

Über Meteoriten, Bierdosen und Synchrotronstrahlen

Eine Betrachtung zum hundertsten Geburtstag von Professor Günter Wassermann

Von Hans Joachim Bunge

Was haben Meteoriten und Bierdosen gemein? Beide bestehen aus Eisen – wenigstens manche von ihnen. Eisen ist ein polymorpher Stoff. Er tritt in zwei Formen auf, dem α -Eisen mit kubisch-raumzentrierter Kristallstruktur und dem γ -Eisen mit kubisch-flächenzentriertem Gitter. Jeder Gegenstand aus Eisen – also auch Meteoriten und Bierdosen – hat in seinem Leben diese „Metamorphose“ (Phasenumwandlung) mindestens einmal durchlaufen, und je nach Wärmebehandlung vielleicht sogar mehrmals. In Eisenmeteoriten kann man die Auswirkung der polymorphen Umwandlung von der γ -Form, die man hier „Taenit“ nennt, in die α -Form, „Kamazit“, besonders schön sehen. Die erstmalig von Widmannstätten (1820) an Schnittflächen von Eisenmeteoriten beobachteten regelmäßigen Muster haben seither Meteoritenforscher und Werkstoffkundler gleichermaßen fasziniert. (siehe z.B. Mehl, 1963). **Bild 1** zeigt Widmannstätten-Streifen auf der Schnittfläche eines Eisenmeteoriten, die hier ungefähr senkrecht zueinander verlaufen. Je nachdem, wie man die Schnittfläche legt, findet man aber auch andere Winkel. Die Streifen sind die Schnittlinien von Kamazit-Lamel-

len, die in vier verschiedenen Flächen (eines Oktaeders) liegen. Das kann man auch mit Röntgenstrahlen sehen. **Bild 2** zeigt hell-dunkel *Beugungs*-Kontraste der Lamellen in einer Röntgendurchstrahlungsaufnahme der Scheibe von Bild 1 (Weiß & Bunge 2001).

Auch bei technischen Eisenwerkstoffen beobachtet man ganz ähnliche Muster. Allerdings sind sie hier meistens viel kleiner und sind dann nur im Mikroskop sichtbar, und häufig sind sie auch nicht so schön regelmäßig ausgebildet wie in Meteoriten. Sie haben aber dieselbe Ursache, nämlich die polymorphe Umwandlung von γ -Eisen, das der Metallkundler „Austenit“ nennt, in α -Eisen, „Ferrit“ oder auch „Martensit“. Diese Umwandlung spielt eine ganz zentrale Rolle in der Werkstoffkunde der Eisenwerkstoffe. Mit ihr haben sich Generationen von Werkstoffwissenschaftlern beschäftigt, so auch Professor Günter Wassermann, Leiter des Instituts für Metallkunde und Metallphysik der Bergakademie/TU Clausthal von 1944 bis 1976, an dessen hundertsten Geburtstag am 19. September 2002 hier erinnert wird.

Die Metamorphose des Eisens

Wenn sich ein γ -Eisenkristall (Austenit, Taenit) während der Abkühlung bei etwa 911°C in mehrere α -Eisenkristalle (Ferrit, Kamazit) umwandelt, wie z.B. in Bild 1 geschehen, so stehen die Kristallachsen dieser neuen Kristalle in festen Beziehungen zu den Achsen ihres „Mutter“-Kristalls. Zunächst einmal sind dabei die dichtest gepackten Atom-Ebenen beider Kristalle parallel. Darüber sind sich alle Untersuchungen einig. Um den Orientierungszusammenhang vollständig festzulegen, muss man dann noch angeben, welche Kristall-Richtungen in diesen beiden Ebenen parallel zueinander sind. Hierfür gibt es nun aber zwei verschiedene Modelle, nach Kurdjumov und Sachs (1930) einerseits, sowie nach Nishiyama (1934) und Wassermann (1935) andererseits.

