

Van 2005 18-10

Een onderzoek naar de verbreding  
van röntgendiffractielijnprofielen  
gemeten aan kogelgemalen  
molybdeenpoeder

Afstudeerverslag van Marc Huisman,  
juli 1997.

Begeleiders: Ir. T.C. Bor  
Dr. Ir. R. Delhez  
Prof. dr. ir. E.J. Mittemeijer

Faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde,  
vakgroep Fysische en Chemische Materiaalkunde,  
Technische universiteit Delft.



# Inhoudsopgave

<b>1. Inleiding en achtergrond bij het afstudeerverslag.</b>	5
1.1. Inleiding bij het afstudeerverslag.	5
1.2. Een toelichting bij de gekozen opzet van het verslag.	9
<b>2. Keuze van een kogel te malen materiaal ten behoeve van het afstudeeronderzoek.</b>	13
<b>3. A method to determine the volume fraction of a separate component in a diffracting volume - Application to ball milled Mo-powder.</b>	19
<b>4. Een aantal opmerkingen met betrekking tot de experimenten die in het kader van het afstudeerwerk zijn uitgevoerd.</b>	41
4.1. De gebruikte kogelmolen en de uitgevoerde kogelmaalexperimenten.	41
4.2. De röntgenfluorescentie-analyse ter bepaling van de samenstelling van het Mo-uitgangsmateriaal.	43
4.3. De gevolgde prepareermethode ter vervaardiging van röntgendiffractie preparaten.	45
4.4. Een overzicht van de uitgevoerde röntgendiffractie metingen.	47
4.5. Beschrijving van de uitgevoerde transmissie electronen microscoop experimenten.	51
<b>5. Resultaten en Discussie.</b>	53
5.1. Inleiding.	53
5.2. Korte kogelmaaltijden, poeder genomen van de rand (serie K-R).	55
5.3. Korte kogelmaaltijden, poeder genomen uit het midden (serie K-M).	59
5.4. Een mogelijke verklaring voor de waargenomen verschillen tussen serie K-M en serie K-R.	61
5.5. Middel lange en lange kogelmaaltijden, poeder genomen van de rand (serie ML-R en serie L-R).	63



5.6. Het verloop van de integrale breedte $\beta$ als functie van de kogelmaaltijd.	65
5.7. Een aantal opmerkingen op basis van de verrichte transmissie electronen microscopie experimenten.	67
<b>6. Conclusies en Aanbevelingen.</b>	69
6.1. Conclusies.	69
6.2. Aanbevelingen.	71
<b>Literatuurlijst</b>	75
<b>Samenvatting</b>	77
<b>Summary</b>	81
<b>Bijlagen</b>	
1. Recepten voor de vervaardiging van röntgendiffractie preparaten uit kogelgemalen poeder.	83
2. Meetprotocol van de röntgendiffractie metingen (overzichtsscan en {HKL}-reflecties) aan preparaat Mo120min, serie K-R.	85
3. De waarden voor de integrale breedten $\beta$ , de resterende volumefractie uitgangsmateriaal $\alpha$ en de integrale intensiteit $I_{int}$ in tabelvorm.	89
4. Resultaat van de röntgenfluorescentie analyse.	97
5. Een voorbeeld van een verschil tussen LPA en MATLAB, naar aanleiding van de berekening van de integrale breedte $\beta$ .	99



# 1. Inleiding en achtergrond bij het afstudeerverslag.

## 1.1. Inleiding bij het afstudeerverslag.

In dit afstudeerverslag wordt een overzicht gegeven van het afstudeeronderzoek dat door mij is verricht in de vakgroep Fysische en Chemische Materiaalkunde aan de faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde van de Technische Universiteit Delft.

Doelstelling van het afstudeeronderzoek was het verkrijgen van informatie over de deformatiestructuren die zich in een elementair metaal ontwikkelen, wanneer dit metaal gedurende een relatief korte tijd in een kogelmolen wordt gedeformeerd. Deze informatie kan worden verkregen met behulp van verschillende technieken, waaronder röntgendiffractie, differentiële scanning calorimetrie en microscopie. Tijdens dit afstudeeronderzoek heeft de nadruk gelegen op de toepassing van röntgendiffractie op kogelgemalen elementaire metaalpoeders.

Bij de formulering van de doelstelling van het afstudeerwerk is gekozen voor een beperking tot de initiële stadia van deformatie van een elementair metaalpoeder in een kogelmolen. Deze keuze werd ingegeven door de eis dat het afstudeeronderzoek zou passen binnen één van de onderzoeksthema's van de vakgroep, te weten het toepassen van RD als hulpmiddel om informatie te verkrijgen over de microstructuur van een materiaal. De invloed van dislocaties op de lijnprofielvorm van de verschillende reflecties van een gedeformeerd metaalpoeder vormt één van deze onderzoeksthema's.

De gebruikte kogelmolen bestaat uit een verticale cilinder met daarin één grote metalen kogel. Aangezien het gewicht van de kogel een factor  $10^{11}$  groter is dan het gewicht van een metaalpoederdeeltje, en de doorsnede van de kogel een factor  $10^4$  groter is dan de doorsnede van een metaalpoederdeeltje, wordt onder invloed van de in trilling gebrachte kogel het metaalpoeder in de kogelmolen zwaar gedeformeerd. De deformatiestructuren die hierdoor ontstaan in kogelgemalen metaalpoeders zullen van de mechanische eigenschappen van het metaal afhangen. Belangrijke eigenschappen hierbij zijn bijvoorbeeld de kristalstructuur, de smeltemperatuur, de mate van isotropie van de elasticiteitsconstante en de stapelfoutenergie van het metaal.





In de literatuur wordt een aantal modellen voorgesteld voor de deformatie van een elementair metaalpoeder in een kogelmolen. Hoewel lang niet al deze modellen dezelfde opbouw hebben en aan dezelfde grootheden aandacht besteden, is er toch wel enige overeenstemming over de eerste stadia van het deformatieproces. Bij relatief korte kogelmaaltijd, wordt de deformatie van het uitgangspoeder geïnitieerd door de introductie van dislocaties in het uitgangspoeder. Bij voortgaande deformatie neemt de dislocatiedichtheid binnen de kristallieten toe, totdat celwand vorming optreedt. De op deze manier ontstane kristallieten, van elkaar gescheiden door kleine-hoek korrelgrenzen, hebben een kleinere karakteristieke lengte dan de kristallieten in het uitgangsmateriaal. Naast deze plastische deformatie wordt ook het aan elkaar sinteren van uitgangspoederdeeltjes waargenomen, alsmede het uit elkaar breken van conglomeraten van poederdeeltjes [1<sup>v</sup>] (het bovenschrift v verwijst naar de literatuurlijst aan het einde van het verslag).

Bij het toepassen van deze modellen dient men zich te realiseren dat het begrip kogelmaaltijd een relatief karakter heeft. Naast de kogelmaaltijd speelt ook de gebruikte kogelmolen een rol. Er is een groot verschil in uitvoering en daarmee in de manier waarop en de mate waarin energie wordt overgedragen aan het metaalpoeder. Tevens speelt de hoeveelheid metaalpoeder in de kogelmolen een rol bij het deformatieproces. Deze twee factoren zouden eigenlijk verdisconteerd moeten worden in het begrip kogelmaaltijd, zodat ontwikkelde modellen meer algemeen kunnen worden toegepast en onderling kunnen worden vergeleken.

Vaak worden technieken als röntgendiffractie en differentiële scanning calorimetrie toegepast om informatie te verkrijgen over deze deformatiestructuren. Er is echter op voorhand al wel een waarschuwing nodig. Beide technieken leveren meetresultaten op die toegekend moeten worden aan het totale volume materiaal dat tijdens de meting is aangestraald c.q. opgewarmd. Het samenvatten van deze meetresultaten in een klein aantal grootheden levert dan ook altijd volume gemiddelde grootheden op.

Om deze reden wordt indien mogelijk de met behulp van röntgendiffractie en differentiële scanning calorimetrie verkregen informatie aangevuld met reële informatie over de vorm en de grootte van kogelgemalen metaalpoeders, verkregen uit microscopisch onderzoek. Tijdens het afstudeeronderzoek is dan ook van een aantal microscopische technieken gebruik gemaakt, om directe informatie over de vorm en grootte van de kogelgemalen metaalpoeders te verkrijgen. Het gebruik van deze technieken, te weten conventionele licht microscopie, scanning electronen microscopie en transmissie electronen microscopie, heeft echter niet meer dan enkele voorzichtige aanwijzingen over de genoemde grootheden opgeleverd.



## 1.2. Een toelichting bij de gekozen opzet van het verslag.

Tijdens de analyse van SEM beelden van kogelgemalen metaalpoeder, alsmede de lijnprofielvorm van de verschillende reflecties gemeten aan preparaten bestaande uit kogelgemalen metaalpoeder, werd waargenomen dat na korte kogelmaaltijden (tot ongeveer 10 uur) het uitgevoerde kogelmaalproces een kogelgemalen metaalpoeder oplevert waarin zich nog onaangetast uitgangspoeder bevindt. Het verkrijgen van informatie over ontstane deformatiestructuren met behulp van röntgendiffractie is pas mogelijk nadat de verkregen lijnprofielen gecorrigeerd zijn voor de bijdrage van het uitgangspoeder aan het lijnprofiel. Om deze correctie toe te passen is een schatting van de hoeveelheid uitgangspoeder in het kogelgemalen poeder benodigd. Als gevolg van deze waarneming en de eruit voortvloeiende consequenties werd besloten om na te gaan of de volumefractie uitgangspoeder die zich na een bepaalde kogelmaaltijd nog in het resulterende metaalpoeder bevindt bepaald kan worden met behulp van röntgendiffractie.

Het blijkt dat een methode ontwikkeld kan worden om deze volumefractie te bepalen. Tevens kan deze methode in meer algemene termen worden opgeschreven, waardoor een aantal mogelijke toepassingen van deze methode in zicht komt dat niet direct samenhangt met kogelgemalen metaalpoeders. Tijdens het afstudeeronderzoek is besloten tot het publiceren van deze methode, en daartoe is door mij een concept artikel geschreven waarin deze methode wordt gepresenteerd. Hoewel anders van opzet dan de rest van dit afstudeerverslag heeft dit concept artikel toch een plaats gekregen binnen dit afstudeerverslag. De functie ervan binnen het verslag is dan vooral dat het hoofdstuk Theorie kan vervallen indien het concept artikel ervoor in de plaats komt. Ik realiseer me dat dit voor de lezer niet altijd prettig zal zijn, omdat enige overlap tussen het artikel en het verslag onvermijdelijk is. Dit is het gevolg van het feit dat een deel van de tijdens het afstudeeronderzoek verkregen resultaten ter voorbeeld in het artikel is opgenomen.

Het afstudeerverslag is als volgt opgezet.

In de eerste plaats wordt aandacht besteed aan de keuze van het kogel te malen materiaal. In hoofdstuk 2 worden de eisen die aan dit materiaal gesteld worden toegelicht, en hieruit volgt dan de keuze voor een elementair Mo-poeder als materiaal voor het afstudeeronderzoek.



Na dit hoofdstuk volgt in hoofdstuk 3 het concept artikel. In de paragraaf 'Results' worden de waarnemingen gepresenteerd waarover in het begin van deze paragraaf sprake was.

