbeit erfolgt ein Ausblick. In diesem wird die Einführung weiterer Untersuchungsmethoden angeregt und neue, auf den bereits erzielten Ergebnissen aufbauende, experimentelle Studien vorgeschlagen. In Anhang A3 werden zudem Möglichkeiten zur Optimierung von XRD-Experimenten an extrahierten Diamanten diskutiert.

6.1 Zusammenfassung

Anhand der in Kapitel 4 vorgestellten Experimente konnte die Diamant-Metall-Grenzfläche in vakuumgesinterten Diamantverbundwerkstoffen, welche unter industriellen Bedingungen hergestellt wurden, mit Hilfe von Synchrotronstrahlung hinsichtlich ihrer atomaren Struktur untersucht werden. Die gewonnenen Erkenntnisse über die Bildung von Metallkarbiden und Graphit lassen Rückschlüsse auf die Kohlenstoffreaktivität der verwendeten Metalle während des Vakuumsinterprozesses zu und weisen zudem Möglichkeiten auf, die Metallmatrix-Zusammensetzung zu optimieren.

Die in Kapitel 5 ausführlich diskutierten Ergebnisse zeigen eindeutig eine Abnahme der Kohlenstoffreaktivität der Übergangsmetalle der 4. Periode des Periodensystems mit zunehmender elektronischer Besetzung des 3d-Orbitals. Während Chrom, dessen 3d-Orbital mit 4 von 10 möglichen Elektronen besetzt ist, als starker Karbidbildner identifiziert wurde, nimmt die Reaktivität gegenüber

Kohlenstoff für Eisen mit 6 Elektronen im 3d-Orbital, Kobalt mit 7 Elektronen und Nickel mit 8 Elektronen ab. Eisen bildet, wenn überhaupt, verglichen mit Chrom deutlich schwächer Karbidstrukturen an der Diamant-Metall-Grenzfläche aus. Kobalt und Nickel zeigen lediglich eine signifikante Kohlenstofflöslichkeit und treten daher ausschließlich als Katalysator der Diamant-Graphit-Phasenumwandlung auf. Kupfer, welches ein vollständig gefülltes 3d-Orbital besitzt, verhält sich chemisch inert gegenüber Kohlenstoff.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass sich die Beimischung von Chrom in eisen-, kobalt- und nickelbasierte Metallmatrixen positiv auf die atomare Struktur der Diamant-Metall-Grenzfläche auswirkt. Die Graphitisierung kann reduziert und die Diamant-Metall-Bindung durch die Bildung von stabilen Chromkarbiden erhöht werden.

Die Beobachtung, dass die chemische Affinität gegenüber Kohlenstoff direkt mit der elektronischen Besetzung des 3d-Orbitals korreliert ist, bestätigt die diesbezüglichen Aussagen von *Sung und Tai [Sun97]* und *Artini et al. [Art12]*. Ebenfalls in Übereinstimmung mit *Artini et al.* können die untersuchten Übergangsmetalle anhand ihres chemischen Verhaltens in drei Gruppen eingeteilt werden; in die Gruppe der Karbidbilder (Cr), diejenige der moderat wechselwirkenden Metalle (Fe, Co und Ni) sowie die Gruppe der chemisch inerten Elemente (Cu) [Art12]. Weiterhin konnte in Einklang mit der Literatur die gewünschte Beeinflussung der Diamant-Metall-Grenzflächenreaktion, insbesondere die Reduzierung der Graphitbildung und Intensivierung der Karbidbildung (vergleiche Unterkapitel 2.4), mit Hilfe von Chrom als Legierungselement festgestellt werden.

Die Beobachtung von *Molinari et al. [Mol90]*, dass Kobalt in diamantimprägnierten Metallmatrixwerkstoffen Karbide bildet bzw. bilden kann, konnte im Rahmen dieser Arbeit weder durch die ex situ Untersuchungen noch durch das in situ Experiment bestätigt werden. Da zudem seit 1990 keine weiteren Publikationen über die Bildung stabiler Kobaltkarbide in gesinterten Diamant-Metall-Verbundwerkstoffen berichtet haben, darf selbige zumindest angezweifelt werden.

Zur Realisierung einer kobaltfreien Metallmatrix, welche sowohl eine chemische Bindung der Diamanten wie auch eine möglichst geringe Graphitisierung der Diamantstruktur gewährleistet, legen die gewonnenen Erkenntnisse die Verwendung einer mit Chrom legierten Nickel- oder Kupfermatrix nahe.

Für eine Nickel-Chrom-Binderphase konnte bereits gezeigt werden, dass ein Chromanteil von 15% notwendig ist um die Bildung von Graphit effektiv zu reduzieren. Da Kobalt und Nickel ein nahezu identisches chemisches Verhalten

gegenüber Kohlenstoff aufweisen, ist zu erwarten, dass Chrom als Legierungselement innerhalb einer Nickelmatrix, wie für die CoCr-Dia Probe gezeigt werden konnte, stabile Chromkarbid-Strukturen bildet und somit eine starke chemische Bindung zwischen den Diamanten und der Nickel-Chrom-Matrix realisiert.

In einer kupferbasierten Metallmatrix hat Chrom lediglich die Aufgabe eine starke chemische Bindung des Diamanten an die Metallmatrix herzustellen. Der in etwa benötigte Chromgehalt kann anhand der Ergebnisse dieser Arbeit nicht präzise abgeschätzt werden. Eine Kupfermatrix besitzt im Allgemeinen den Vorteil, dass die Diamantstruktur während des Sinterprozesses nicht geschädigt wird. Nachteilig wirkt sich die schlechtere Bindung zwischen den Diamanten und der Kupfermatrix aus.

6.2 Ausblick

Die oberflächensensitive Methode der Rasterelektronenmikroskopie (REM) hat sich als geeignet erwiesen die Ergebnisse der mittels Röntgendiffraktion durchgeführten Strukturanalyse abzusichern und um eine direkte, optische Abbildung zu erweitern. Aus diesem Grund ist es ratsam REM-Untersuchungen zukünftig in einem größeren Umfang einzusetzen. Diese Studien können beispielsweise sehr gut im Vorfeld und zur Vorbereitung von meist zeitlich stark begrenzten Synchrotron XRD-Messzeiten durchgeführt werden. So ermöglichen REM-Vorcharakterisierungen interessante Proben von weniger interessanten zu unterscheiden und dadurch die limitierte Messzeit an einer Synchrotronstrahlungsquelle effektiver zu nutzen.

Zur grundlegenden Erforschung der chemischen Reaktionen an der Diamant-Metall-Grenzfläche sollte die Einführung und Anwendung weiterer wissenschaftlicher Untersuchungsmethoden in Erwägung gezogen werden. Um komplementäre Information über die kurzreichweitige Ordnung der Atome zu gewinnen, bietet sich insbesondere die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) an. Im Gegensatz zur XRD, welche die langreichweitige Ordnung einer periodischen Gitterstruktur auflöst, ist die XAS sensitiv gegenüber der kurzreichweitigen lokalen Anordnung der Atome. Darüber hinaus scheinen (molekulardynamische) Simulationsrechnungen geeignet zu sein, um das

Verständnis der Grenzflächenreaktionen während des Sinterprozesses zu erweitern [Nar08] [Tap07].

Die Tatsache, dass in den Fe-xCr-Dia Proben kein Graphit gebildet wurde, lässt vermuten, dass die Korngröße des Metallpulvers die Kohlenstoffreaktivität und somit die Grenzflächenreaktion beeinflusst (vergleiche Unterkapitel 5.2). Durch die Verwendung von Metallpulvern unterschiedlicher Korngrößen kann diesem Hinweis in einer eigenen Studie nachgegangen werden.

Einen bedeutenden Beitrag zur vollständigen Aufklärung der Diamant-Metall-Grenzflächenreaktionen kann die zeitaufgelöste in situ Untersuchung des Sinterprozesses liefern. Ein solches Experiment ließe sich aufgrund der hohen Brillanz der Röntgenstrahlung moderner Synchrotronstrahlungsquellen an selbigen realisieren. Die große Herausforderung hierbei ist die technische Realisierung einer geeigneten Probenzelle. Diese muss Temperaturrampen mit maximalen Temperaturen von bis zu $T=1200^{\circ}\text{C}$ und definierten Heiz- und Abkühlgradienten gewährleisten. Zur in situ Untersuchung des Heißpressens müssten zudem große Drücke realisiert werden können.