Ebenen	Richtungen	
$\{110\}_\alpha \parallel \{111\}_\gamma$	$\langle 111 \rangle_\alpha \parallel \langle 110 \rangle_\gamma$	K-S
	$\langle 110 \rangle_\alpha \parallel \langle 112 \rangle_\gamma$	N-W (1)

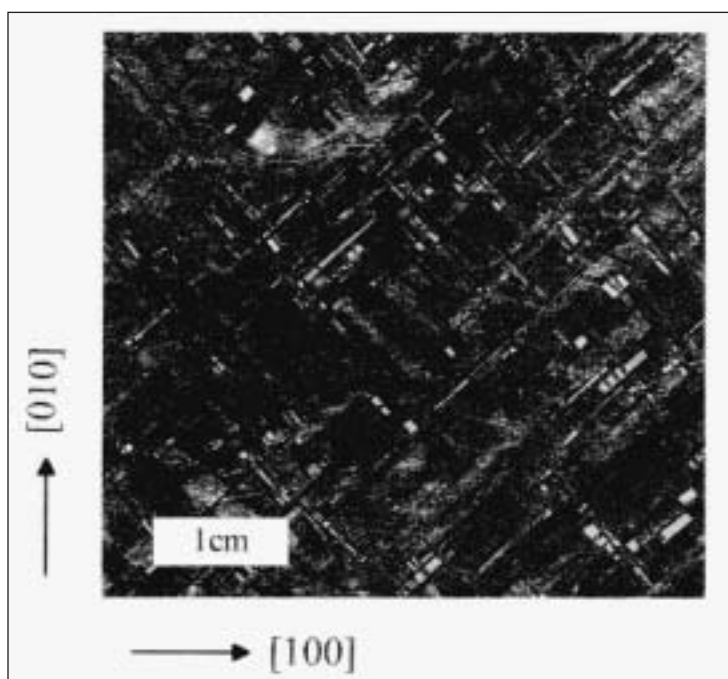


Bild 1: Widmannstätten-Figuren in der Schnittfläche eines Eisen-Nickel Meteoriten

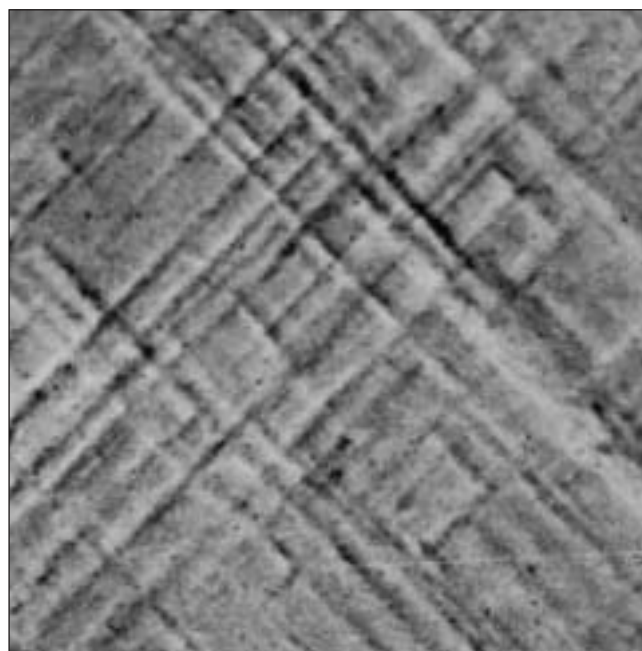


Bild 2: Hell-dunkel Beugungs-Kontraste in einer Röntgen-Grobstruktur (Durchstrahlungs-) Aufnahme der Scheibe von Bild 1