Hoofdstuk 4 vormt een aanvulling op de paragraaf 'Experimental' uit het concept artikel. Aandacht zal worden besteed aan de prepareermethode en de inleidende transmissie electronen microscopie experimenten die tijdens het afstudeeronderzoek zijn uitgevoerd. Hoewel een poging tot differentiële scanning calorimetrie metingen aan kogelgemalen metaalpoeders is ondernomen, zal in dit hoofdstuk niet over differentiële scanning microscopie gesproken worden. Een differentiële scanning calorimetrie meting komt neer op het bepalen van het verloop van de enthalpieverandering  $dH / dt$  als functie van de temperatuur  $T$ . Tijdens zo'n meting wordt het kogelgemalen metaalpoeder tot boven de rekristallisatietemperatuur van het metaal verhit. Dit bleek tot het aan elkaar sinteren van de kogelgemalen metaalpoederdeeltjes te leiden, waardoor een verdere analyse van dit gegloeide poeder met behulp van röntgendiffractie niet meer mogelijk was. Er is vervolgens gekozen voor het laten liggen van deze techniek als middel om informatie over de deformatiestructuren van kogelgemalen metaalpoeder te verkrijgen.

In hoofdstuk 5 worden de resultaten gepresenteerd die behoren bij de in hoofdstuk 4 omschreven experimenten. Om wille van het overzicht zijn de resultaten uit de paragraaf 'Results' van hoofdstuk 3 nogmaals vermeld. In dit hoofdstuk zal eveneens worden ingegaan op de interpretatie van de tijdens het afstudeeronderzoek verkregen resultaten. Deze discussie zal deels terugverwijzen naar de paragraaf 'Discussion' uit het artikel, maar er zal ook een aantal nieuwe elementen aan de aldaar gevoerde discussie worden toegevoegd.

Dit afstudeerverslag zal in hoofdstuk 6 worden afgesloten door middel van het formuleren van enige conclusies en het geven van een aantal aanbevelingen voor verder onderzoek.



## 2. Keuze van een kogel te malen materiaal ten behoeve van het afstudeeronderzoek.

In de literatuur wordt verslag gedaan van kogelmaalexperimenten aan vele verschillende uitgangsmaterialen. In het overgrote deel van deze experimenten bestaat het uitgangsmateriaal uit één of meer metaalpoeders. De te stellen voorwaarden aan de materiaalkeuze worden ingegeven door het beoogde resultaat van het kogelmaalexperiment. Soms wil men, uitgaande van een kristallijn metaalpoeder, door langdurige deformatie in de kogelmolen dit metaalpoeder amorfiseren. In andere gevallen is men geïnteresseerd in de vorming van intermetallische verbindingen van twee of meer metalen, die onder evenwichtscondities (normale temperatuur en druk) niet kunnen worden gevormd.

De voorwaarden die in het kader van dit afstudeeronderzoek aan de materiaalkeuze gesteld worden, zijn in drie groepen in te delen.

In de eerste plaats is er het beoogde resultaat van de kogelmaalexperimenten. Zoals vermeld in de inleiding richt het onderzoek zich op de deformatiestructuren die zich in een elementair metaal ontwikkelen wanneer dit metaal gedurende een relatief korte tijd in een kogelmolen wordt gedeformeerd. Speciale aandacht is er voor de rol die dislocaties spelen bij de vorming en beschrijving van deze deformatiestructuren. Dit betekent, dat er uitgegaan moet worden van een poeder bestaande uit één element, daar de vorming van intermetallische verbindingen het verloop van het deformatieproces zal verstoren. Hieruit volgt tevens de keuze voor een metaal als kogel te malen materiaal, omdat bij de plastische deformatie van een metaal de introductie van dislocaties een rol speelt.

In de tweede plaats dient er bij de materiaalkeuze rekening gehouden te worden met de geschiktheid van het materiaal vanuit het oogpunt van de analysetechniek. Zoals vermeld zal röntgendiffractie een belangrijke rol spelen in het onderzoek naar de deformatiestructuren. Dit betekent dat een kubisch ruimtelijk gecenterd (krg) materiaal de voorkeur heeft boven een kubisch vlakken gecenterd (kvg) materiaal, omdat de verschillende {HKL} reflecties van een krg materiaal op equidistante  $2\theta$ -waarden voldoen aan de voorwaarde van Bragg voor diffractie. Dit betekent dat er minder overlap tussen de verschillende reflecties op zal treden voor een kvg materiaal dan voor een krg materiaal, waar de verschillende {HKL} reflecties





niet equidistant over de  $2\theta$ -as verdeeld liggen.

Om een analyse van de lijnprofielvorm van de verschillende  $\{HKL\}$  reflecties van een metaalpoeder mogelijk te maken, dienen andere factoren die een invloed hebben op de lijnprofielvorm zoveel mogelijk te worden geëlimineerd. Hiertoe dient een materiaal gekozen te worden waarvan bekend is dat de stapelfoutenergie hoog is, omdat de lijnprofielvorm van de verschillende  $\{HKL\}$  reflecties beïnvloed wordt door eventueel aanwezige stapelfouten (tweelingvorming).

De diameter van de (liefst bolvormige) uitgangspoederdeeltjes is door de voorwaarde dat het materiaal met röntgendiffractie geanalyseerd dient te worden aan een boven- en een ondergrens gebonden. De bovengrens wordt bepaald door de constatering dat er voldoende diffracterende kristallieten in het aangestraalde volume aanwezig moeten zijn, om fouten in de bepaling van de karakteristieken van de verschillende lijnprofielen te voorkomen (kristalstatistiek). Als de diameter van de deeltjes echter kleiner dan  $1\ \mu\text{m}$  wordt genomen, dan treedt lijnprofielverbreding van de verschillende  $\{HKL\}$  reflecties op ten gevolge van de eindigheid van de diffracterende kristallietjes.

In de derde plaats volgt een aantal voorwaarden met betrekking tot de materiaalkeuze uit de wens om met behulp van differentiële scanning calorimetrie metingen aanvullende informatie over het deformatieproces te verkrijgen. Het is bijvoorbeeld mogelijk om met behulp van een differentiële scanning calorimetrie meting aan een kogelgemalen poeder een schatting te verkrijgen voor de energie die in het poeder is opgeslagen ten gevolge van het kogelmaalproces. De met behulp van zo'n meting verkregen waarde voor de hoeveelheid opgeslagen energie kan worden vergeleken met de gevonden waarde voor de root mean square rek in de diffracterende domeinen, als deze energie geheel toegeschreven wordt aan plastische deformatie van het uitgangspoeder.

Om deze energie te kunnen bepalen is een materiaal met een hoog smeltpunt vereist, omdat in zo'n materiaal bij kamertemperatuur de kans op herstel van de deformatiestructuur klein is. Daarnaast dienen andere oorzaken voor energie-effecten dan de aangebrachte plastische deformatie tijdens de differentiële scanning calorimetrie meting zoveel mogelijk te worden voorkomen. Onder deze oorzaken wordt enerzijds de vorming van andere defecten in het materiaal tijdens kogelmalen verstaan, zoals bijvoorbeeld vacatures en stapelfouten. Anderzijds mag het verhogen van de temperatuur ten behoeve van de meting geen energie-effect in het kogelgemalen materiaal zelf sorteren. Een mogelijke oorzaak van zo'n energie-effect kan bijvoorbeeld de oxidatie van het kogelgemalen poeder zijn. Ook een fase-transformatie in de vaste stof ten gevolge van het verhogen van de temperatuur is zo'n



voorbeeld. Het kogel te malen materiaal dient eveneens geen ophefbare magnetische ordening in het temperatuurgebied van de meting te hebben. Concluderend houdt dit in dat het materiaal in het tijdens de differentiële scanning calorimetrie meting doorlopen temperatuurgebied niet mag oxideren, geen faseovergang mag vertonen en geen Curie-temperatuur mag hebben.

Na het op een rijtje zetten van deze eisen en het verzamelen van relevante informatie [2<sup>v</sup>] is gekozen voor een elementair Mo-poeder met een hoge zuiverheid. Gekozen is voor een bolvormig poeder met een door de fabrikant opgegeven diameter van 3-4  $\mu\text{m}$  en een zuiverheid > 99,9 wt-% [3<sup>v</sup>]. De andere geschikte materialen, te weten elementaire Ag en Nb-poeders, gaven bij korte kogelmaaltijden ongewenste deformatiestructuren te zien. Vandaar dat het onderzoek zich al snel toespitste op het genoemde Mo-poeder.

In paragraaf 5.2. wordt nog het een en ander gezegd over de karakterisering van het uitgangspoeder.



### 3. A method to determine the volume fraction of a separate component in a diffracting volume - Application to ball milled Mo-powder.

#### **Introduction**

Information about the microstructure of a crystalline material can be obtained using the technique of X-ray diffraction (XRD). This technique enables the determination of quantities as the “size” of and “microstrain” within the crystallites contained in the diffracting volume. The results of an XRD measurement have to be interpreted as a volume weighted average of these quantities over the crystallites contained in the volume irradiated.

In some cases a separate component in the total diffracting volume can be identified. When the desired information about the microstructure involves the determination of the volume fraction of this component, an experimental procedure has to be set up to determine its value. In this paper an outline of such a procedure will be given. As an example the initial stages of the deformation process of Mo-powder in a ball-mill will be considered.

#### **Theory**

The result of an XRD measurement is usually given in the form of a line profile: e.g. the measured diffracted intensity  $I$  in counts per second (cps) as a function of the diffraction angle  $2\theta$ . A measured line profile (h-profile) can be described as the convolution of the structural line profile (f-profile) with the instrumental line profile (g-profile). To obtain the f-profile, the measured h-profile has to be deconvoluted using a measured g-profile, which is required to have as little structural broadening as possible.

The computation of the convolution integral of two functions in real space is mathematically equivalent to the product of their respective Fourier transforms [1]. To obtain the f-profile, the necessary deconvolution of the measured h-profile with the measured g-profile can be carried out using the Discrete Fourier Transform (DFT) of the measured h and g profiles. The DFT of a function  $h(t)$  given by  $N$  equidistant sample values ( $t = 0, 1, 2, \dots, (N-1)$ ) is given by:



$$H(n) = \sum_{t=0}^{N-1} h(t) \exp(2\pi i n t / N) \quad (1)$$

where  $n$  denotes the harmonic number of the DFT,  $n = 0, 1, 2, \dots, (N - 1)$  and  $N$  can be written as  $p / \Delta t$ , in which  $\Delta t$  is the sampling distance and  $p$  is the period of the function in real space.

According to the kinematical theory of diffraction the total intensity diffracted by a volume of material is equal to the sum of the diffracted intensities from all the crystallites contributing to the reflection measured. We consider the situation in which a separate component A can be identified in the total diffracting volume. For a certain  $\{hkl\}$  reflection measured on this volume we obtain:

$$I_{tot}^{hkl}(2\theta) = \alpha^{hkl} I_A^{hkl}(2\theta) + (1 - \alpha^{hkl}) I_B^{hkl}(2\theta) \quad (2)$$

where  $I_{tot}(2\theta)$  is the total intensity diffracted by the crystallites contributing to the reflection measured.  $I_A^{hkl}(2\theta)$  is the intensity diffracted by the crystallites belonging to component A, and  $I_B^{hkl}(2\theta)$  is the intensity diffracted by the other crystallites contributing to this reflection. We denote  $\alpha$  the volume fraction of crystallites belonging to component A and contributing to this reflection.