Da die Existenz von Karbidstrukturen für die Stärke der Diamant-Metall-Bindung von großem Interesse ist, erscheint es sinnvoll, in einer separaten Studie die Bildung und Struktur von Chrom- bzw.- Eisenkarbiden detailliert zu untersuchen. Durch die Vermessung einzelner Bragg-Reflexe kann zunächst die Struktur und Korngröße der Karbidphasen bestimmt werden. Hinweise auf Unterschiede in der Kristallinität von Chrom- bzw. Eisenkarbiden, welche eventuell auf unterschiedliche Bildungsprozesse zurückgeführt werden können, liefern die Ergebnisse dieser Arbeit. Die experimentellen Daten der Fe-Dia (in situ) und FeCu(Cr)-Dia Proben zeigen die Bildung von wenigen einkristallinen Eisenkarbid-Strukturen. Im Gegensatz dazu konnten die Chromkarbid-Strukturen eindeutig als polykristallin charakterisiert werden. Eine detaillierte Untersuchung der Bildung von Chromkarbid vermag zudem aufzudecken, inwiefern zur Bildung von Metallkarbid-Strukturen in einem Zwischenschritt zunächst Graphit gebildet wird oder nicht. Ein solches Experiment könnte sowohl in situ, wie auch ex situ anhand einer Probenserie mit variierenden Sinterdauern realisiert werden. Durch eine starke Verkürzung der Sinterdauer sollte die Graphitisierung der Diamantstruktur innerhalb einer reinen Chrommatrix, sofern diese als Zwischenschritt bei der Bildung von Chromkarbid Strukturen existiert, nachgewiesen werden können.

A1 Kristall-Strukturdaten

Die folgenden Strukturdaten wurden verwendet, um mit Hilfe des Programmes POUDRIX V2 [POU09] [Alt87] die zur Auswertung benötigten Diffraktogramme der Referenzstrukturen zu berechnen.

Co fcc

Raumgruppe: FM3M
 Kristallsystem: kubisch

Gitterparameter:

a, b, c [Å]	3.548	3.548	3.548
α, β, γ [°]	90	90	90

Asymmetrische Besetzung der Einheitszelle:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>Besetzung</i>	<i>Multiplizität</i>
Co	0	0	0	1	1

Quelle: *American Mineralogist Crystal Structure Database*
<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>
 (27.06.2013)

Primärquelle: R.W.G. Wyckoff,
Crystal Structures 1, 7-83, (1963)
 2nd Edition, Interscience Publishers, New York

Co hcp

Raumgruppe: P63/MMC

Kristallsystem: hexagonal

Gitterparameter:

a, b, c [Å] 2.507 2.507 5.069

α, β, γ [°] 90 90 120

Asymmetrische Besetzung der Einheitszelle:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>Besetzung</i>	<i>Multiplizität</i>
Co	1/3	2/3	1/4	1	1

Quelle: *American Mineralogist Crystal Structure Database*
<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>
 (27.06.2013)

Primärquelle: R.W.G. Wyckoff,
Crystal Structures 1, 7-83, (1963)
 2nd Edition, Interscience Publishers, New York

CoO

Raumgruppe: FM3M

Kristallsystem: kubisch

Gitterparameter:

a, b, c [Å] 4.267 4.267 4.267

α, β, γ [°] 90 90 90

Asymmetrische Besetzung der Einheitszelle:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>Besetzung</i>	<i>Multiplizität</i>
Co	0	0	0	1	1
O	0.5	0.5	0.5	1	1

Quelle: *American Mineralogist Crystal Structure Database*
<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>
 (27.06.2013)

Primärquelle: R.W.G. Wyckoff,
Crystal Structures 1, 85-237, (1963)
 2nd Edition, Interscience Publishers, New York

Co₂C

Auflistungen der Reflexe mit den größten Intensitäten:

<i>Intensität</i>	d_{hkl} [Å]	2θ [°] (bei $\lambda = 0.459$ Å)
sehr groß	2.1127	12.48
groß	1.9826	13.30
groß	1.1680	22.67
groß	1.1267	23.52

Quelle: L.J.E. Hofer, C. Peebles,
Preparation and X-Ray Diffraction Studies of a New Cobalt carbide,
American Chemical Society 69(4), 893-899 (1947)

Co₃O₄

Raumgruppe: FD3M

Kristallsystem: kubisch

Gitterparameter:

a, b, c [Å] 8.082 8.082 8.082

α, β, γ [°] 90 90 90

Asymmetrische Besetzung der Einheitszelle:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>Besetzung</i>	<i>Multiplizität</i>
Co	0.125	0.125	0.125	1	0.25
Co	0.5	0.5	0.5	1	0.5
O	0.2627	0.2627	0.2627	1	1

Quelle: *American Mineralogist Crystal Structure Database*
<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>
(27.06.2013)

Primärquelle: X. Liu, C.T. Prewitt,
High-temperature X-ray diffraction study of Co₃O₄: transition from normal to disordered spinel,
Physics and Chemistry of Minerals 17, 168-172 (1990)

Cr₂O₃

Raumgruppe: R-3C
 Kristallsystem: hexagonal
 Gitterparameter:

a, b, c [Å]	4.961	4.961	13.599
α, β, γ [°]	90	90	120

Asymmetrische Besetzung der Einheitszelle:

	x	y	z	Besetzung	Multiplizität
Cr	0	0	0.3475	1	2/3
O	0.306	0	0.25	1	1

Quelle: *American Mineralogist Crystal Structure Database*
<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>
 (27.06.2013)

Primärquelle: R.E. Newnham, Y.M. de Haan
Refinement of the alpha Al₂O₃, Ti₂O₃, V₂O₃ and Cr₂O₃ structures,
Zeitschrift für Kristallographie 117, 235-237 (1962)

Cr₃C₂

Raumgruppe: PNMA
 Kristallsystem: orthogonal
 Gitterparameter:

a, b, c [Å]	5.533	2.829	11.472
α, β, γ [°]	90	90	90

Asymmetrische Besetzung der Einheitszelle:

	x	y	z	Besetzung	Multiplizität
Cr	0.0157	0.25	0.4015	1	1
Cr	0.1808	0.25	0.7737	1	1
Cr	0.8691	0.25	0.9312	1	1
C	0.1008	0.25	0.2055	1	1
C	0.2432	0.25	0.9536	1	1

Quelle: *American Mineralogist Crystal Structure Database*
<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>
 (27.06.2013)

Primärquelle: S. Rundqvist, G. Runnsjo,
Crystal structure refinement of Cr₃C₂,
Acta Chemica Scandinavica 23, 1191-1199 (1969)

Cr₇C₃

Raumgruppe: PMCN
 Kristallsystem: orthogonal
 Gitterparameter:

a, b, c [Å]	7.01	12.142	4.526
α, β, γ [°]	90	90	90

Asymmetrische Besetzung der Einheitszelle:

	x	y	z	Besetzung	Multiplizität
Cr	0.064	0.811	0.056	1	1
Cr	0.25	0.626	0.057	1	0.5
Cr	0.25	0.206	0.25	1	0.5
Cr	0.25	0.416	0.261	1	0.5
Cr	0.065	0.021	0.25	1	1
C	0.25	0.562	0.459	1	0.5
C	0.029	0.342	0.028	1	1

Quelle: *American Mineralogist Crystal Structure Database*
<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>
 (27.06.2013)

Primärquelle: M. Rouault, P. Herpin, M. Fruchart,
Etude cristallographique des carbures Cr₇C₃ et Mn₇C₃,
 Annales de Chimie 5, 461-470 (1970)

Cu

Raumgruppe: FM3M
 Kristallsystem: kubisch
 Gitterparameter:

a, b, c [Å]	3.615	3.615	3.615
α, β, γ [°]	90	90	90

Asymmetrische Besetzung der Einheitszelle:

	x	y	z	Besetzung	Multiplizität
Cu	0	0	0	1	1

Quelle: *American Mineralogist Crystal Structure Database*
<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>
 (27.06.2013)

Primärquelle: R.W.G. Wyckoff,
Crystal Structures 1, 7-83, (1963)
 2nd Edition, Interscience Publishers, New York

Diamant

Raumgruppe: FD3M

Kristallsystem: kubisch

Gitterparameter:

a, b, c [Å] 3.567 3.567 3.567

α, β, γ [°] 90 90 90

Asymmetrische Besetzung der Einheitszelle:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>Besetzung</i>	<i>Multiplizität</i>
C	0	0	0	1	1