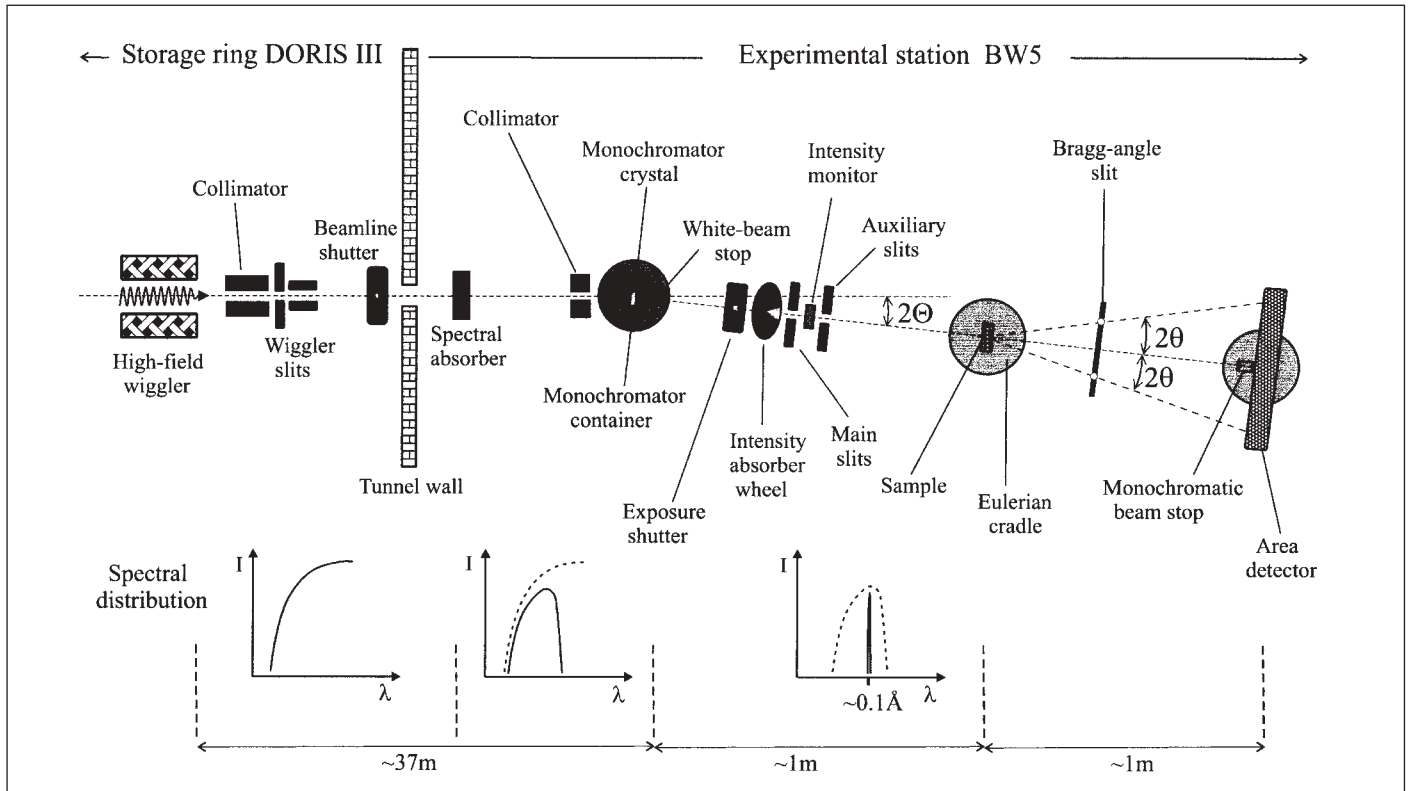


Bild 3: Schematischer Aufbau des Röntgendiffraktometers am Hochenergie-Strahlrohr BW5 am Speicherring DORIS (HASYLAB) im Forschungszentrum DESY, Hamburg

Obwohl sich beide Modelle bezüglich des *strukturellen* Zusammenhangs der α - und γ -Kristalle stark unterscheiden, ist ihre experimentelle Bestätigung schwierig, da sie nur um $5,23^\circ$ voneinander entfernt sind (siehe z.B. Haasen, 1974).

Mit einer neuen Messtechnik, die hochenergetische Synchrotronstrahlung anstelle der sonst üblichen Röntgenstrahlung aus Röntgenröhren (wie in Bild 2) verwendet, konnten wir die Orientierungsbeziehung Gl. (1) mit wesentlich höherer Genauigkeit als bisher möglich untersuchen.

Bild 3 zeigt den schematischen Aufbau des Röntgendiffraktometers am Strahlrohr BW5 im HASYLAB im Forschungszentrum DESY in Hamburg (Wcislak et al., 2002). Mit Hilfe eines Monochromators wird ein Röntgenstrahl der Wellenlänge $\approx 0,1 \text{ \AA}$ aus dem Synchrotronstrahl ausgeblendet und in bekannter Weise an der Probe gebeugt. Abweichend von der konventionellen Technik verwenden wir ein zusätzliches Blendensystem (die Bragg-Winkel-Blende) und eine kontinuierliche „Abbildungstechnik“ mit beweglichem Flächendetektor, die ein sehr hohes Winkelauflösungsvermögen erlaubt. Ungewöhnlich ist auch die kurze Wellenlänge von $\approx 0,1 \text{ \AA}$, die es erlaubt, auch dicke Proben, wie in diesem Falle eine 12 mm dicke Platte des Eisenmeteoriten, leicht zu durchstrahlen.