To determine  $\alpha$  we require the measurement of a line profile for the same  $\{hkl\}$  reflection in which only the crystallites A contribute to the diffracted intensity. For this line profile we can write:

$$I^{hkl}(2\theta) = I_A^{hkl}(2\theta) \quad (3)$$

Using the linearity of the DFT, Eq. 2 yields:

$$H_{tot}^{hkl}(n) = \alpha^{hkl} H_A^{hkl}(n) + (1 - \alpha^{hkl}) H_B^{hkl}(n) \quad (4)$$

in which  $H_{tot}^{hkl}(n)$  is the DFT of the line profile given in Eq. 2 as  $I_{tot}^{hkl}(2\theta)$ ,  $H_A^{hkl}(n)$  is the DFT of the line profile given in Eq. 2 as  $I_A^{hkl}(2\theta)$  and  $H_B^{hkl}(n)$  is the DFT of the line profile given in Eq. 2 as  $I_B^{hkl}(2\theta)$ . The DFT of the line profile given in Eq. 3 is written as:

$$H^{hkl}(n) = H_A^{hkl}(n) \quad (5)$$

Application of the deconvolution procedure described above on the DFT given in Eqs. 3 and 4 yields the following result  $D(n)$ :

$$D^{hkl}(n) = \frac{H_{tot}^{hkl}(n)}{H^{hkl}(n)} = \alpha^{hkl} + (1 - \alpha^{hkl}) \frac{H_B^{hkl}(n)}{H_A^{hkl}(n)} \quad (6)$$

This result is not equal to the DFT of an  $f$ -profile, because the line profile representing the  $g$ -profile in the deconvolution described, Eq. 3, has not been required to have as little structural broadening as possible.





For the computation of  $D^{hkl}(n)$  the division of the DFT given in Eqs. 4 and 5 is required. This means that the period of both line profiles must be equal, as well as the number of sample values  $N$  given for both line profiles. For increasing  $n$  the second term in Eq. 6 vanishes if the line profile resulting from the crystallites belonging to component A is less broad on a  $2\theta$  axis than the line profile resulting from the rest of the crystallites contributing to the  $\{hkl\}$  reflection considered. In that case Eq. 6 yields the result that the  $D^{hkl}(n)$  curve does not fall off until  $D^{hkl}(n) = 0$ , as is usually observed for large  $n$ , but until  $D^{hkl}(n) = \alpha$ . In general this condition need not be met, but situations exist in which this condition is satisfied. In these situations the volume fraction  $\alpha$  of component A can be determined if it is possible to measure two line profiles satisfying Eqs. 2 and 3 for the same  $\{hkl\}$  reflection.

## Experimental

The initial stages of the ball-milling of Mo-powder have been investigated using a vibratory ball mill. The ball consists of a ferritic stainless steel and the vial of a ball-bearing steel with a WC bottom plate.

The experiments have been performed in vacuum (less than  $10^{-4}$  Pa). The frequency of the vibrating frame on which the ball mill is supported has been kept constant at approximately 20 Hz.

Starting with 2 g of Mo-powder (Alpha, 99,9 wt-% pure, almost spherical particles with diameter 1 - 7  $\mu\text{m}$ ), the first ball mill experiment consisted of deforming the powder for 30 minutes. After each ball milling experiment two batches of approximately 0.1 g were taken from the ball milled powder. One batch was taken from the middle, the other was taken from the outer region of the WC bottom plate. In this paper only the batches taken from the outer region of the WC bottom plate will be considered. The second experiment consisted of the subsequent deformation of the remaining powder in the ball mill for another 30 minutes. The third and last experiment were carried out in the same way, to obtain ball milled powder after total milling times of 120 and 240 minutes. The ball milled powders and the XRD specimens made of them will be referred to as Mo30min, Mo60min, Mo120min and Mo240min respectively. The amount of contamination of the ball milled powder with Fe and Cr can be neglected for these relative short milling times.

XRD specimens have been made using a modification of the procedure outlined in reference [2], appendix A2. The modification implied the use of a new support-ring assembly, to allow for suspension of the powder in 2-propanol directly above the Si-wafer. This procedure is more suited for powders consisting of powder particles with different sizes and shapes. Also



a specimen MoSTRT has been prepared from the same powder as used as starting material for the ball milling experiments. To be able to compare the different line profiles for the same {hkl} reflections as given by Eqs. 2 and 3, the mass-densities  $\eta$  ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) of all five specimens have been taken equal. It is expected that due to the non-homogeneity of the Mo-powder after ball milling the distribution of Mo particles over the Si wafer will not always be evenly spread and unstacked.

XRD measurements have been performed using a Siemens F- $\omega$  diffractometer, using a Cu-tube operated at 45 kV and 30 mA and a curved graphite monochromator in the diffracted beam. A divergence slit and receiving scatter slit of  $1^\circ$  have been used along with a  $0.018^\circ 2\theta$  receiving slit. During the measurements the specimen was spinning around an axis perpendicular to its surface. The line profiles of the {110}, {200}, {211}, {220}, {310} and {321} reflection have been measured from all five specimens. The measurement range for a given {hkl} reflection is chosen approximately symmetrical around the peak position of the corresponding line profile and is constrained by the measurement ranges of the neighbouring reflections. The measurement ranges thus obtained are used for every specimen. The measurement time and the step size for each one of the 30 line profiles have been determined by the requirements that 10,000 counts have to be measured at the top of the line profile and 10 datapoints have to be measured on the full width at half maximum of the line profile  $K_{\alpha 1}$  peak.

A JSM 6400F Scanning Electron Microscope (SEM) has been used to obtain an impression of the size and the shape of the (ball milled) Mo-powder on the upper surface of the specimens used for the XRD measurements.

## Results

In Fig. 1 three SEM micrographs are shown, taken from (a) the MoSTRT specimen, (b) the Mo60min specimen and (c) the Mo240min specimen that can be considered representative for the diffracting volumes of these specimens. These figures show the presence of starting powder (i.e. powder particles not influenced by the deformation process) in the batches taken from the ball mill after 60 and 240 minutes. An additional indication for the prolonged presence of starting material in the ball milled powder batches is given in Fig. 2. This figure shows the {211} line profiles as measured from all five specimens.



In Fig. 3 the integral breadth  $\beta$  ( $^{\circ}2\theta$ ) is given as a function of milling time for all values of  $\Sigma H^2$ , which is proportional to the squared length of the diffraction vector and equal to  $h^2 + k^2 + l^2$  for a {hkl} reflection, for all line profiles measured.

The  $\beta$ -values shown are determined from the as measured line profiles (due to  $K_{\alpha 1}$  and  $K_{\alpha 2}$  radiation) after subtracting a linear background and using a parabolic peak fit to obtain the maximum intensity. As expected  $\beta$  increases with increasing milling time for every {hkl} reflection. If we want to study the microstructure of deformed ball milled Mo powder from the line profiles measured, the contribution of undeformed starting powder has to be eliminated. To that end the procedure outlined in the 'Theory' section is applied with undeformed starting powder as component A. At first a linear background with coefficients determined by a least-squares straight line through the first and last 5% of the data points is subtracted from the line profiles. For some line-profile pairs the number of measured  $I_{\text{tot}}^{\text{hkl}}(2\theta)$  data points is larger than the number of measured  $I^{\text{hkl}}(2\theta)$  data points. In these cases a linear interpolation is used to equalize the number of  $I^{\text{hkl}}(2\theta)$  data points to the number of  $I_{\text{tot}}^{\text{hkl}}(2\theta)$  data points. After this step the line profiles are normalized by division with their respective integrated intensities. Physically this means that the corresponding line profiles are independent of the diffracting volume of material. In Fig. 4 a characteristic deconvolution result  $D(n)$  is given. The value of  $\alpha$  as determined from a line-profile pair is obtained by an extrapolation to  $n = 0$  of the level in  $|D(n)|$ . In Fig. 5 the values obtained for  $\alpha$  are given as a function of milling time. In Fig. 6 the values obtained for  $\alpha$  are plotted as a function of  $\Sigma H^2$ .

## Discussion

The integral breadth of the line profiles of an {hkl} reflection are expected to increase as a function of ball milling time (see Fig. 3). This broadening effect is caused by changes in the microstructure of the crystallites contributing to the {hkl} reflection, as a consequence of the ball milling process.

A few remarks concerning the determination of the volume fraction  $\alpha$  for a given line-profile pair have to be made (Fig.4).

It has already been noted that the values of the integrated intensities are needed to normalize the line profiles. This normalization comes down to the multiplication of the DFT with a constant. If the value of this constant is erroneous due to truncation of the line profile, this will have an immediate effect on the height of the level in the  $|D(n)|$  curve. The presence of this error cannot be revealed from the shape of the  $D(n)$  curve. However, this curve does give



an indication for another effect that plays a role in the determination of  $\alpha$ . Fig. 4 clearly shows the limitation of the range of  $n$ -values for which a level is observed. The left boundary of this range is determined by the rate with which the second term in the expression for  $D(n)$  goes to zero. The finiteness of the level on the right side is probably caused by the inevitable presence of counting statistical errors introduced during the line profile measurement. These errors are also believed to be the main reason for the minor variations in the height of the level in the range of  $n$ -values used for the determination of  $\alpha$ . A closer look to the effects caused by counting statistical errors has to be taken.

It is difficult to estimate the error in the  $\alpha$  values calculated. But it is clear that the  $\alpha$  values obtained are affected by the uncertainties indicated above and the influence of the peak / background ratio. The value of  $\alpha$  decreases as a function of milling time, as expected. In Fig. 6 the value of  $\alpha$  is given as a function of  $\Sigma H^2$ . This figure indicates the presence of a structural  $\{hkl\}$  dependent influence of the ball milling process on the different  $\{hkl\}$  reflections.

## Conclusion

The procedure presented in this paper enables the determination of the volume fraction  $\alpha$  of a separate component in the diffracting volume, provided that this component broadens the total line profile less than the volume fraction  $(1 - \alpha)$  of the diffracting volume. This determination includes the computation of the  $D(n)$  curve as described. This  $D(n)$  curve does not fall off until  $D(n) = 0$ , as is usually observed for large  $n$ , but until  $D(n) = \alpha$ .

This argument can be reversed to yield the observation that a level in an  $|F(n)|$  curve above  $|F(n)| = 0$  implies the presence of a volume fraction of material in the diffracting volume with a microstructure equal to the standard used. The application of this procedure includes all deformation processes in which not all material deforms synchronously.

## Acknowledgement

We are indebted to Dr. H. Bakker for providing the ball milling facilities, and Dr. G. Rixecker for performing the ball milling experiments.





## Literature

- [1] E.O. Brigham, The Fast Fourier Transform, Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall (1974), p. 58.
- [2] J.G.M. van Berkum, G.J.M. Sprong, Th.H. de Keijser, R. Delhez & E.J. Sonneveld, Powder Diffraction 10 (1985), p. 129.