Quelle: *American Mineralogist Crystal Structure Database*
<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>
 (27.06.2013)

Primärquelle: R.W.G. Wyckoff,
Crystal Structures 1, 7-83, (1963)
 2nd Edition, Interscience Publishers, New York

Fe bcc

Raumgruppe: IM3M

Kristallsystem: kubisch

Gitterparameter:

a, b, c [Å] 2.866 2.866 2.866

α, β, γ [°] 90 90 90

Asymmetrische Besetzung der Einheitszelle:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>Besetzung</i>	<i>Multiplizität</i>
Fe	0	0	0	1	1

Quelle: *American Mineralogist Crystal Structure Database*
<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>
 (27.06.2013)

Primärquelle: R.W.G. Wyckoff,
Crystal Structures 1, 7-83, (1963)
 2nd Edition, Interscience Publishers, New York

Fe fcc

Raumgruppe: FM3M

Kristallsystem: kubisch

Gitterparameter:

a, b, c [Å] 3.591 3.591 3.591

α , β , γ [°] 90 90 90

Asymmetrische Besetzung der Einheitszelle:

	x	y	z	Besetzung	Multiplizität
Fe	0	0	0	1	1

Quelle: *American Mineralogist Crystal Structure Database*
<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>
 (27.06.2013)

Primärquelle: R.W.G. Wyckoff,
Crystal Structures 1, 7-83, (1963)
 2nd Edition, Interscience Publishers, New York

Fe₃C (Zementit)

Raumgruppe: PNMA

Kristallsystem: orthorhombisch

Gitterparameter:

a, b, c [Å] 5.092 6.741 4.527

α , β , γ [°] 90 90 90

Asymmetrische Besetzung der Einheitszelle:

	x	y	z	Besetzung	Multiplizität
Fe	0.1834	0.0689	0.3344	1	1
Fe	0.0388	0.25	0.8422	1	0.5
C	0.8764	0.25	0.4426	1	0.5

Quelle: *American Mineralogist Crystal Structure Database*
<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>
 (27.06.2013)

Primärquelle: D. Fruchart, P. Chaudouet, R. Fruchart, A. Rouault, J.P. Senateur
Etudes structurales de composés de type cémentite: effet de l'hydrogène sur Fe₃C suivi par diffraction neutronique. Spectrométrie Mossbauer sur FeCo₂B et Co₃B dopés au ⁵⁷Fe,
Solid State Chemistry 51, 246-252 (1984)

Fe₇C₃

Raumgruppe: PNMA

Kristallsystem: orthorhombisch

Gitterparameter:

a, b, c [Å] 4.537 6.892 11.913

 α, β, γ [°] 90 90 90

Asymmetrische Besetzung der Einheitszelle:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>Besetzung</i>	<i>Multiplizität</i>
Fe	0.25	0.07	0.02	1	1
Fe	0.00	0.07	0.81	1	1
Fe	0.24	0.25	0.20	1	0.5
Fe	0.25	0.25	0.42	1	0.5
Fe	0.00	0.25	0.63	1	0.5
C	0.11	0.03	0.35	1	1
C	0.38	0.25	0.57	1	0.5

Quelle: *American Mineralogist Crystal Structure Database*
<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>
 (27.06.2013)

Primärquelle: J. Bouchard,
Etude structurale des carbures de manganese,
Annales de Chimie 1967, 353-366 (1967)

Graphit

Raumgruppe: P63MC

Kristallsystem: hexagonal

Gitterparameter:

a, b, c [Å] 2.456 2.456 6.696

 α, β, γ [°] 90 90 120

Asymmetrische Besetzung der Einheitszelle:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>Besetzung</i>	<i>Multiplizität</i>
C	0	0	0	1	1
C	1/3	2/3	0	1	1

Quelle: *American Mineralogist Crystal Structure Database*
<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>
 (27.06.2013)

Primärquelle: R.W.G. Wyckoff,
Crystal Structures 1, 7-83, (1963)
 2nd Edition, Interscience Publishers, New York

Ni

Raumgruppe: FM3M
 Kristallsystem: kubisch

Gitterparameter:
 a, b, c [Å] 3.521 3.521 3.521
 α, β, γ [°] 90 90 90

Asymmetrische Besetzung der Einheitszelle:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>Besetzung</i>	<i>Multiplizität</i>
Ni	0	0	0	1	1

Quelle: *American Mineralogist Crystal Structure Database*
<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>
 (27.06.2013)

Primärquelle: E.A. Owen, E.L. Yates,
X-ray measurement of the thermal expansion of pure nickel,
 Philosophical Magazine 21, 809-819 (1936)

NiO

Raumgruppe: FM3M
 Kristallsystem: kubisch

Gitterparameter:
 a, b, c [Å] 4.168 4.168 4.168
 α, β, γ [°] 90 90 90

Asymmetrische Besetzung der Einheitszelle:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>Besetzung</i>	<i>Multiplizität</i>
Ni	0	0	0	1	1
O	0.5	0.5	0.5	1	1

Quelle: *American Mineralogist Crystal Structure Database*
<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>
 (27.06.2013)

Primärquelle: R.W.G. Wyckoff,
Crystal Structures 1, 85-237, (1963)
 2nd Edition, Interscience Publishers, New York

A2 REM-Untersuchungen

Die Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie (REM) Untersuchungen wurden am Lehrstuhl für Werkstofftechnologie der Technischen Universität Dortmund durchgeführt.

Die untersuchten Diamanten wurden genau wie die einkomponentigen M-Dia Proben (M = Cr, Fe, Co, Ni & Cu), welche ex situ an der Diamond Light Source sowie in situ an Petra III mittels Röntgendiffraktion charakterisiert wurden, hergestellt.

Chrom

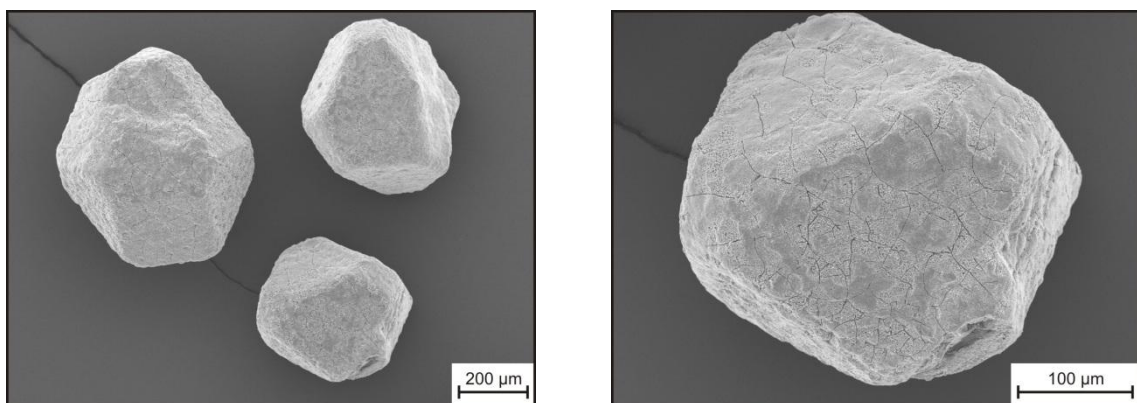


Abbildung A2.1: *REM-Aufnahmen von Diamanten, welche aus einer gesinterten Chrommatrix extrahiert wurden. Die Oberfläche der Diamanten scheint von einer brüchigen Schicht aus Reaktionsprodukten (vermutlich Chromkarbiden) umgeben zu sein. [Til13]*