Das mit dieser Apparatur erhaltene Beugungsbild des Meteoriten ist in **Bild 4a** wiedergegeben. Es zeigt die Verteilung der $[110]$ -Richtungen der α -Kristalle, die (110) -Polfigur, die aus einem großen γ -Eisenkristall (vor der polymor-

phen Umwandlung) hervorgegangen sind, dessen Orientierung im Bild angegeben ist. **Bild 4b** zeigt die idealisierte Verteilung, die sich aus diesem Ausgangskristall nach Gl. (1) ergibt. Man sieht, dass alle Orientierungen zwischen den beiden Beziehungen KS und NW von GL. (1) vorkommen. Tatsächlich bildet die Nishiyama-Wassermann-Beziehung den Mittelpunkt der Verteilung, von dem aus sich Orientierungen gleichmäßig nach beiden Seiten bis zu den beiden Grenzwerten nach Kurdjumov-Sachs erstrecken. Im experimentellen Bild ist dieser Bereich nicht ganz kontinuierlich belegt, da nur eine begrenzte Anzahl von Widmannstätten-Lamellen von Bild 1 bei der Messung vom Röntgenstrahl erfasst wurde. Wegen der hohen Symmetrie kubischer Kristalle beschreibt Gl. (1) zwölf Symmetrievarianten der Nishiyama-Wassermann-Beziehung, die sich bis zu den vierundzwanzig Enden gemäß der Kurdjumov-Sachs Beziehung erstrecken. Eine dieser Varianten ist in Bild 4b hervorgehoben. Aus Bild 4a darf man schließen, dass dieser gesamte Bereich als das eigentliche „Strukturelement“ der Orientierungsbeziehung Gl. (1) anzusehen ist. Danach ist die Parallelität der dichtest gepackten Ebenen beider Kristalle bis auf $\pm 1,5^\circ$ sehr genau erfüllt, während die Parallelität der Richtungen nicht streng erfüllt ist. Vielmehr kann sie über einen relativ weiten Bereich von $10,5^\circ$ völlig frei variieren. Die linke Seite von Gl. (1) beschreibt vier Varianten von „Ebenen-Parallelitäten“. Der kürzeste Winkelabstand zwischen je zwei von diesen beträgt

ebenfalls $10,5^\circ$ entlang der gestrichelten Linien in Bild 4b. Man sieht aus Bild 4a, dass es entlang dieses kürzesten Abstandes zusätzlich auch noch eine Streuung von Orientierungen zwischen den „nicht-koplanaren“ Orientierungsvarianten gibt.

Da der Meteorit im Weltraum sehr langsam abkühlte – man nimmt an mit 1 K/Mio Jahre (Heide, Wlotzka, 1995) – erfolgte die polymorphe Umwandlung sehr nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht und daher mit sehr geringer Streuung um die idealen Werte von Gl. (1) herum, und sie verlief nahezu vollständig. Vom ursprünglichen γ -Kristall sind nur noch ganz geringe Reste ($< 0,1 \%$) vorhanden. Dennoch kann man die Orientierung dieses Mutterkristalls recht gut aus seinen Umwandlungsprodukten rekonstruieren, s. Bild 4a. Meteoriten sind daher unübertreffliche Proben zur Überprüfung der Orientierungsbeziehung der polymorphen Umwandlung $\gamma \rightarrow \alpha$ des Eisens. Aber man braucht eben auch eine hochauflösende Messtechnik, wie oben geschildert, um dies nachweisen zu können. (Konventionelle Röntgeneräte und auch Neutronenbeugung besitzen dieses Auflösungsvermögen nicht, siehe z.B. Höfler et al. 1988).

Die Zipfelbildung – ein alter Hut?

Bierdosen und andere Getränkedosen sind überwiegend aus Eisen oder Aluminium. Zu ihrer Herstellung muss das Material zunächst aus der Schmelze erstarren. Dann wird es warm und ▶