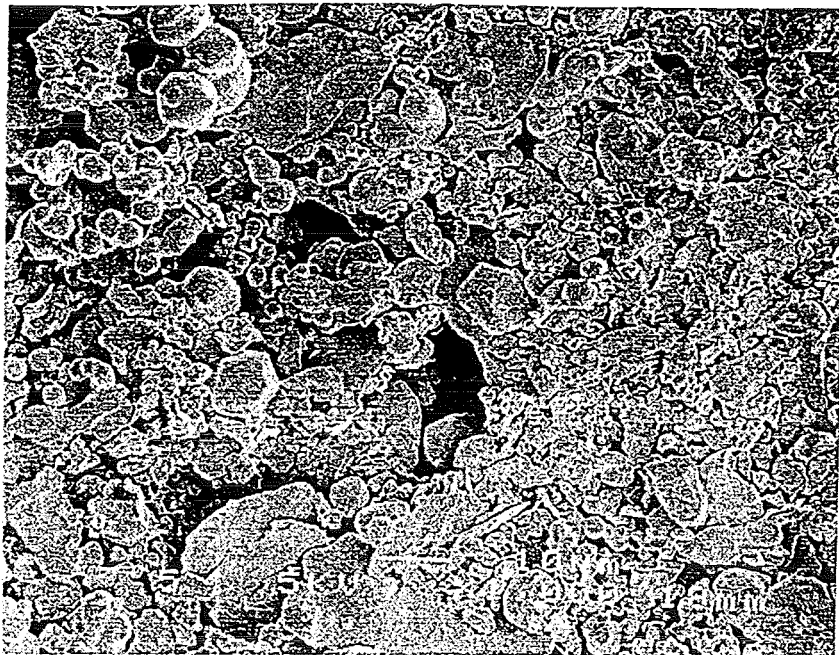
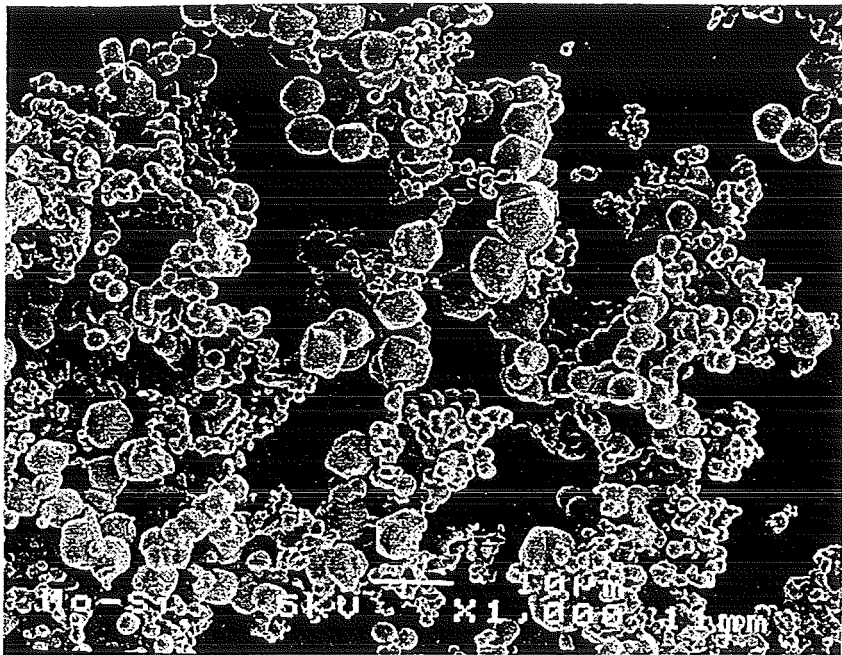


Fig. 1. SEM micrographs of (a) Mo starting powder, MoSTRT and (b) Mo-powder ball milled for 60 minutes, Mo60min.



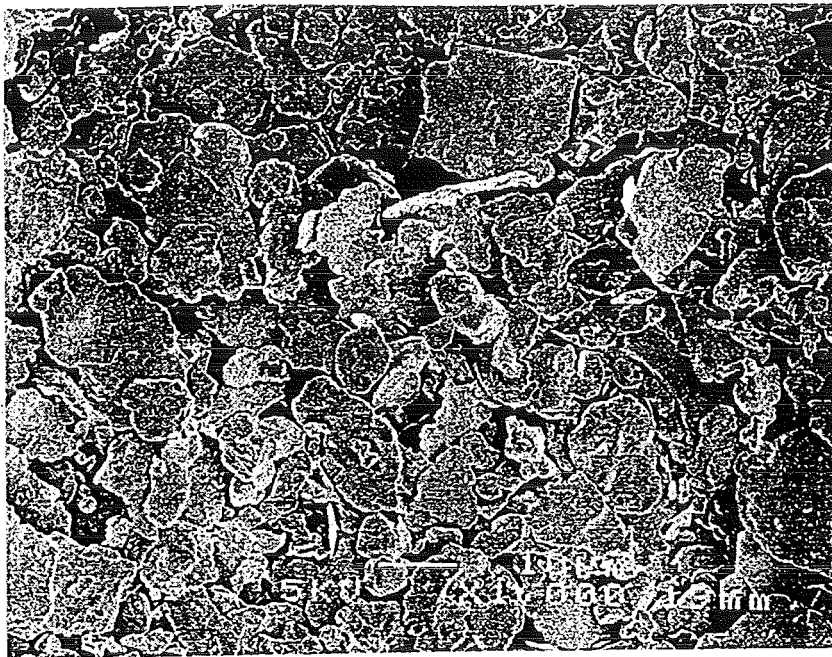


Fig. 1 cont. SEM micrograph of (c) Mo-powder ball milled for 240 minutes (Mo240min).

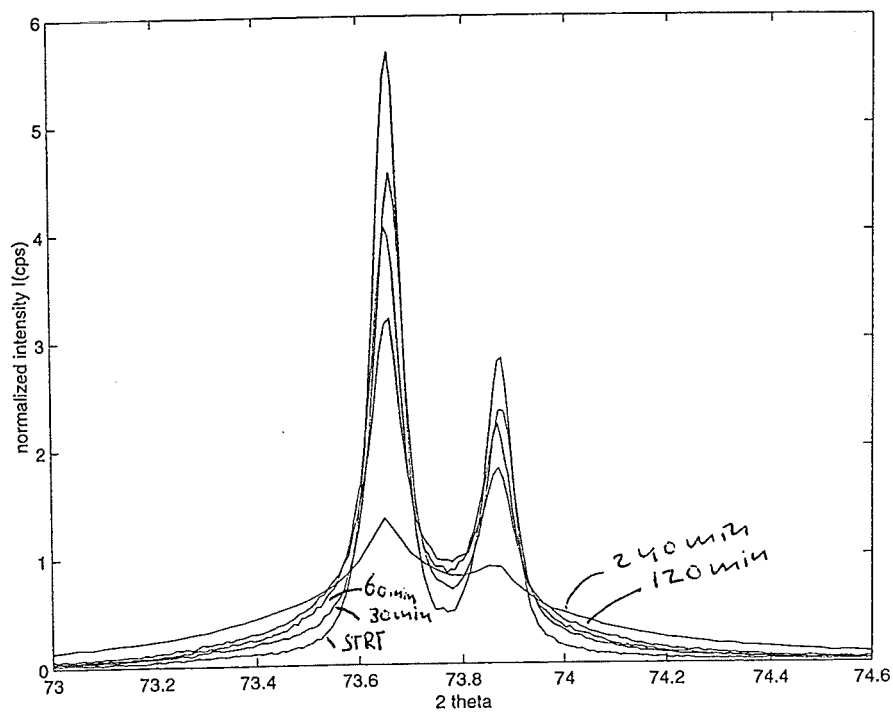


Fig. 2. {211} line profiles as a function of milling time. The line profiles have been normalized by division with their respective integrated intensities.



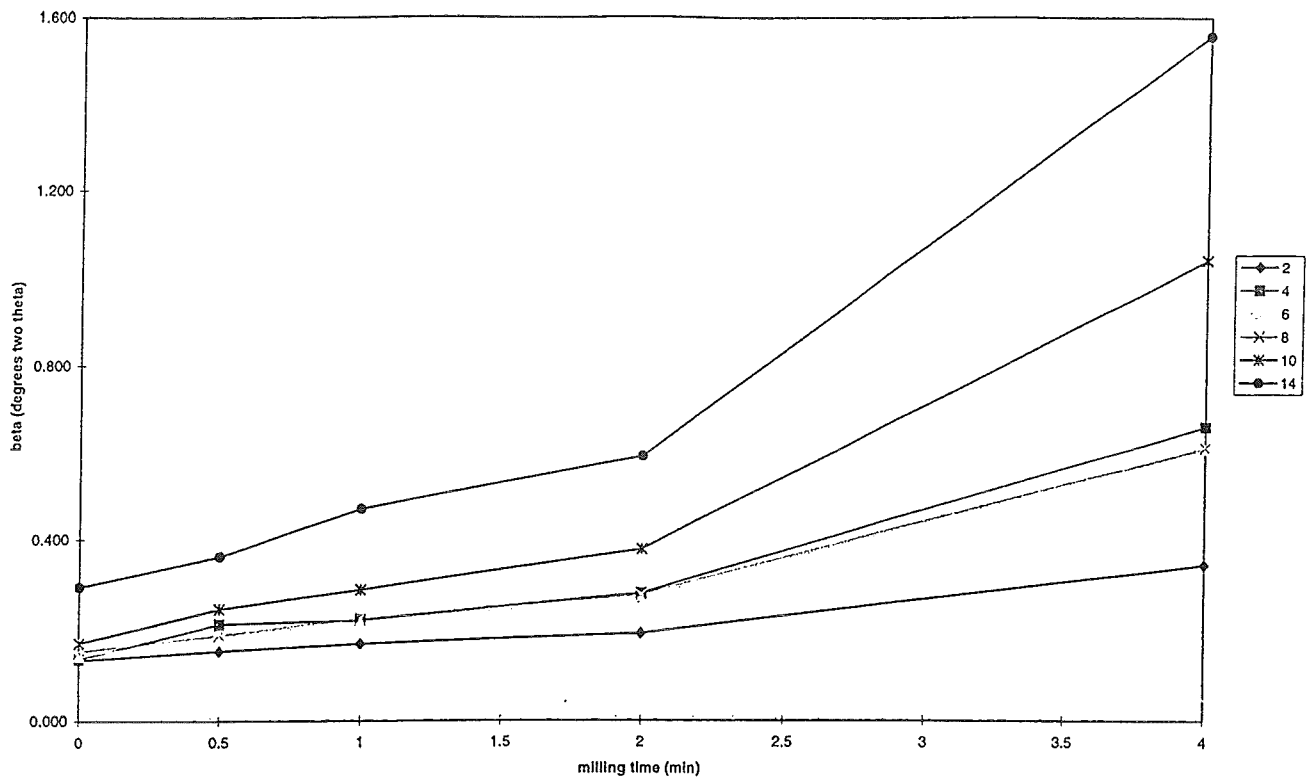


Fig. 3. The integral breadth  $\beta$  ( $^{\circ}2\theta$ ) as a function of milling time (min) for the measured line profiles. The value of  $\beta$  has been determined after subtracting a linear background and using a parabolic peak fit to obtain the peak maximum.