Eisen

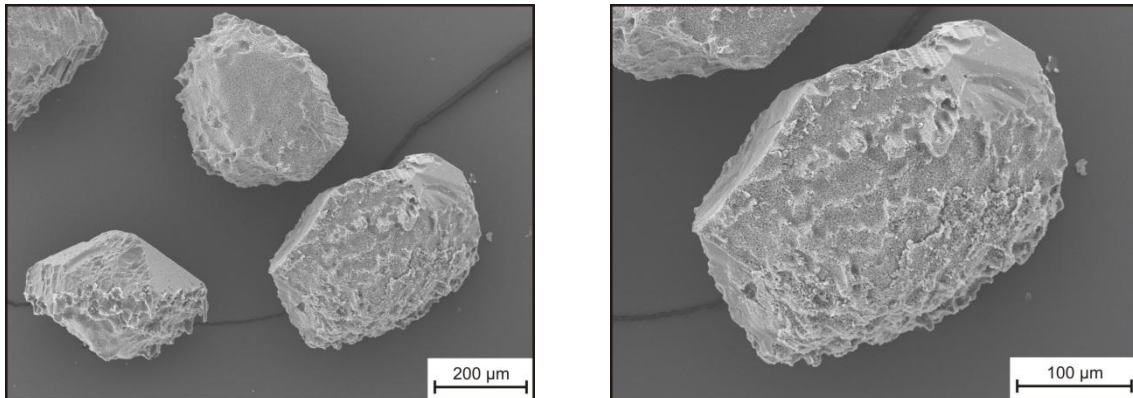


Abbildung A2.2: *REM-Aufnahmen von Diamanten, welche aus einer gesinterten Eisenmatrix extrahiert wurden. Die Oberfläche der Diamanten ist stark deformiert. Diese Tatsache lässt eine starke Graphitisierung vermuten. [Til13]*

Kobalt

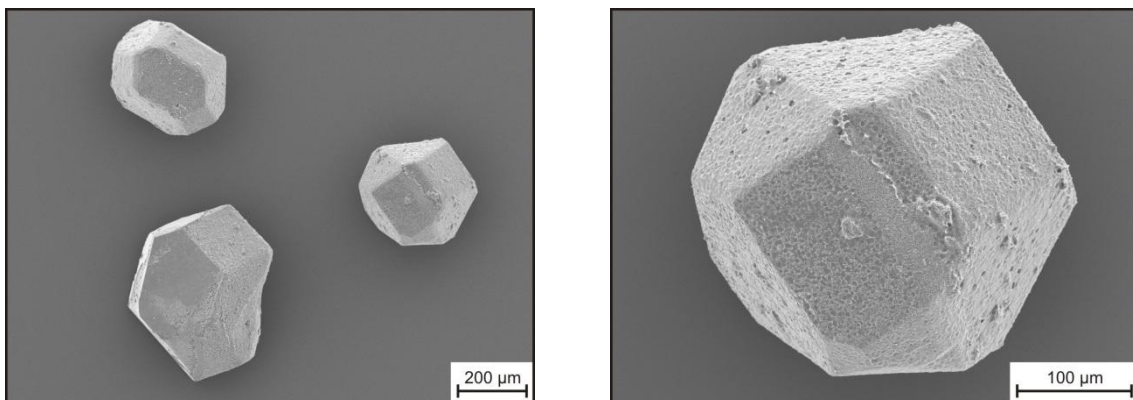


Abbildung A2.3: *REM-Aufnahmen von Diamanten, welche aus einer gesinterten Kobaltmatrix extrahiert wurden. Die Oberfläche der Diamanten ist nur schwach deformiert. [Til13]*

Nickel

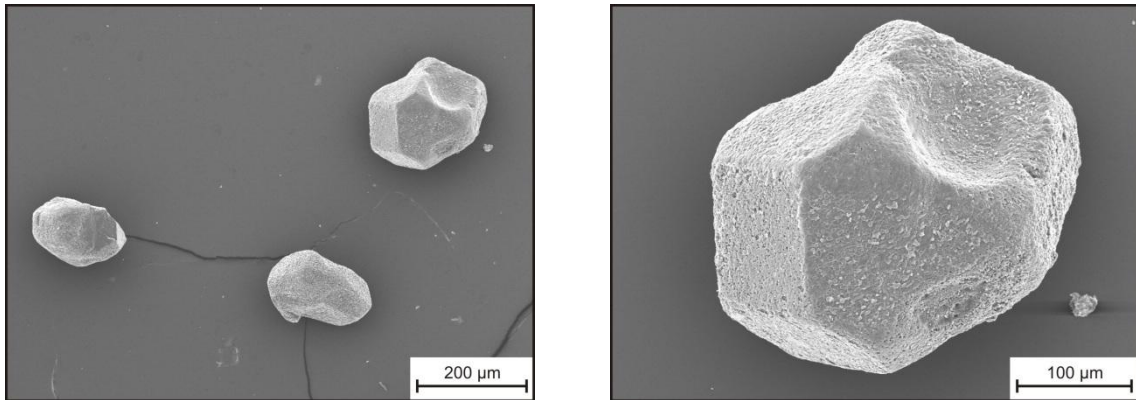


Abbildung A2.4: *REM-Aufnahmen von Diamanten, welche aus einer gesinterten Nickelmatrix extrahiert wurden. Die Oberfläche der Diamanten ist gleichmäßig schwach sowie vereinzelt stark deformiert. [Til13]*

Kupfer

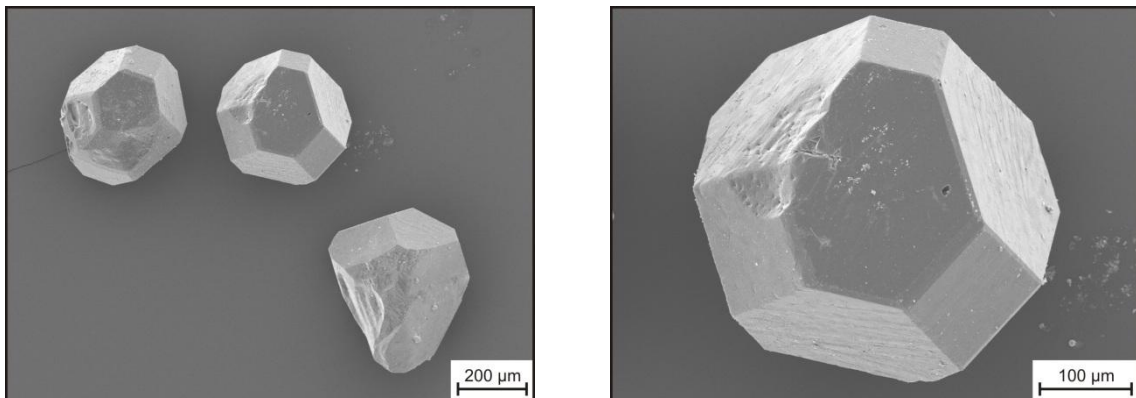


Abbildung A2.5: *REM-Aufnahmen von Diamanten, welche aus einer gesinterten Kupfermatrix extrahiert wurden. Die Oberfläche der Diamanten ist überwiegend glatt und frei von Reaktionsprodukten. [Til13]*

A3 Optimierung XRD-Experimente

Um die Effizienz sowie die Datenqualität zukünftiger XRD-Experimente an extrahierten Diamanten zu verbessern, werden im Folgenden die Vor- und Nachteile der durchgeführten Experimente sowie Ansatzpunkte zur Optimierung diskutiert.

Insgesamt hat sich die Methode der Röntgendiffraktion (XRD) unter Verwendung von Synchrotronstrahlung als sehr hilfreich zur Untersuchung der atomaren Struktur der Diamant-Metall-Grenzschicht in gesinterten Diamantwerkzeug-Segmenten herausgestellt. Als problematisch erwiesen sich jedoch das kleine Streuvolumen der interessanten Diamant-Metall-Grenzfläche sowie die Überbelichtung der Detektoren.

- Das kleine Streuvolumen der dünnen Diamant-Metall-Grenzschicht lieferte nur ein sehr schwaches Streusignal. Die daraus resultierende schlechte Statistik und nur eingeschränkt gegebene Reproduzierbarkeit der gemessenen Diffraktogramme, ließen eine vollständige und eindeutige Phasenanalyse teilweise nicht zu.
- Ein weiteres Problem der Experimente war die Überbelichtung der Detektoren durch sehr starke Bragg-Reflexe der Diamantstruktur. Um die Überbelichtung bestmöglich zu vermeiden, erforderte die Charakterisierung einer Probe die Summation über viele kurze Messungen. Für Detektortypen welche eine lange Auslesezeit besitzen resultiert daraus ein großer Zeitaufwand. (Der an der Strahllinie BL9 installierte mar345 Flächendetektor benötigte ca. 2 Minuten für das Auslesen einer Messung.)

Um die Effektivität eines XRD-Experimentes zur Strukturanalyse der dünnen Diamant-Metall-Grenzfläche zu verbessern, sollten daher zukünftig drei einfache Maßnahmen in Betracht gezogen werden.