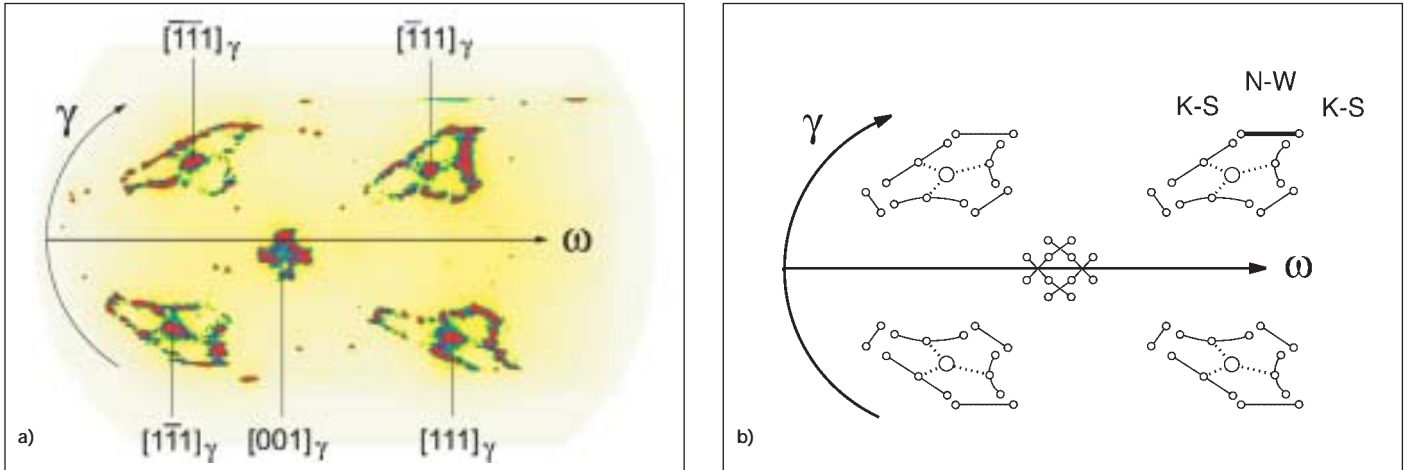


Bild 4: Beugungsabbildung der $\langle 110 \rangle_{\alpha}$ -Richtungen (Polfigur) in dem Meteoriten von Bild 1

- a) das experimentelle Beugungsbild: Die eingezeichneten Richtungen geben die Orientierung des ursprünglichen γ -Kristalls an.
- b) theoretisch berechnete Verteilung der Nishiyama-Wassermann und Kurdjumov-Sachs Orientierungsbeziehung, Gl. (1) mit kontinuierlichem Übergang zwischen beiden. Die gestrichelten Linien zeigen nicht-koplanare Orientierungsübergänge an.

danach kalt gewalzt, und schließlich wird es eventuell noch einmal wärmebehandelt. Alle diese Prozesse beeinflussen die Orientierungen der Kristallite, d.h. die Textur des Materials. Beim Eisen erfolgt, zwischen Warm- und Kaltwalzen, noch, wie oben geschildert, eine Orientierungsänderung während der polymorphen Umwandlung. Wenn man aus einem so entstandenen dünnen Blech dann schließlich eine Bierdose tiefziehen will, so erlebt man häufig eine unangenehme Überraschung. Die Dose hat Zipfel, **Bild 5**, und ihre Wandstärke ist ungleichmäßig. Die Zipfel kann man abschneiden, das verteuert zwar den Herstellungsprozess, die ungleichmäßige Wandstärke kann man aber nicht mehr beheben. Es hat daher eine schier unübersehbare Zahl von Forschungs- und Entwicklungsarbeiten gegeben mit dem Ziel, eine „planar-isotrope“ Orientierungsverteilung der Kristallite in Tiefziehblechen zu erzeugen und dadurch die Zipfelbildung zu vermeiden. Zipfelbildung oder „Earing“ ist daher so etwas wie das „Aushängeschild“ der Texturforschung geworden. An dieser Entwicklung waren Professor Wassermann und sein Team in Clausthal maßgeblich beteiligt. Einen guten Überblick darüber erhält man aus der Monographie „*Texturen metallischer Werkstoffe*“ von G. Wassermann und J. Grewen (1962), die auch heute noch als die „Bibel“ dieses Gebietes gilt.

Aus diesem Buch erkennt man aber auch, dass Texturen auf fast alle Werkstoffeigenschaften Einfluss haben, nicht nur auf die plastische Anisotropie, die zur Zipfelbildung führt. Auch treten Texturen in praktisch allen kristallinen Stoffen auf – nicht nur in metallischen Werkstoffen. Hiermit befasste sich – in guter Wassermannscher Tradition – eine fakultätsübergreifende Forschergruppe der TU Clausthal (siehe Bunge & Schwarzer 1998).