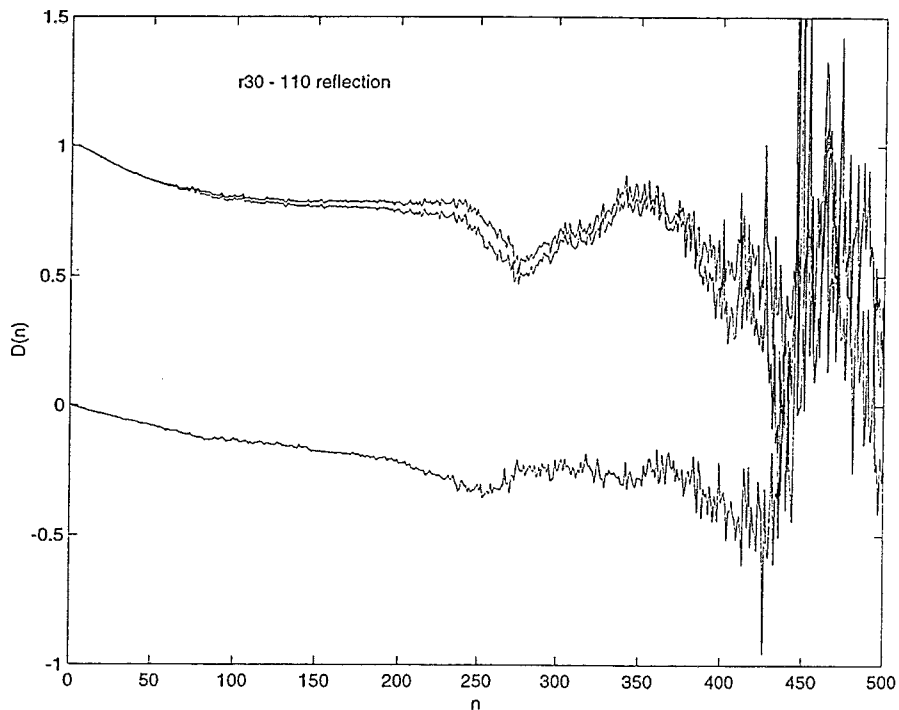


Fig. 4. A characteristic deconvolution result  $D(n)$ , as obtained for the line-profile pair belonging to the  $\{110\}$  reflection of the Mo30min specimen. The three lines represent from top to bottom the moduli  $|D(n)|$ , the cosine coefficients  $A_D(n)$  and the sine coefficients  $B_D(n)$  of  $D(n)$ .





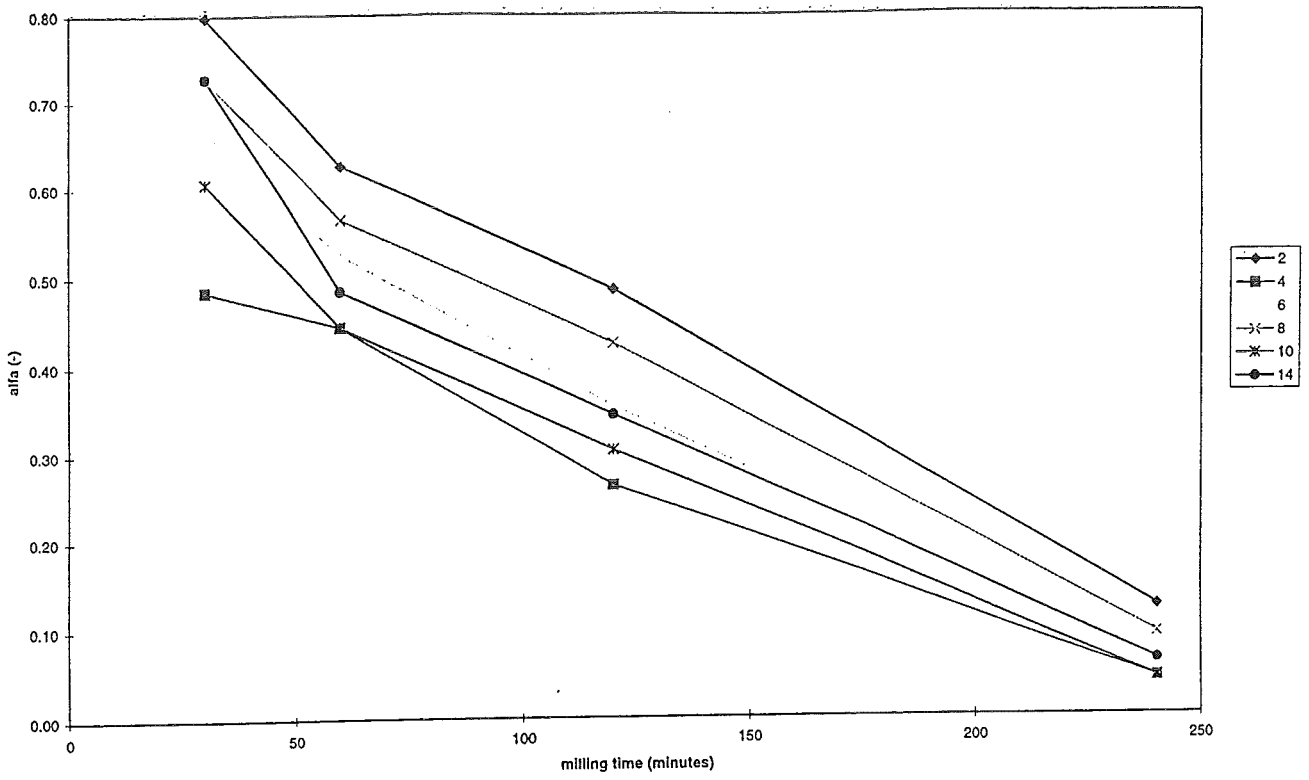


Fig. 5. The values obtained for  $\alpha$  as a function of milling time, using the procedure outlined in section 'Theory'.

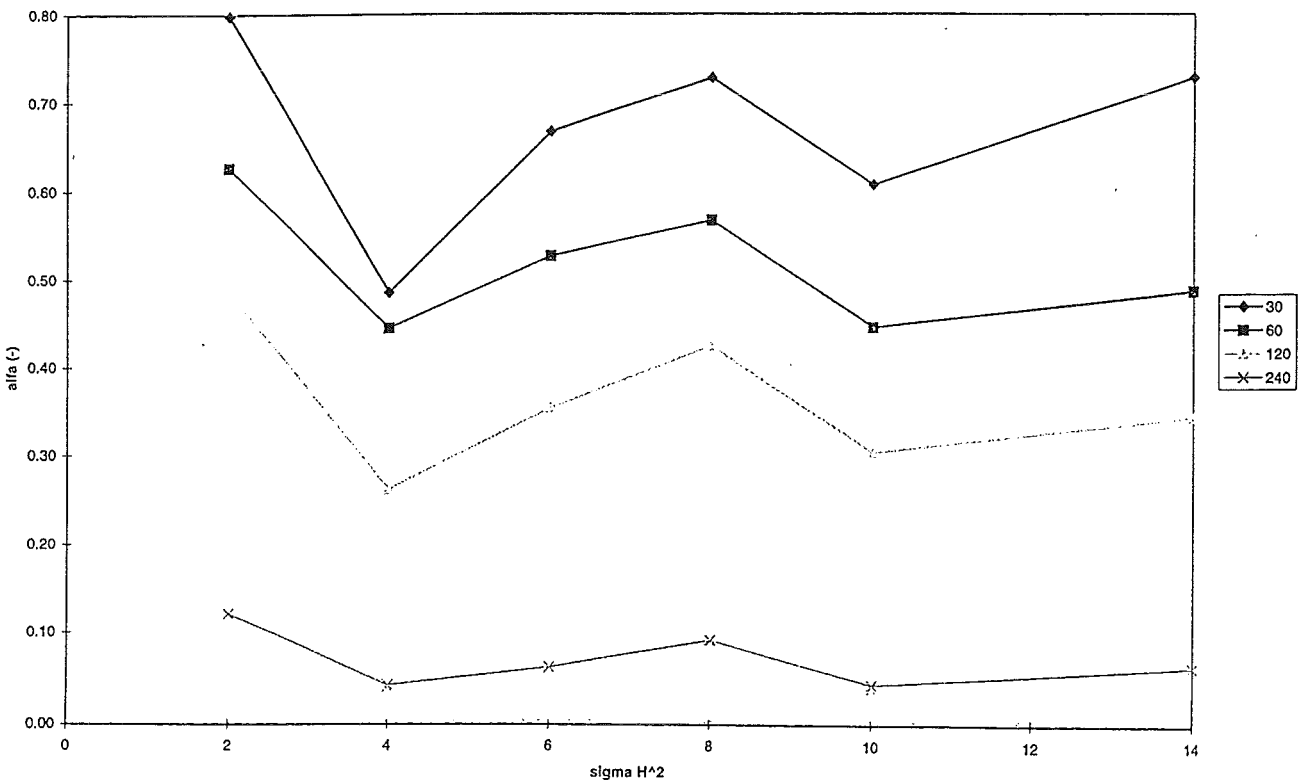


Fig. 6. The values obtained for  $\alpha$  as a function of  $\Sigma H^2$ , which is proportional to the squared length of the diffraction vector.



## 4. Een aantal opmerkingen met betrekking tot de experimenten die in het kader van het afstudeerwerk zijn uitgevoerd.

In de paragraaf 'Experimental' uit hoofdstuk 3 is een aantal opmerkingen gemaakt met betrekking tot de in 'Results' gepresenteerde resultaten. Aangezien voor het schrijven van het artikel slechts een klein deel van de tijdens het afstudeerwerk verkregen resultaten gebruikt is, zal in hoofdstuk 5 een verdere presentatie van de verkregen resultaten worden gegeven. Om deze resultaten op waarde te kunnen schatten, is echter eerst een aantal opmerkingen betreffende de uitgevoerde experimenten benodigd.

In paragraaf 4.1. zal worden ingegaan op de gebruikte kogelmolen en de uitgevoerde kogelmaalexperimenten, waarbij de gegevens uit de paragraaf 'Experimental' in hoofdstuk 3 bekend worden verondersteld.

In paragraaf 4.2. wordt de uitgevoerde röntgenfluorescentie analyse ter bepaling van de samenstelling van het Mo uitgangsmateriaal beschreven.