- Durch die Verwendung eines Röntgenstrahls mit großem Querschnitt kann das Streuvolumen, durch die Belichtung eines größeren Bereiches der Diamantoberfläche oder durch die gleichzeitig Belichtung mehrerer

Diamanten, signifikant vergrößert werden (vergleiche Experimente der FeCu(Cr)-Dia und Co(Cr)-Dia Proben an Strahllinie BL9). Auf diese Weise wird über ein größeres Probenvolumen gemittelt und die Verlässlichkeit sowie Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erhöht. Nachteilig kann sich der daraus resultierende Verlust der Ortsauflösung bemerkbar machen. Für eine allgemeine Charakterisierung der Diamant-Metall-Grenzfläche überwiegen jedoch eindeutig die Vorteile.

- Die Verwendung einer Probenrotation (vergleiche Experiment der M-xCr-Dia Probenserien an Strahllinie BL9) reduziert die Gefahr der Überbelichtung des Detektors und ermöglicht dadurch eine längere Belichtungszeit. Zusätzlich tragen durch die permanente Rotation der Probe deutlich mehr, der in der Probe vorhandenen und zufällig zum Röntgenstrahl orientierten, Kristallite bzw. Gitterebenen zum Streusignal bei. Dies führt zu einer gleichmäßigeren Intensitätsverteilung auf dem Detektor und erhöht die Statistik, Aussagekraft und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse signifikant.
- Da zur Vermeidung einer Überbelichtung des Detektors in jedem Fall die Summation über mehrere Messungen notwendig ist, hängt die Gesamtdauer eines Experimentes entscheidend von der Tot- bzw. Auslesezeit des Detektors ab. Daher kann die Effizienz eines XRD-Experimentes durch die Verwendung eines schnellen Flächendetektors erheblich verbessert werden. (Als positives Beispiel sei an dieser Stelle der sehr schnelle und an den Strahllinien I15 sowie P07 verwendete PerkinElmer-Detektor genannt.)

Literaturverzeichnis

- [All03] R. Allmann,
Röntgenpulverdiffraktometrie,
2. Auflage, Springer, Berlin (2003).
- [Als01] J. Als-Nielsen, D. McMorrow,
Elements of Modern X-Ray Physics,
John Wiley & Sons, New York (2001).
- [Alt87] U.D. Altermatt, I.D. Brown,
A Real-Space Computer-Based Symmetry Algebra,
Acta Crystallographica A 43, 125-130 (1987).
- [Art12] C. Artini, M.L. Muolo, A. Passerone,
Diamond-metal interfaces in cutting tools: a review,
Materials Science 47, 3252-3264 (2012).
- [Ben12] I.C. Benea, B.R. Rosczyk, L.M. Fitzgerald,
Surface textured diamond particles: properties and applications,
Diamante - Applicazioni & Tecnologia 69, 51-62 (2012).
- [Ber07] U. Berges, C. Sternemann, M. Tolan, C. Westphal, T. Weis, K. Wille,
Status of the Synchrotron Light Source DELTA,
AIP Conference Proceedings (SRI2006), 879, 30-33 (2007).
- [Ber02] W. Bergmann,
Werkstofftechnik 2,
6. Auflage, Hanser, München Wien (2002).
- [Ber08] W. Bergmann,
Werkstofftechnik 1,
6. Auflage, Hanser, München (2008).
- [Bro12] C. Broeckmann,
Hot isostatic pressing of near net shape components – process fundamentals and future,
Powder Metallurgy 55(3), 176-179 (2012).

- [Cat96] S.A. Catledge, Y.K. Vohra, R. Ladi, G. Rai,
Micro-Raman stress investigations and X-ray diffraction analysis of polycrystalline diamond (PCD) tools,
Diamond and Related Materials 5, 1159-1165 (1996).
- [CDI06] Cobalt Development Institute,
www.thecdi.com/cobaltfacts/COBALT_FACTS-Cemented_Carbides.pdf,
(2006).
- [Cla51] J. Clark, K.H. Jack,
The Preparation and the Crystal Structure of Cobalt Nitride, Co_2N , of Cobalt Carbonitrides, $Co_2(C,N)$, and of Cobalt Carbide, Co_2C ,
Chemistry and Industry, 1004-1005 (1951).
- [CSI13] <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/index-en.html> (19.03.2013).
- [Den02] B. Denkena, H. Tönshoff, T. Friemuth, A. Gierse, T. Glatzel, H. Hillmann-Apmann,
Innovative Trennschleifprozesse in der Natursteinbearbeitung,
Werkstatttechnik online 6, 290-296 (2006).
- [Den11] B. Denkena, J. Köhler, F. Seiffert,
Deterministic Grain Distribution on Cut-Off Grinding Wheels,
Conf. Proc. 1st Int. Conference on Stone and Concrete Machining (ICSCM), Hannover, 23.-24.11.2011, ISBN 978-3-943104-22-6, 99-104 (2011).
- [Dia12] *Raising the roof at BC place*,
Diamante - Applicazioni & Tecnologia 69, 73-78 (2012).
- [Dio12] S. Diouf, C. Menapace, A. Molinari,
Study of effect of particle size on densification of copper during spark plasma sintering,
Powder Metallurgy 55(3), 228-234 (2012).
- [DLS13] <http://www.diamond.ac.uk/> (04.07.2013).
- [Dwa12] J.D. Dwan,
Transverse Rupture Strength Properties of Diamond Impregnated Metal Matrix,
Conf. Proc. European Powder Metallurgy - Congress & Exhibition (Euro PM), Basel, 16.-19.09.2012, ISBN 978-1-1899072-26-2, Vol. 2, 119-124 (2012).

-
- [Ega12] D. Egan, S. Melody, E. Brosnan,
A study of the use of encapsulated synthetic diamond in the cutting of concrete,
Diamante - Applicazioni & Tecnologia 69, 35-40 (2012).
- [Ele12] *New Element Six encapsulation technology,*
Diamante - Applicazioni & Tecnologia 69, 33-34 (2012).
- [Epp07] M. Epple,
Metallische Werkstoffe in der Biomedizin,
In: Hans Kolaska (Hrsg.), Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis 23, 119-127 (2007).
- [Eng07] U. Engström, S. Berg, S. Bengtsson,
Verarbeitung stark pressbarer Metallpulver zu hochwertigen PM-Materialien,
In: Hans Kolaska (Hrsg.), Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis 23, 31-51 (2007).
- [Fuk01] Y. Fukumiya, Y. Haga, O. Nittono,
Thermal stability and hardness of metastable Co-C composite alloy films,
Materials Science and Engineering A 312, 248-252 (2001).
- [Gar01] R. Garrard, S.R. Peacock, M. Hori,
The future role of diamond in the construction industry,
Industrial Diamond Review 61(2), 121-129 (2001).
- [Gon06] J. Gong, B. Xu, L. Yin, Y. Qi, L. Li, Q. Su, M. Li,
Valence electron structure of carbide-diamond interface and catalytic mechanism for diamond synthesis under high-pressure and high-temperature,
Progress in Natural Science 16(8), 852-858 (2006).
- [Ham96] A.P. Hammersley, S.O. Svensson, M. Hanfland, A.N. Fitch, D. Häusermann,
Two-dimensional Detector Software: from real Detector to idealised Image or Two-Theta Scan,
High Pressure Research 14, 235-248 (1996).
- [He09] B.B. He,
TWO-DIMENSIONAL X-RAY DIFFRACTION,
John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey (2009).
- [Hof47] L.E.J. Hofer, W.C. Peebles,
Preparation and X-ray Diffraction Studies of a new Cobalt Carbide,
Journal of the American Chemical Society 69, 893-898 (1947).