Obwohl das Problem der Zipfelbildung sozusagen zum „Urgestein“ der Texturforschung gehört, ist das Problem auch heute noch ebenso aktuell wie vor 50 Jahren. Bierdosen sollen nämlich immer dünner werden, ohne jedoch ihre Stabilität zu verlieren. Außerdem will man sie immer rationeller herstellen, z.B. durch Gießwalzen und möglichst „aus einer Hitze“. Das erfordert immer neue Überlegungen, wie man dabei das empfindliche „Gleichgewicht“ einer planar-isotropen Kristallanordnung im Werkstoff erreichen und durch alle Produktionsschritte hindurch aufrecht erhalten kann. Da man die physikalischen Grundprozesse der plastischen Umformung von Werkstoffen schon recht gut kennt, möchte man die Texturentstehung im jeweiligen Produktionsprozess möglichst anhand mathematischer Modelle vorherberechnen können (siehe z.B. Bunge et al., 1995). Anschließend möchte man dann, z.B. mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode, das Fließen des Werkstoffes bei beliebigen Umformprozessen (nicht nur für zylindrische Bierdosen) berechnen können (siehe z.B. Dawson & Boyce, 2002). Mathematische Methoden (Bunge, 1969, 1982) und ihre Implementierung im Computer (Raabe, 1998) bestimmen daher heute maßgeblich das Bild der Texturforschung.

Rekristallisation und Mikrostruktur

In beiden Bierdosen-Werkstoffen, Eisen und Aluminium, kann man Zipfelfreiheit durch spezielle Steuerung der Rekristallisation erreichen. Auch hierzu kann die neue Messtechnik mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung einen wichtigen Beitrag liefern. **Bild 6** zeigt die Verteilung der $[111]$ -Richtungen der Kristallite in einem Nickelblech nach drei verschiedenen Behandlungen: kaltgewalzt, teil-rekristallisiert und vollständig

rekristallisiert. Wegen der extrem hohen Winkelauflösung dieser Methode kann man die rekristallisierten Körner als einzelne Punkte erkennen, während das verformte, noch nicht rekristallisierte Material eine kontinuierliche Dichteverteilung zeigt. Dadurch ist es leicht möglich, beide Teile getrennt zu sehen, was mit den bisherigen, konventionellen Texturmessmethoden nicht möglich war. So kann man Keimbildung und Wachstum der Keime während des Rekristallisationsprozesses, und speziell ihre Orientierungsverteilungen, getrennt untersuchen. Auch das ist ein „Dauerbrenner“ in der Metallkunde, ►



Bild 5: Tiefgezogenes Näpfchen mit starken Zipfeln

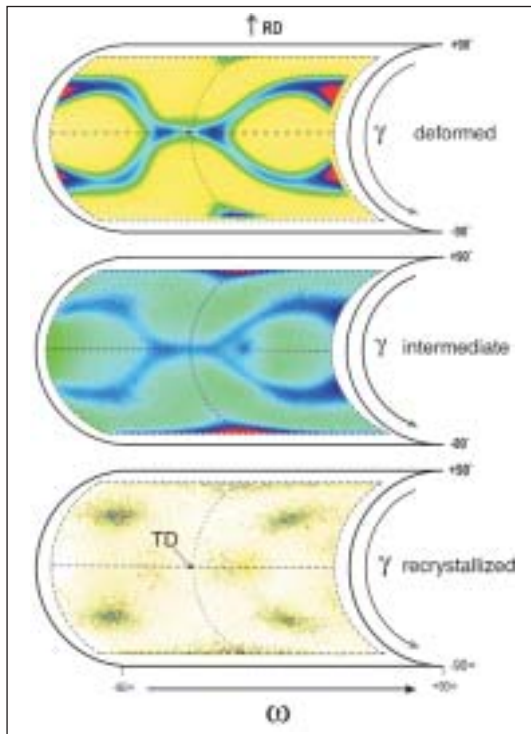


Bild 6: Beugungsabbildung der [111]-Richtungen (Polfiguren) eines Nickelbleches in drei verschiedenen Zuständen
a) kaltgewalzt, 93.3%
b) danach geglüht, 2 min, 600°C, teilkristallisiert
c) nach dem Walzen geglüht, 3h, 600°C, vollständig rekristallisiert