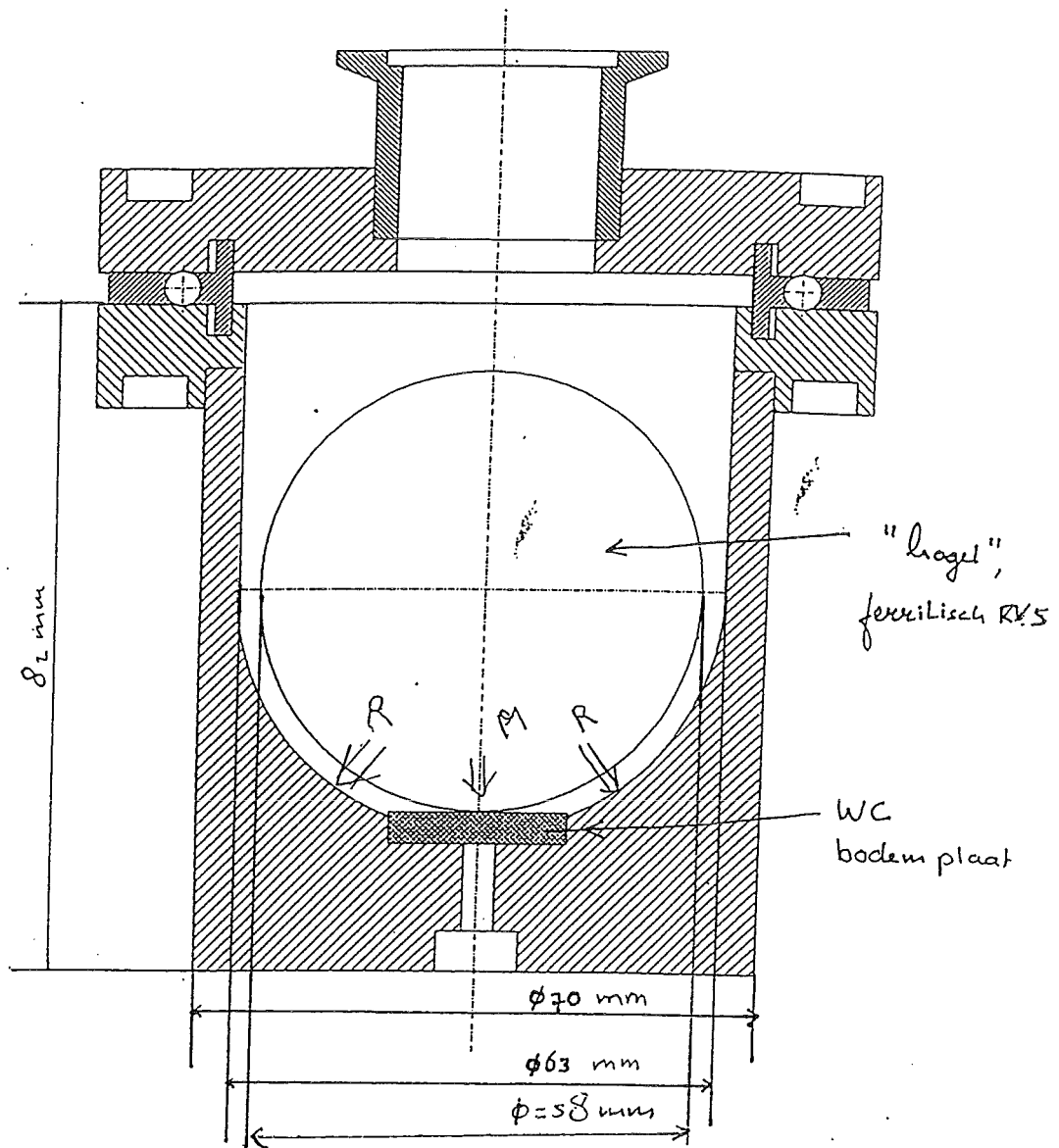
In paragraaf 4.3. zal een bespreking worden gegeven van de gebruikte prepareermethode ter vervaardiging van röntgendiffractie preparaten. Uit deze bespreking zal een aantal randvoorwaarden volgen voor de verdere ontwikkeling van het tijdens het afstudeeronderzoek gemaakte 'prototype' ter vervaardiging van röntgendiffractie preparaten.

In paragraaf 4.4. zal een overzicht worden gegeven van de uitgevoerde röntgendiffractie metingen.

In paragraaf 4.5. worden tenslotte de inleidende transmissie electronen microscopie experimenten beschreven die zijn uitgevoerd om een indicatie te verkrijgen over de mogelijke toepasbaarheid van transmissie electronen microscopie op kogelgemalen Mo- poeder.

### 4.1. De gebruikte kogelmolen en de uitgevoerde kogelmaalexperimenten.

In figuur 7 is een tekening gegeven van de voor de kogelmaalexperimenten gebruikte kogelmolen. Deze kogelmolen is speciaal gebouwd om het malen van materialen bij een relatief lage energie-inbreng per tijdseenheid mogelijk te maken. Een relatieve indicatie van de energie-inbreng per tijdseenheid van de gebruikte kogelmolen wordt verkregen door de



Figuur 7. De kogelmolen.

regel te hanteren dat de veel gebruikte SPEX kogelmolen een energie-input per tijdseenheid heeft die een orde van grootte groter is.

De kogelmaalexperimenten die ten behoeve van dit afstudeeronderzoek zijn verricht, zijn deels reeds in hoofdstuk 3 genoemd. De in hoofdstuk 3 besproken experimenten betreffen de preparaten die vervaardigd zijn uit poeder dat relatief kort gemalen is in de kogelmolen. Deze serie wordt serie K (Kort) genoemd. Zoals omschreven in hoofdstuk 3 is na elk kogelmaalexperiment een tweetal monsters uit de kogelmolen genomen. De uit deze monsternamen verkregen poeders zullen worden aangegeven met een R als ze van de rand van de kogelmolen genomen zijn, en met een M als ze uit het midden van de kogelmolen genomen zijn (zie figuur 7). In hoofdstuk 3 zijn de resultaten gepresenteerd van de röntgendiffractie metingen verricht aan serie K-R, en in hoofdstuk 5 zullen op analoge wijze de resultaten voor serie K-M gepresenteerd worden. Er is nog een tweetal series kogelmaalexperimenten uitgevoerd. De opzet van deze experimenten is geheel analoog aan de in hoofdstuk 3 geschetste opzet voor serie K. Het enige verschil bedraagt de totale tijd die het uitgangspoeder in de kogelmolen heeft doorgebracht voordat een monsternamen plaatsvond. Voor serie ML-R en serie ML-M (de serie van Middel Lange kogelmaaltijden) bedragen deze tijden respectievelijk 2, 4, 8 en 16 uur. Voor serie L-R en L-M (de serie van Lange kogelmaaltijden) bedragen deze tijden respectievelijk 8, 16, 32 en 64 uur. Ten gevolge van de monsternamen wordt er gedurende het derde en vierde experiment uit een bepaalde serie minder Mo poeder gemalen dan tijdens het eerste en tweede experiment van een serie. Met behulp van dit gegeven kan worden nagegaan in hoeverre de kogelmaaltijd een karakteristieke grootte van het kogelmaalproces is. Hiertoe is bewust een overlap tussen de K-, ML- en L-series gecreëerd.

#### **4.2. De röntgenfluorescentie-analyse ter bepaling van de samenstelling van het Mo-uitgangsmateriaal.**

De röntgenfluorescentie analyse van het uitgangspoeder (zie 'Experimental', hoofdstuk 3), is verricht met behulp van een Philips PW1480 RF apparaat. Een hoeveelheid van ongeveer 5 g Mo uitgangspoeder is nodig om deze standaard analysetechniek toe te kunnen passen.



#### 4.3. De gevolgde prepareermethode ter vervaardiging van röntgendiffractie preparaten.

In bijlage 1 wordt in 'recept'-vorm de uitwerking gegeven van de gebruikelijke methode ter vervaardiging van röntgendiffractie preparaten (zie appendix A2, [2]). Dit recept is tot nu toe vooral toegepast op materiaal dat bestond uit poederdeeltjes met een ongeveer gelijke samenstelling en vorm, en een redelijk smalle deeltjesgrootteverdeling. Dit betekent dat de poederdeeltjes zich tijdens de verschillende preparatiestappen met een grote mate van waarschijnlijkheid op dezelfde manier zullen gedragen. Het is dan ook niet verwonderlijk dat er reproduceerbare preparaten gemaakt kunnen worden van bijvoorbeeld het Si-poeder dat in het aangehaalde artikel wordt gebruikt.

Voor het na kogelmalen resterende poeder (zie figuur 1 in het artikel) kan echter niet zomaar aangenomen worden dat alle deeltjes zich tijdens de verscheidene preparatiestappen op dezelfde wijze gedragen. Vooral tijdens het suspenderen van het poeder in 2-propanol en het daarop volgende overbrengen van het poeder naar de Si-plak zullen verschillen tussen de poederdeeltjes een rol spelen. Deze verschillen betreffen de macroscopisch waarneembare verschillen tussen deeltjes met een zeer groot danwel zeer klein volume, alsmede tussen bolvormige en plaatvormige deeltjes. Door deze verschillen zullen de deeltjes die zich in het bekersglas bevinden een ongelijke kans hebben om op de Si-plak (het substraat) terecht te komen. Er is bijvoorbeeld geconstateerd dat vooral conglomeraten van vele poederdeeltjes bij voorkeur in het bekersglas achterblijven als de suspensie op de Si-plak wordt gegoten. Tevens kunnen de genoemde verschillen gevolgen hebben voor de opbouw van de poederlaag op de Si-plak tijdens het verdampen van het propanol. Deze opmerkingen geven aanleiding tot de vrees dat er door de gevolgde preparatiemethode een systematische beïnvloeding van de opbouw van de poederlaag op de Si-plak ontstaat, zodat deze poederlaag niet meer representatief geacht kan worden voor het poedermengsel dat resteert na een bepaalde kogelmaaltijd.

Om dit te voorkomen is het recept om een poederpreparaat ten behoeve van röntgendiffractie te vervaardigen gewijzigd. Dit gewijzigde recept is eveneens in Bijlage 1 weergegeven. Er wordt volgens dit recept direct poeder van het uit de kogelmolen afkomstige monster op de Si-plak in de preparaathouder overgebracht. Vervolgens wordt al dit poeder, na toevoegen van 2-propanol, in suspensie gebracht door het eenvoudig schudden van de afgesloten preparaathouder. Vervolgens wordt de vloeistof aan zichzelf overgelaten, waarbij het indampen van de vloeistof plaats kan vinden. Het vervaardigen van een suspensie door





middel van het schudden van het poeder-propanol mengsel heeft een tweetal voordelen ten opzichte van de gebruikelijke methode.

De methode is veel effectiever voor het verkrijgen van een homogene suspensie dan het trillen en vervolgens schudden van de suspensie. Daarnaast is niet bekend op welke manier de 'scheiding' van de poederdeeltjes door het trillen wordt bewerkstelligd en om die reden is zo'n trilstap in het geheel niet aan te raden.

Gebleken is dat bij sommige preparaten door het gebruik van een warmhoudplaatje geen binding van het poeder aan de Si-plak optrad. Zonder warmhoudplaatje werd wel een goede binding verkregen. Aangezien het gebruik van een warmhoudplaatje alleen vanuit een tijdargument wordt toegepast, moet dit gebruik voor het verkrijgen van preparaten ten behoeve van röntgendiffractie uit poeders, die niet uit allemaal min of meer gelijke poederdeeltjes bestaan, worden afgeraden.