- [Hol95] A. Holleman,
Lehrbuch der anorganischen Chemie,
101. Auflage, Gruyter (1995).
- [Ira12] M. Iravani, A. Khajepour, S. Corbin, S. Esmaeili,
Pre-placed laser cladding of metal matrix diamond composite on mild steel,
Surface & Coatings Technology 206, 2089-2097 (2012).
- [Ish84] K.N. Ishihara, S.R. Nishitani, H. Miyake, P.H. Shingu,
Rapid Solidification and the Metastable Phase Diagrams of the Fe-C, Co-C and Ni-C Systems,
Rapid Solidification 1, 51-58 (1984).
- [Juz51] R. Juza, H. Puff,
Die Kristallstruktur des Co₂C,
Die Naturwissenschaften, kurze Mitteilungen 14, 331-332 (1951).
- [Kha09] S. Khan,
Future plans for DELTA,
Proceedings of PAC09, Vancouver, 1144-1146 (2009).
- [Kie99] B. Kieback, C. Sauer, W. Tillmann,
Optimisation of Metallic Binders used in Diamond Tool Production,
EuroPM 99, Int. Workshop on Diamond Tool Production, 8.-10.10.1999,
Turin, Italien (1999).
- [Kid08] S.V. Kidalov, V.M. Davidenko, V.A. Yashin, I.E. Bogomazov, A.Y. Vul,
Effect of Carbon Materials on the Graphite-Diamond Phase Transition at High Pressures and Temperatures,
Physics of the Solid State 50(5), 981-985 (2008).
- [Kit06] Ch. Kittel,
Einführung in die Festkörperphysik,
14. überarb. Auflage, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH (2006).
- [Köh11] J. Köhler, A. Ermisch, B. Denkena,
Tool Concepts for Wire Cutting of Reinforced Concrete,
Conf. Proc. 1st Int. Conference on Stone and Concrete Machining (ICSCM), Hannover, 23.-24.11.2011, ISBN 978-3-943104-22-6, 11-16 (2011).
- [Köh11b] A. Köhler, H. Jakob, T. Hassel, F.-W. Bach,
MMC based materials as an alternative cutting material for cutting densely filled and heavily reinforced concrete structures,

-
- Conf. Proc. 1st Int. Conference on Stone and Concrete Machining (ICSCM), Hannover, 23.-24.11.2011, ISBN 978-3-943104-22-6, 25-31 (2011).
- [Kon91] J. Konstanty, A. Bunsch, A. Cias,
Factors affecting hardness and ductility of hotpressed cobalt powders,
Powder Metallurgy International 23(6), 354-356 (1991).
- [Kon02] J. Konstanty,
Production of cobalt powders for cemented carbide and diamond tool industries,
Archives of Metallurgy 47(1), 43-56 (2002).
- [Kra11] A. Krause, A. Fuhrmann, J. Graham, M. Kaltenbach, S. Rogalla,
Diamantwerkzeuge mit geometrisch bestimmter Schneide,
Verlag Moderne Industrie, Die Bibliothek der Technik, Band 338, ISBN: 978-3-86236-021-5 (2011).
- [Kre11] S. Kremshofer, H. Seebacher,
Developments in diamond wire cutting for granite quarries,
Conf. Proc. 1st Int. Conference on Stone and Concrete Machining (ICSCM), Hannover, 23.-24.11.2011, ISBN 978-3-943104-22-6, 33-38 (2011).
- [Kro10] C. Kronholz,
Diamantschleifsegmente zur trockenen Bearbeitung mineralischer Materialien,
Dissertation, Fakultät Maschinenbau, Technische Universität Dortmund (2010).
- [Kry06] C. Krywka, M. Paulus, C. Sternemann, M. Volmer, A. Remhof, G. Nowak, A. Nefedov, B. Pöter, M. Spiegel, M. Tolan,
The new diffractometer for surface X-Ray diffraction at beamline BL9 of DELTA,
Synchrotron Radiation 13, 8-13 (2006).
- [Kry07] C. Krywka, C. Sternemann, M. Paulus, N. Javid, R. Winter, A. Al-Sawalmih, Y. Sangbong, D. Raabe, M. Tolan,
The small-angle and wide-angle X-ray scattering set-up at beamline BL9 of DELTA,
Synchrotron Radiation 14, 244-251 (2007).
- [Li12] W. Li, J. Zhang, S. Wang, H. Dong, Y. Li, Y. Liu,
Characterizations and mechanical properties of impregnated diamond segment using Cu-Fe-Co metal matrix,
Rare Metals 31, 81-87 (2012).

- [Lia93] Y.S. Lia, S.Y. Luo,
Effectts of matrix characteristics on diamond composites,
Materials Science 28, 1245-1251 (1993).
- [Liu91] B.X. Liu, J. Wang, Z.Z. Fang,
Hexagonal cobalt carbide formed by carbon ion implantation,
Applied Physics 69(10), 7342-7344 (1991).
- [Liu03] X.F. Liu, Y.Z. Li,
The microanalysis of the bopnding between coated diamond and matrix,
Refractory Metals and Hard Materials 21(3-4), 119-123 (2003).
- [LKS13] http://www.lks.physik.uni-erlangen.de/Vorlesungen/praktikum/V4_Int.pdf (28.03.2013).
- [Mol90] A. Molinari, F. Marchetti, S. Gianlanella, P. Scardi, A. Tiziani,
Study of the Diamond-Matrix Interface in hot-pressed Cobalt-based Tools,
Materials Science and Engineering A 130, 257-262 (1990).
- [Mom12] M. Momeni, C. Gierl, H. Danninger, I.U. Mohsin, A. Arvand,
Sintering of Fe-C-BN steel compacts in different atmospheres studied by dilatometry,
Powder Metallurgy 55(3), 222-227 (2012).
- [Mos09] S.G. Moseley, K.-P. Bohn, M. Goedickemeier,
Core drilling in reinforced concrete using polycrystalline diamond (PCD) cutters: Wear and fracture mechanisms,
Refractory Metals and Hard Materials 27, 394-402 (2009).
- [Moy96] J.P. Moy, A.P. Hammersley, S.O. Svensson, K. Brown, L. Claustre, A. Gonzalez, S.McSweeney,
A Novel Technique for Accurate Intensity Calibration of Area X-ray Detectors at Almost Arbitrary Energy,
Synchrotron Radiation 3, 1-5 (1996).
- [Nar08] R. Narulkar, S. Bukkapatmam, L.M. Raff, R. Komanduri,
Molecular dynamics simulations of diffusion of carbon into iron,
Philosophical Magazine 88(8), 1259-1275 (2008).
- [Nar08] R. Narulkar, S. Bukkapatmam, L.M. Raff, R. Komanduri,
Graphitization as a precursor to wear of diamond in machining pure iron: A molecular dynamics investigation,
Computational Materials Science 45, 358-366 (2009).
- [Net01] M.A. Neto, Q.Hua, E. Pereira
Free-standing diamond films grown on cobalt substrates,
Diamond and Related Materials 10, 316-321 (2001).

-
- [Net06] M. Neto,
Influence of oxygen and nitrogen addition during growth of CVD diamond on pure cobalt substrates,
Diamond and Related Materials 15(4-8), 465-471 (2006).
- [New08] M. Newville,
Fundamentals of XAFS,
Revision 1.8, University of Chicago, Chicago (2008).
- [Öks12] K.E. Öksüz, M. Simsir, Y. Sahin,
Characterization of Diamond Impregnated B₄C / FeCo MMC,
Diamante - Applicazioni & Tecnologia 69, 65-71 (2012).
- [Orb12] R.L. Orban, V.R. Constantinescu, M. Orban
Fusion Tungsten Carbide Powder for Matrix of Diamond Drilling Tools,
Conf. Proc. European Powder Metallurgy - Congress & Exhibition (Euro PM), Basel, 16.-19.09.2012, ISBN 978-1-1899072-26-2, Vol. 2, 143-148 (2012).
- [Oro12] R. Oro, M. Campos, M. Torralba,
Study of high temperature wetting and infiltration for optimising liquid phase sintering in low alloy steels,
Powder Metallurgy 55(3), 180-190 (2012).
- [Pet13] http://photon-science.desy.de/facilities/petra_iii (04.07.2013).
- [Pot07] D. Potoczna-Petru, L. Krajczyk,
Interaction in Co-C System: Effect of Co loading,
Polish Journal of Chemistry 81, 61-67 (2007).
- [POU09] <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/poudrix.htm> (2009).
- [Qu11] X.-h. QU, L. Zhang, M. Wu, S.-b. Ren,
Review of metal matrix composites with high thermal conductivity for thermal management applications,
Progress in Natural Science: Materials International 21, 189-197 (2011)
- [Rei10] H. Reichenbacher,
Trennen mineralischer Werkstoffe mit geometrisch bestimmten Schneiden,
Dissertation, Universität Kassel, Fachbereich Maschinenbau (2010).
- [Rom07] A. Romanski,
Phase transformation in hot pressed cobalt and cobalt-diamond materials,
Powder Metallurgy 50(2), 115-119 (2007).