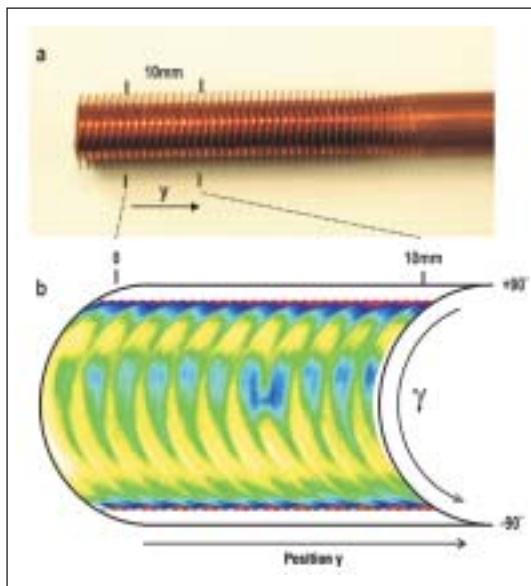


Bild 7: Lokale Texturmessung in einem Rippenrohr aus Kupfer
a) Bild des Rohres; das Rohr wurde mit einem Strahl des Querschnittes 0,1*1 mm längs der Achse gescannt.
b) Die Intensitätsverteilung des Beugungsringes (111) längs der Achse des Rohres zeigt die stark inhomogenen lokalen Texturen (Texturfeld).

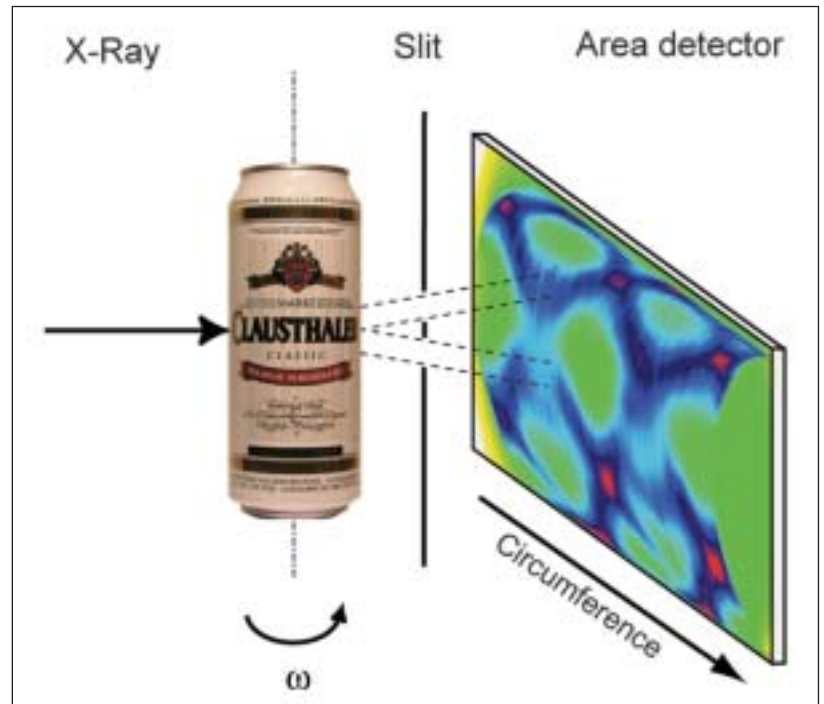


Bild 8: Texturscan längs des Umfanges einer Bierdose

Man sieht sehr eindrucksvoll die Inhomogenität der Textur des Materials längs des Umfangs. (Es ist zu erwähnen, dass das Beugungsbild nicht an der hier abgebildeten Dose, sondern an einem anderen Fabrikat aufgenommen wurde.)

mit dem sich Professor Wassermann und sein Institut ausführlich beschäftigt haben.

Die neue Messmethode hat nicht nur ein extrem hohes Winkelauflösungsvermögen, wie in Bild 6 illustriert, sondern auch ein wesentlich besseres Ortsauflösungsvermögen als konventionelle Texturuntersuchungsmethoden. Bild 7a zeigt z.B. ein Rippenrohr aus Kupfer, das als Wärmetauscher Verwendung findet, Bild 7b das zugehörige Beugungsbild, einen Teil des (111)-Reflexes, gemessen mit einer Ortsauflösung von 0,1 mm längs der Achse (y-Richtung) des Rohres. Man sieht, dass die durch „Presswalzen“ erzeugten Rippen eine ganz andere Textur aufweisen als der Körper des Rohres.