#### **4.4. Een overzicht van de uitgevoerde röntgendiffractie metingen.**

Van de poeders die zijn verkregen door de in paragraaf 4.1. omschreven monsternamen is een aantal preparaten ten behoeve van röntgendiffractie vervaardigd op de in paragraaf 4.3. omschreven wijze. De vervaardigde preparaten worden aangeduid met dezelfde naam als gegeven aan het poeder waarvan het preparaat is gemaakt. Er zijn op deze wijze vier preparaten verkregen uit serie K-R, serie K-M, serie ML-R en serie L-R. Dit houdt in dat ervoor gekozen is om geen preparaten te maken van de verkregen poeders die behoren bij serie ML-M en serie L-M. Eén van de redenen hiervoor is gelegen in de tijd die benodigd is voor de meting van de diverse lijnprofielen. Tevens speelde bij deze keuze de verwachting dat de verschillen tussen de R- en M-series af zullen nemen naarmate het poeder langer in de kogelmolen is gedeformeerd een rol.

Er is eveneens een preparaat vervaardigd van het uitgangspoeder en wel op de in paragraaf 4.3. omschreven wijze.

Aan deze zeventien preparaten is een groot aantal röntgendiffractie metingen verricht. Aangezien de overwegingen die leiden tot het meetschema voor elk preparaat gelijk zijn (zie 'Experimental', hoofdstuk 3), kan met de bespreking van de aan één preparaat verrichte metingen worden volstaan. In bijlage 2 zijn de meetprotocollen gegeven voor de meting van de overzichtsscan en de metingen aan de afzonderlijke reflecties van preparaat Mo120min, serie K-R. Tevens is de overzichtsscan van dit preparaat toegevoegd. In deze meetprotocollen zijn de meetinstellingen voor de betreffende meting terug te vinden. Hieronder worden bijvoorbeeld verstaan de preparaathouder, temperatuur, instellingen van de röntgenbuis en



gebruikte slits. Deze instellingen zijn voor alle overzichtsscans en voor alle gemeten lijnprofielen gelijk. Het meetprotocol voor de overzichtsscan is direct overdraagbaar naar een ander preparaat. Het meetprotocol voor de meting van de afzonderlijke reflecties bevat de specifieke instellingen voor de te meten lijnprofielen. Onder deze instellingen vallen de meetrange, de stapgrootte, en de teltijd per meetpunt. Het begin en eind van de meetrange is voor alle {110} reflecties gemeten aan de verschillende preparaten gelijk gekozen. Dit geldt m.m. ook voor de {200}, {211}, {220}, {310} en {321}. In sommige gevallen moest ten gevolge van de gekozen stapgrootte het einde van de meetrange een beetje worden verlegd (zie bijv. de {321} reflectie in het meetprotocol). De stapgrootte en de teltijd zijn bepaald op basis van de overzichtsscan en de in hoofdstuk 3 paragraaf 'Experimental' gegeven vuistregels.

Volledigheidshalve dient nog te worden vermeld dat de gekozen grootte van het opvangslit bepaald wordt door de toe te passen stapgrootte tijdens de meting. Voor serie K-R en serie K-M is gekozen voor een  $0,018^\circ 2\theta$  opvangslit, en voor de series-ML en -L voor een  $0,05^\circ 2\theta$  opvangslit. Er is binnen de series voor een constante slitgrootte gekozen, om het onderling vergelijken van de verschillende lijnprofielen te vergemakkelijken. Het opvangslit geeft evenwel een bovengrens voor de toegestane stapgrootte aan. Als de stapgrootte groter dan de slitgrootte gekozen wordt, dan ontstaan kleine  $2\theta$  ranges waarbinnen de diffracterende intensiteit niet wordt waargenomen. Deze door de gekozen slitgrootte aan de stapgrootte opgelegde eis leverde in sommige gevallen een onacceptabel lange meettijd op. Voor de metingen aan het preparaat dat is vervaardigd van het poeder dat gedurende 64 uur in de kogelmolen is gedeformeerd (serie L-R) is daarom genoeg genomen met hogere fout ten gevolge van telstatistiek, namelijk  $\sqrt{2}\%$  in plaats van 1%. Dit verschil in opvangslitgrootte tussen serie K-R en serie K-M enerzijds en serie ML-R en serie L-R anderzijds betekent dat er geen directe vergelijking mogelijk is tussen een lijnprofiel van bijvoorbeeld serie K-R en serie L-R. Er is echter voor de beschouwde lijnprofielparen geen probleem, indien de meting van een lijnprofiel aan de standaard met een gelijke slitgrootte is uitgevoerd als de meting van een lijnprofiel aan het kogelgemalen poeder. Om dit te realiseren is de meting van de lijnprofielen behorende bij de verschillende {hkl} reflecties van de standaard twee maal uitgevoerd, namelijk één maal met een opvangslit ter grootte van  $0,018^\circ 2\theta$ , en één maal met een opvangslit ter grootte van  $0,05^\circ 2\theta$ .



#### **4.5. Beschrijving van de uitgevoerde transmissie electronen microscoop experimenten.**

Om een indruk te krijgen van de mogelijke toepasbaarheid van transmissie electronen microscoop experimenten om directe informatie te verkrijgen over de vorm en de grootte van de beschouwde Mo poeders, is een aantal inleidende experimenten uitgevoerd. Om te voorkomen dat er tijdens de preparatie van het poeder voor de transmissie electronen microscoop veranderingen in de microstructuur van het Mo optreden, is gebruik gemaakt van een Cu-grid (maaswijdte 22  $\mu\text{m}$ ) met daaroverheen een dunne film van een organisch polymeer. Op dit grid werd een (geschudde) suspensie van ongeveer 15 mg Mo-poeder in 5 ml propanol aangebracht. Nadat het propanol is verdampt, is een transmissie electronen microscoop preparaat verkregen. Op deze wijze zijn twee preparaten gemaakt, waarbij in het ene geval uitgangspoeder werd gebruikt, en in het andere geval poeder dat gedurende 16 uur gemalen is in de kogelmolen (serie K-R).

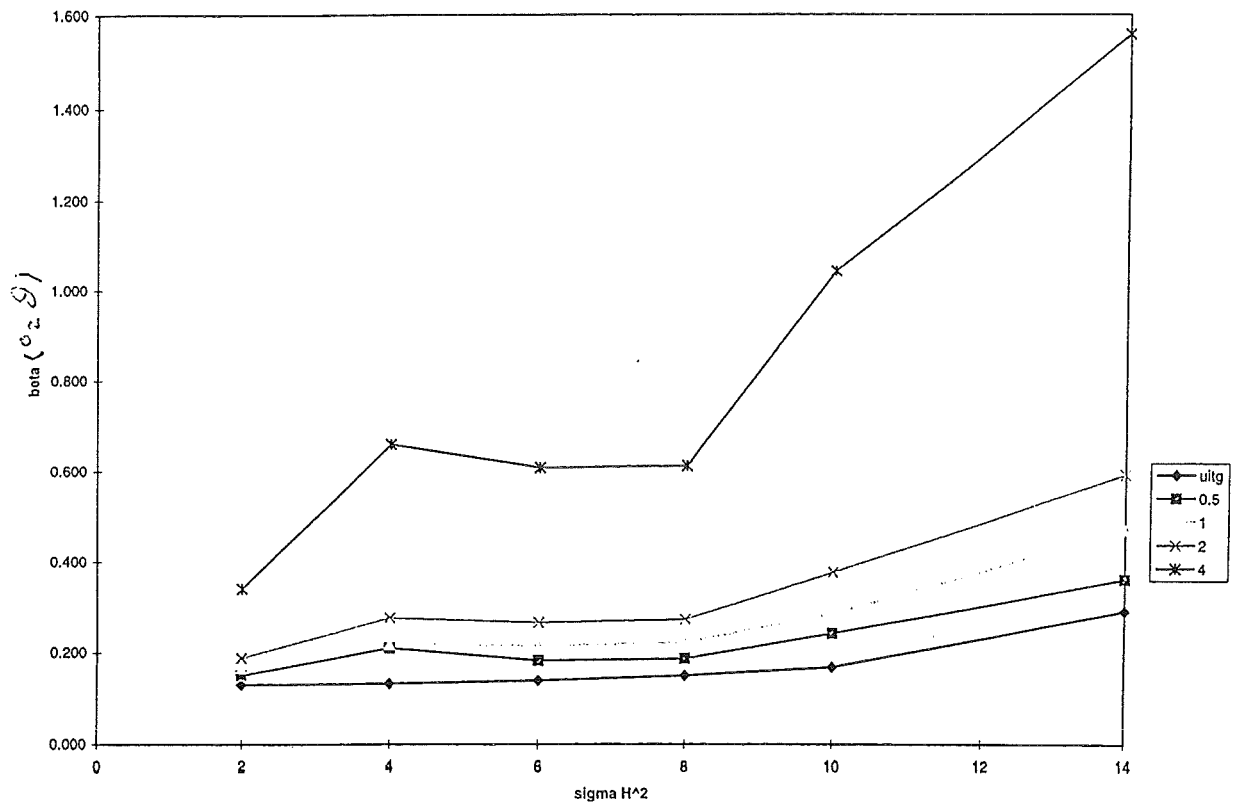


## 5. Resultaten en Discussie.

### 5.1. Inleiding.

In dit hoofdstuk zullen stapsgewijs de verschillende resultaten van de in hoofdstuk 4 beschreven experimenten worden toegelicht. Begonnen zal worden met een bespreking van de resultaten van de röntgendiffractie metingen aan de preparaten behorende bij serie K-R en serie K-M (respectievelijk in paragraaf 5.2. en in paragraaf 5.3.). De in paragraaf 'Results' uit hoofdstuk 3 gemaakte opmerkingen over de herkomst van de gepresenteerde data worden hier bekend verondersteld. In deze paragrafen zal het verloop worden gegeven van de integrale breedte  $\beta(^{\circ}2\theta)$  als functie van  $\Sigma H^2$  alsmede het verloop van de volumefractie  $\alpha$  van uitgangsmateriaal aanwezig in het kogelgemalen poeder als functie van  $\Sigma H^2$ .

Eveneens worden de waarden voor de integrale intensiteit  $I_{\text{int}}$  (cps \*  $^{\circ}2\theta$ ) onder een lijnprofiel behorende bij een {HKL} reflectie gegeven als functie van  $\Sigma H^2$ . De integrale intensiteit onder een lijnprofiel is gelijk aan het oppervlak onder het lijnprofiel. Om dit oppervlak te berekenen wordt de som van de gemeten intensiteiten (na ondergrondaf trek) vermenigvuldigd met de stapgrootte. Het nut van de presentatie van de waarden voor  $I_{\text{int}}$  is gelegen in het feit dat ze ten gevolge van de gekozen normalisatie bij de bepaling van  $\alpha$  niet expliciet zichtbaar worden gemaakt. Het is voor de bepaling van  $\alpha$  voldoende dat de waarde voor de relatieve integrale intensiteit correct bepaald wordt, zoals in de paragraaf 'Discussion' uit hoofdstuk 3 is toegelicht. Omdat de waarde van de integrale intensiteit een indicatie geeft over de gevolgen van het kogelmaalproces voor de verschillende kristallografische richtingen in Mo, zijn deze waarden wel benodigd voor een goed inzicht in het kogelmaalproces. In paragraaf 5.4. zal de bespreking van de resultaten uit paragraaf 5.2. en 5.3. worden afgesloten met het geven van een mogelijke verklaring voor de verschillen tussen serie K-R en serie K-M. In paragraaf 5.5. worden de verkregen waarden voor de integrale breedte  $\beta$  en de integrale intensiteit  $I_{\text{int}}$  voor de series ML-R en L-R gegeven als functie van  $\Sigma H^2$ . Aangezien de resterende volumefractie uitgangsmateriaal  $\alpha$  voor deze series erg klein is, is besloten om te veronderstellen dat de waarde van  $\alpha$  voor deze series gelijk is aan 0. In paragraaf 5.6. zal het verloop van de integrale breedte  $\beta$  als functie van de kogelmaaltijd worden gegeven, waarna een enkele opmerking over de overlap tussen de verschillende series kan worden gemaakt. In bijlage 3 worden de getallen die in dit eerste deel van dit hoofdstuk worden gebruikt in tabelvorm gegeven. In paragraaf 5.7. zal dit hoofdstuk worden afgesloten met een aantal



Figuur 8a. De integrale breedte  $\beta$  ( $^{\circ}2\theta$ ) als functie van  $\Sigma H^2$  voor de lijnprofielen gemeten aan poeder genomen van de rand bij korte kogelmaaltijden (serie K-R).