- [Sch93] H.G. Schäfer,
Diamant, seine Eigenschaften, Bildung, Gewinnung und Synthese,
Bergbau 44(9), 405-410 (1993).
- [Sch07] Hrsg.: W. Schatt, K.-P. Wieters, B. Kieback,
Pulvermetallurgie,
2. Auflage, Springer, Berlin Heidelberg (2007).
- [Sch08] T. Schubert, B. Trindade, T. Weißgärber,
*Interfacial design of Cu-based composites prepared by Powder Metallurgy
for heat sink applications*,
Materials Science and Engineering A 130, 257-262 (2008).
- [Sch08b] T. Schubert, a, L. Ciupinski, W. Zielinski, A. Michalski, T. Weisgärber, B.
Kieback,
*Interfacial characterization of Cu/diamond composites prepared by
powder metallurgy for heat sink applications*,
Scripta Materialia 58, 263-266 (2008).
- [Sch09] N. Schell, A. king, F. Beckmann, H.-U. Ruhnau, R. Kirchhof, R. Kiehn, M.
Müller, A. Schreyer,
The High Energy Materials Science Beamline (HEMS) at Petra III,
Conference Proceedings, Synchrotron Radiation and Instrumentation
(SRI), Melbourne (2009).
- [Sch09b] V.M. Schastlivtsev, Y.V. Khlebnikova, T.I. Tabatchikova, D. Rodionov,
V.A. Sazonova,
*Formation of a Structure in Cobalt Single Crystals at the $\beta \rightarrow \alpha$
Transformation*,
Doklady Physics 54, 21-24 (2009).
- [Sch11] Hrsg.: H. Worch, W. Pompe, W. Schatt
Werkstoffwissenschaft,
10. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2011).
- [Shi01] J, Shi, M. Azumi, O. Nittono,
*Structural and magnetic properties of Co-C composite films and Co/C
multilayer films*,
Applied Physics A 73(2), 215-218 (2001).
- [She06] I.R. Shein, N.I. Medvedeva, A.L. Ivanovski,
*Electronical and structural properties of cementite type M3X
(M=Fe,Co,Ni; X=C,B) by first principle calculations*,
Physica B 371, 126-132 (2006).

-
- [Sid13] D.A. Sidorenko, A.A. Zaitsev, A.N. Kirichenko, E.A. Levashov, V.V. Kurbatkina, P.A. Loginov, S.I. Rupasov, V.A. Andreev,
Interaction of diamond grains with nanosized alloying agents in metal-matrix composites as studied by Raman spectroscopy,
Diamond & Related Materials 38 , 59-62 (2013).
- [Sok11] A. Sokhansanj, M. Hadian,
Improving the Cutting Ability of Cobalt-Bronze Matrix Impregnated Diamond Cutting Tools using SiC Powders,
Conf. Proc. 1st Int. Conference on Stone and Concrete Machining (ICSCM), Hannover, 23.-24.11.2011, ISBN 978-3-943104-22-6, 139-144 (2011).
- [Spr05] S. Spriano, Q. Chen, L. Settineri, S. Bugliosi,
Low content and free cobalt matrixes for diamond tools,
Wear 259, 1190-1196 (2005).
- [Ste09] A. Steffen,
Strukturuntersuchungen an Kobalt und Kobalt-Diamant Werkstoffen,
unveröffentlichte Diplomarbeit, Fachbereich Physik, Technische Universität Dortmund (2009).
- [Ste11] A. Steffen, M. Paulus, C. Kronholz, M. Ferreira, C.J. Sahle, W. Tillmann, M. Tolan,
An in situ diffraction study on cobalt feedstock materials,
Conf. Proc. 1st Int. Conf. on Stone and Concrete Machining (ICSCM), Hannover, 23.-24.11.2011, ISBN 978-3-943104-22-6, 145-150 (2011).
- [Ste12] A. Steffen, M. Ferreira, M. Paulus, W. Tillmann, M. Tolan,
Structure Analysis of the Interfacial Region between Diamonds and Metal Matrices,
Conf. Proc. European Powder Metallurgy - Congress & Exhibition (Euro PM), Basel, 16.-19.09.2012, ISBN 978-1-1899072-26-2, Vol. 2, 125-130 (2012) ;
invited in *Diamante - Applicazioni & Tecnologia* 71, 65-72 (2012).
- [Sun97] C.-M. Sung, M.-F. Tai,
Reactivities of Transition Metals with Carbon: Implications to the Mechanism of Diamond Synthesis Under High Pressure,
Refractory Metals & Hard Materials 15, 237-256 (1997).
- [Sun01] C.-M. Sung,
The speculation of superdiamonds,
High Temperatures – High Pressures 33, 473-488 (2001).

- [Sun01b] C.-M. Sung,
Optimised cell design for high-pressure synthesis of diamond,
High Temperatures – High Pressures 33, 489-501 (2001).
- [Tap07] K. Tapasa, A.V. Barashev, D.J. Bacon, Yu.N. Osetsky,
Computer simulation of carbon diffusion and carbon interaction in alpha-iron,
Acta Materialia 55, 1-11 (2007).
- [Thu13] S. Thutewohl,
Grenzflächenreaktionen heißgepresster Diamantsegmente,
Unveröffentlichte Fachwissenschaftliche Projektarbeit am Lehrstuhl für
Werkstofftechnologie, Fakultät Maschinenbau, Technische Universität
Dortmund, Betreuer: Prof. W. Tillmann & M. Ferreira (2013).
- [Tia13] Y. Tian, B. Xu, D. Yu, Y. Ma, Y. Wang, Y. Jiang, W. Hu, C. tang, Y. Gao, K.
Luo, Z. Zhao, L.-M. Wang, B. Wen, J. He, Z. Liu,
Ultrahard nanotwinned cubic boron nitride,
Nature 493, 385-388 (2013).
- [Til00] W. Tillmann,
*Trends and market perspectives for diamond tools in the construction
industry*,
Refractory Metals & Hard Materials 18, 301-306 (2000).
- [Til09] W. Tillmann, C. Kronholz, M. Ferreira,
*Novel current induced short-time sintering processes for the production of
diamond tools*,
Diamante - Applicazioni & Tecnologia 59, 33-38 (2009).
- [Til11] W. Tillmann, C. Kronholz, M. Ferreira, A. Knotte, W. Theisen, P. Schütte, J.
Schmidt,
*Characteruzation of diamond tools fabricated by Spark Plasma Sintering
and Spark Plasma Consolidation*,
Conf. Proc. 1st Int. Conference on Stone and Concrete Machining
(ICSCM), Hannover, 23.-24.11.2011, ISBN 978-3-943104-22-6, 163-169
(2011).
- [Til11b] W. Tillmann, M. Ferreira, A. Knotte, W. Theisen, P. Schütte, J. Schmidt,
*Diamond-Metal Matrix Interaction in Tools fabricated by conventional
and Current-Induced Sintering*,
Powder Metallurgy 47(4), 29-36 (2011).
- [Til11c] W. Tillmann, J. Nebel,
*Fundamentals, potential, and future prospective of spraying processes for
the manufacturing of metal-bonded diamond grinding tools*,

-
- Conf. Proc. 1st Int. Conference on Stone and Concrete Machining (ICSCM), Hannover, 23.-24.11.2011, ISBN 978-3-943104-22-6, 177-183 (2011).
- [Til12] W. Tillmann, M. Ferreira, A. Steffen, S. Bieder, J. Möller, K. Rüster, M. Tolan,
Diamond-metal interface characterization of sintered diamond grinding tools using microfocus X-ray diffraction,
Conf. Proc. European Powder Metallurgy - Congress & Exhibition (Euro PM), Basel 16.-19.09.2012, ISBN 978-1-1899072-26-2, Vol. 2, 149-154 (2012) ;
invited in *Diamante - Applicazioni & Tecnologia* 71, 47-53 (2012).
- [Til13] W. Tillmann, M. Ferreira, A. Steffen, K. Rüster, J. Möller, S. Bieder, M. Paulus, M. Tolan,
Carbon reactivity of binder metals in diamond-metal composites – Characterization by scanning electron microscopy and X-ray diffraction,
Diamond and Related Materials 38, 118-123 (2013).
- [Two11] B. Twomey, A. Breen, G. Byrne, A. Hynes, D.P. Dowling,
Rapid discharge sintering of nickel-diamond metal matrix composites,
Materials Processing Technology 211, 1210-1216 (2011).
- [Uhl01] E. Uhlmann, M. Brücher,
Untersuchungen zum Oxidationsverschleiß von diamantbasierten Schneidstoffen,
Industrie Diamanten Rundschau 35(2), 127-134 (2001).
- [Uhl02] E. Uhlmann, M. Brücher,
Der Markt für CVD-Diamant-Werkzeuge genauer betrachtet,
JOT Journal für Oberflächentechnik 42(4), 78-81 (2002).
- [Uhl11] E. Uhlmann, M. Manthei,
Study on Process Forces and Wear Behavior of PCD Tools in Stone Milling,
Conf. Proc. 1st Int. Conference on Stone and Concrete Machining (ICSCM), Hannover, 23.-24.11.2011, ISBN 978-3-943104-22-6, 111-116 (2011).
- [Wan03] H. Wang, M.F. Chiah, W.Y. Cheung, S.P. Wong,
Structure, magnetic and electrical properties of soft magnetic Co-C amorphous thin films,
Physics letters A 316, 122-125 (2003).
- [Web99] S.W. Webb,
Diamond retention in sintered cobalt bonds for stone cutting and drilling,
Diamond and Related Materials 8, 2043-2052 (1999).