Werkstofftechnik und Bauteilinspektion

Um schließlich noch einmal auf Bierdosen zurückzukommen, so kann die neue Messtechnik mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung auch zur schnellen, zerstörungsfreien Inspektion technischer Produkte – wie hier einer Bierdose – verwendet werden. Wie in Bild 8 zu sehen, wurde die Dose bei der Mes-

sung um ihre Achse gedreht, während der Detektor kontinuierlich verschoben wurde. Dadurch erhält man eine kontinuierliche „Abwicklung“ der Textur in der Wandung der Dose längs des Umfangs. Das beschreibt zwar nicht die komplette Textur des Materials, es kann aber zur schnellen Inspektion der Textur im fertigen Produkt dienen. Es spielt übrigens keine Rolle, ob die Dose bei der Messung voll oder leer ist. (Der Experimentator kann das Bier also vor oder nach der Messung austrinken). Das ist mit keiner anderen Messmethode zu erreichen, auch nicht mit Neutronen. Bild 8 zeigt sehr anschaulich die Inhomogenität der Textur längs des Umfangs der Dose als Ursache für Zipfel und ungleichmäßige Wandstärke.

Zusammenfassung

Seit Kurzem steht den Materialwissenschaften eine neue, hochleistungsfähige Untersuchungsmethode – die Beugung hochenergetischer Synchrotronstrahlung – zur Verfügung. Das sind Röntgenstrahlen mit Wellenlängen um 0,1 Å, wie sie in der Werkstofftechnik bisher zur Absorptionsabbildung (*Grobstrukturuntersuchung*) verwendet wurden, die aber jetzt für Beugungsuntersuchungen (*Feinstrukturanalyse*) benutzt werden. Diese Strahlen weisen einige Eigenschaften auf, deren *Kombination* sie zu einem überragenden und äußerst vielseitigen Hilfsmittel der Materialwissenschaft und Werkstofftechnik macht. Das sind unter anderem: ►

- Das **Winkelauflösungsvermögen** ist um mindestens zwei Größenordnungen besser als bei konventioneller Röntgenbeugung.
Das erlaubt die Messung extrem scharfer Texturen, sowie die Abbildung der einzelnen Kristallite im Innern vielkristalliner Stoffe.
- Das **Ortsauflösungsvermögen** ist ebenfalls um ein bis zwei Größenordnungen höher.
Das ermöglicht die Untersuchung von Werkstoffinhomogenitäten aller Art, z.B. in Gradientenwerkstoffen oder nach inhomogenen Umformprozessen.
- Harte Synchrotronstrahlung hat sehr große **Eindringtiefe** in allen Materialien, vergleichbar oder sogar größer als bei Neutronen.
Das erlaubt die zerstörungsfreie Untersuchung großer technischer Werkstücke, sowie ganzer Baugruppen oder gekapselter Proben in speziellen Umgebungen.
- Die **Strahlintensität** ist um drei bis vier Größenordnungen höher als die konventioneller

Röntgenstrahlen.

Das erlaubt sehr kurze Belichtungszeiten, z.B. zur Untersuchung der Prozesskinetik.

Die neue Technik erweitert die bisherigen Untersuchungsmethoden der Texturanalyse einerseits im Bereich der **Grundlagenforschung**. Insbesondere ermöglicht sie die simultane Messung der Orts- und Orientierungskordinaten aller Kristallite (*Orientierungsstereologie*) im Volumeninneren eines Werkstoffes. Sie ergänzt damit das Einsatzgebiet der *Elektronenbeugungsabbildung*, (EBSD-Technik), die diese Koordinaten in Oberflächenkristallen misst. (siehe z.B. Schwarzer, 2000).

Auf der anderen Seite ist die neue Technik auch hervorragend für die industrielle Praxis zur Untersuchung technischer Werkstücke, ja sogar ganzer Baugruppen, sowie zu deren schneller, zerstörungsfreier Inspektion geeignet.

Wir nehmen den hundertsten Geburtstag von Professor Günter Wassermann zum Anlass, auf

diese neue Weiterentwicklung seines Arbeitsgebietes der Texturforschung, speziell hier in Clausthal, hinzuweisen.

Danksagung

Der Autor möchte der Deutschen Forschungsgemeinschaft, DFG, für die langjährige Förderung des Forschungsgebietes Texturen in Clausthal seit mehr als 50 Jahren danken.

Anm. d. Red.: Ausführliche Literaturangaben sind auf Wunsch beim Verfasser erhältlich.

*Prof. (em.) Dr. Hans Joachim Bunge
Institut für Physik und Physikalische Technologien
Leibnizstraße 4
38678 Clausthal-Zellerfeld
Tel.: 05323/72-2149
Fax: 05323/72-3600*