- [Was11] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda,
X-Ray Diffraction Crystallography,
Springer, Heidelberg (2011).
- [Wik13a] <http://de.wikipedia.org/wiki/Quasikristall> (24.03.2013).
- [Xu07] X. Xu, X. Tie, H. Wu,
*The effects of a Ti coating on the performance of metal-bonded diamond
composites containing rare earth*,
Refractory Metals and Hard Materials 25(2), 244-249 (2007).
- [Zer07] M. Zeren,
Sintering of polycrystalline diamond cutting tools,
Materials and Design 28(3), 1055-1058 (2007).

Publikationen

- J. Möller, S. Grobelny, J. Schulze, S. Bieder, **A. Steffen**, M. Erlkamp, M. Paulus, M. Tolan, R. Winter,
Re-entrant Liquid-Liquid Phase Separation in Protein Solutions at Elevated Hydrostatic Pressures,
eingereicht bei: Physical Review Letters
- W. Tillmann, M. Ferreira, **A. Steffen**, K. Rüster, J. Möller, S. Bieder, M. Paulus, M. Tolan,
Carbon reactivity of binder metals in diamond-metal composites – Characterization by scanning electron microscopy and X-ray diffraction,
Diamond and Related Materials 38, 118-123 (2013).
- W. Tillmann, M. Tolan, M. Ferreira, S. Thutewohl, **A. Steffen**,
Influence of Hot Pressing and Vacuum Sintering Parameters on Interfacial Reactions in Diamond-Metal Composites,
Conf. Proc. European Powder Metallurgy - Congress & Exhibition (Euro PM), Göteborg, 15.-18.09.2013.
- **A. Steffen**, M. Ferreira, M. Paulus, W. Tillmann, M. Tolan,
Structure Analysis of the Interfacial Region between Diamonds and Metal Matrices,
Conf. Proc. European Powder Metallurgy - Congress & Exhibition (Euro PM), Basel, 16.-19.09.2012, ISBN 978-1-1899072-26-2, Vol. 2, 125-130 (2012) ; invited in Diamante - Applicazioni & Tecnologia 71, 65-72 (2012).

- W. Tillmann, M. Ferreira, **A. Steffen**, S. Bieder, J. Möller, K. Rüster, M. Tolan, *Diamond-metal interface characterization of sintered diamond grinding tools using microfocus X-ray diffraction*, Conf. Proc. European Powder Metallurgy - Congress & Exhibition (Euro PM), Basel, 16.-19.09.2012, ISBN 978-1-1899072-26-2, Vol. 2, 149-154 (2012) ; invited in *Diamante - Applicazioni & Tecnologia* 71, 47-53 (2012).
- H. Quade, **A. Steffen** , P. Gavendova, U. Prahl, M. Tolan, W. Bleck, *Experimental techniques for the microstructural characterization of retained austenite stability and single phase properties in low alloyed TRIP-steels*, *Chemické Listy* 106, 515-518 (2012).
- **A. Steffen**, M. Paulus, C. Kronholz, M. Ferreira, C.J. Sahle, W. Tillmann, M. Tolan, *An in situ diffraction study on cobalt feedstock materials*, Conf. Proc. 1st International Conference on Stone and Concrete Machining (ICSCM), Hannover, 23.-24.11.2011, ISBN 978-3-943104-22-6, 145-150 (2011).
- **A. Steffen**, C. Kronholz, M. Paulus, F. Wieland, S. Bieder, P. Degen, C.J. Sahle, M. Ferreira, R. Wagner, W. Tillmann, M. Tolan, *Predicting properties of materials with x-rays: The application of synchrotron radiation in materials science*, Conf. Proc. 1st International Conference on Product Property Prediction (P3), Dortmund, 12.-13.04.2010, ISBN 978-3-9808718-6-0, 203-210 (2010).

Danksagung

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Prof. Metin Tolan danken. Ihre Unterstützung während der gesamten Promotion und insbesondere in den letzten Monaten war eine große Hilfe. Durch die Aufnahme in die NRW Forschungsschule - 'Forschung mit Synchrotronstrahlung in den Nano- und Biowissenschaften' und die damit verbundene Gewährung eines Stipendiums haben Sie mir überhaupt erst ermöglicht zu promovieren.

Ich danke Prof. Wolfgang Tillmann sowie seinen Mitarbeitern Dr. Christian Kronholz und Manuel Pinho Ferreira für die Zusammenarbeit, ohne welche ich meine Dissertation – zumindest in dieser Form – nicht hätte anfertigen können. Ein zusätzlicher Dank gilt Ihnen für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Ein großes Dankeschön gilt Dr. Michael Paulus sowie Dr. Christian Sternemann. Euer Interesse an meinen Forschungsprojekten sowie Eure tatkräftige und beratende Unterstützung in allen Bereichen des wissenschaftlichen Arbeitens war mir eine große Hilfe.

Da jedes einzelne Experiment nur als Team realisiert werden konnte, möchte ich mich bei all den Personen und Institutionen bedanken, welche die durchgeführten Experimente ermöglicht haben. In der Hoffnung niemanden zu vergessen gilt mein Dank: Karin Rüster, Alexander Nyrow, Thorsten Brenner, Steffen Bieder, Johannes Möller, Florian J. Wirkert, Irena Kiesel, David Engemann, Dr. Michael Paulus, Dr. Christian Sternemann, Thorsten Witt, Dr. Annette Kleppe, Dr. Manfred Burghammer, Olof Gutowski, Dr. Uta Rütt sowie den Synchrotronstrahlungsquellen DELTA, ESRF, DLS, Petra III.

Zudem bedanke ich mich bei Manuela Linke und Monika Voits-Besli für die Hilfe und das Erledigen von organisatorischen und administrativen Aufgaben, bei Georg Jülicher und Thorsten Witt für die Hilfe bei technischen Problemen sowie bei der mechanischen Werkstatt für die Herstellung von Bauteilen zur Realisierung der Experimente.

Während meiner Promotion habe ich auch abseits meiner fachlichen Arbeit viele neue Erfahrungen gemacht, interessante Menschen kennengelernt, eine schöne Zeit verlebt und neue Freunde gefunden. Dies lag vor allem an den Mitgliedern des Lehrstuhles für Experimentelle Physik 1a. Bei Euch allen möchte ich mich für die stets nette, respektvolle und hilfsbereite Zusammenarbeit bedanken. Es hat viel Spaß gemacht mit Euch zusammenzuarbeiten und feuchtfröhliche Abende zu genießen!

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie, insbesondere bei meinen Eltern, Schwiegereltern sowie bei meiner Schwester, für den Zuspruch und die Unterstützung in allen Lebenslagen bedanken.

Mein größter Dank gilt meiner Frau Julia!

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides Statt, dass ich die vorliegende Dissertation - abgesehen von der wissenschaftlichen Beratung (u.a. durch meine Betreuer, Mitarbeiter und Kooperationspartner) – selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe.

Ich erkläre an Eides Statt, dass ich alle Stellen, die ich wörtlich oder dem Sinne nach aus Veröffentlichungen entnommen habe, als solche kenntlich gemacht habe und mich keiner anderen als der angegebenen Literatur oder sonstiger Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre an Eides Statt, dass ich die vorgenannten Angaben nach bestem Wissen und Gewissen gemacht.

Andre Steffen

Dortmund,