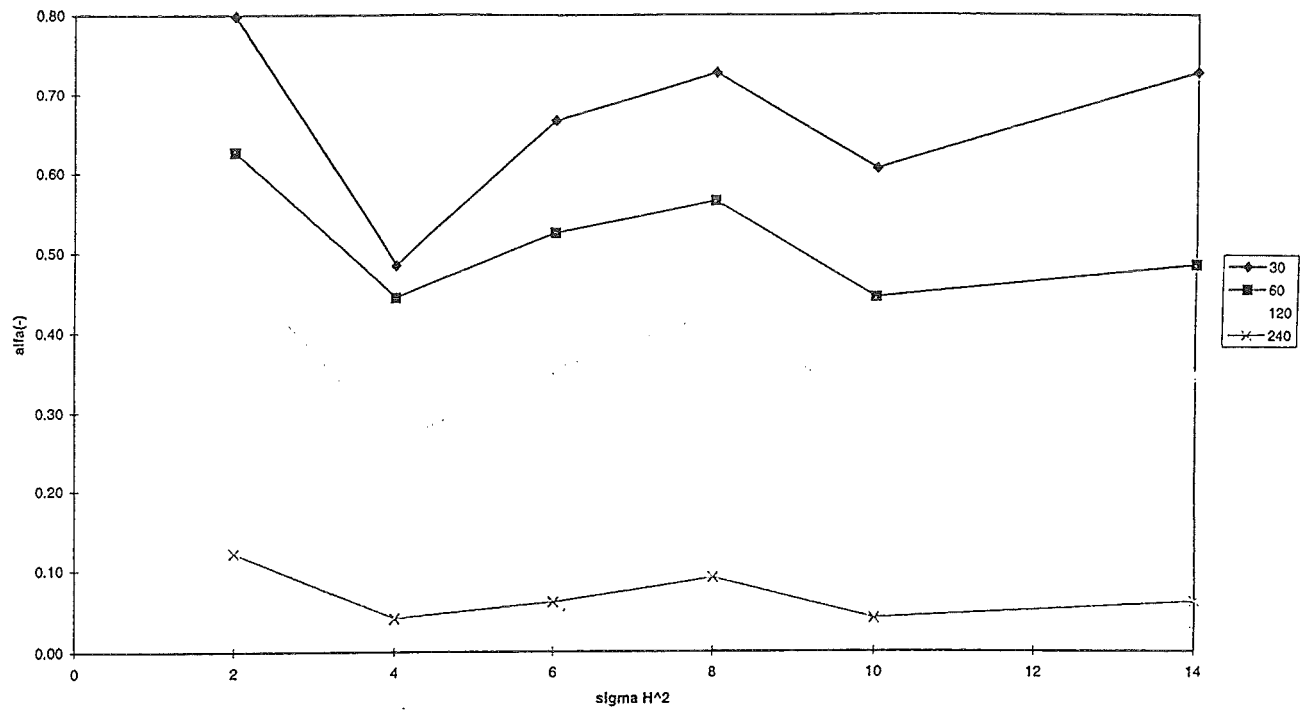
opmerkingen die volgen uit de verrichte transmissie electronen microscoop experimenten. In Bijlage 4 worden de resultaten van de röntgenfluorescentie analyse gegeven.

## 5.2. Korte kogelmaaltijden, poeder genomen van de rand (serie K-R).

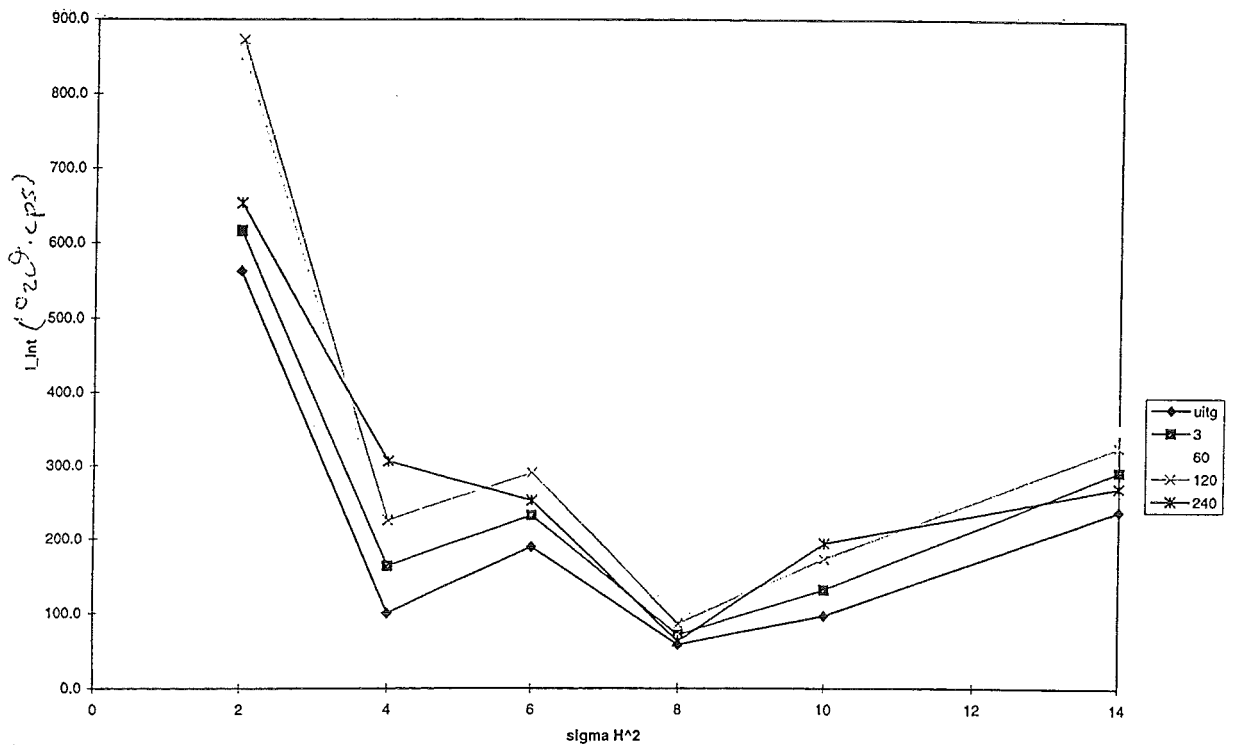
In figuur 8 wordt het verloop van de integrale breedte  $\beta(^{\circ}2\theta)$  gegeven als functie van  $\Sigma H^2$  (figuur 8a), het verloop van de integrale intensiteit  $I_{int}$  (cps \*  $^{\circ}2\theta$ ) als functie van  $\Sigma H^2$  (figuur 8b) en het verloop van de integrale intensiteit  $I_{int}$  (cps \*  $^{\circ}2\theta$ ) onder een lijnprofiel behorende bij een  $\{hkl\}$  reflectie als functie van  $\Sigma H^2$  (figuur 8c). De in deze figuur gebruikte legenda, die door heel dit hoofdstuk terug zal komen, geeft aan dat elke getekende curve getrokken is door datapunten die afkomstig zijn van één preparaat. In het geval van figuur 8a zijn dit vijf lijnen, omdat het zinvol is om te spreken over de integrale breedte van het uitgangsmateriaal. In het geval van figuur 8b zijn dit vier lijnen, omdat de volumefractie  $\alpha$  niet gedefinieerd is voor het uitgangsmateriaal. De grootte  $\Sigma H^2$ , die staat uitgezet langs de x-as van de figuren, is evenredig met het kwadraat van de lengte van de diffractievector. Dit betekent dat voor een  $\{hkl\}$  reflectie  $\Sigma H^2$  gelijk is aan  $h^2 + k^2 + l^2$ . Dit betekent dat elke lijn, behorende bij een preparaat, de waarden van de betreffende grootte voor de zes gemeten reflecties ( $\{110\}$ ,  $\{200\}$ ,  $\{211\}$ ,  $\{220\}$ ,  $\{310\}$  en  $\{321\}$ ) bevat.

In figuur 8a is te zien dat, zoals verwacht, de integrale breedte van de reflecties toeneemt met de kogelmaaltijd. Er mag worden aangenomen dat er geen sprake is van structurele lijnverbreding in het uitgangsmateriaal [4]. Als uit de wet van Bragg de partiële afgeleide  $\delta\theta/\delta\lambda$  wordt bepaald onder de aanname dat de vlakkenafstand  $d$  constant is, dan volgt dat deze afgeleide gelijk is aan  $1 / (2 d \cos \theta)$ . Dit betekent dat voor een gegeven  $\Delta\lambda$  ten gevolge van de spectrale verbreding van de röntgenbundel de hieruit volgende waarde voor  $\Delta\theta$  (instrumentele verbreding) groter is bij grotere waarden van  $2\theta$ . Dit effect is duidelijk zichtbaar in de onderste curve, behorende bij het uitgangsmateriaal.

Op eenzelfde wijze kan uit de wet van Bragg worden afgeleid dat voor een microrek  $\Delta d / d$  in de aan de beschouwde reflectie deelnemende kristallieten onder aanname van een constante  $\lambda$  geldt dat  $\Delta d / d = - \Delta\theta / \tan \theta$ . Voor de vier bovenste curven geldt dat in ieder geval deze effecten meegenomen moeten worden in de discussie, ten einde de ten gevolge van kogelmalen resterende lijnverbreding op zichzelf te kunnen beschouwen. Het is echter ook zonder deze correcties wel duidelijk dat er lijnverbreding optreedt. Voor alle preparaten geldt dat de lijnverbreding van de  $\{110\}$  reflectie de kleinst waargenomen is, zoals op grond van het bovenstaande te verwachten was. De verbreding van de  $\{200\}$  reflectie is echter



Figuur 8b. De volumefractie  $\alpha$  als functie van  $\Sigma H^2$  voor de lijnprofielen gemeten aan poeder genomen van de rand bij korte kogelmaaltijden (serie K-R).



Figuur 8c. De integrale intensiteit  $I_{int}$  (cps \*  $2\theta$ ) onder een lijnprofiel behorende bij een {HKL}-reflectie als functie van  $\Sigma H^2$  voor de lijnprofielen gemeten aan poeder genomen van de rand bij korte kogelmaaltijden (serie K-R).

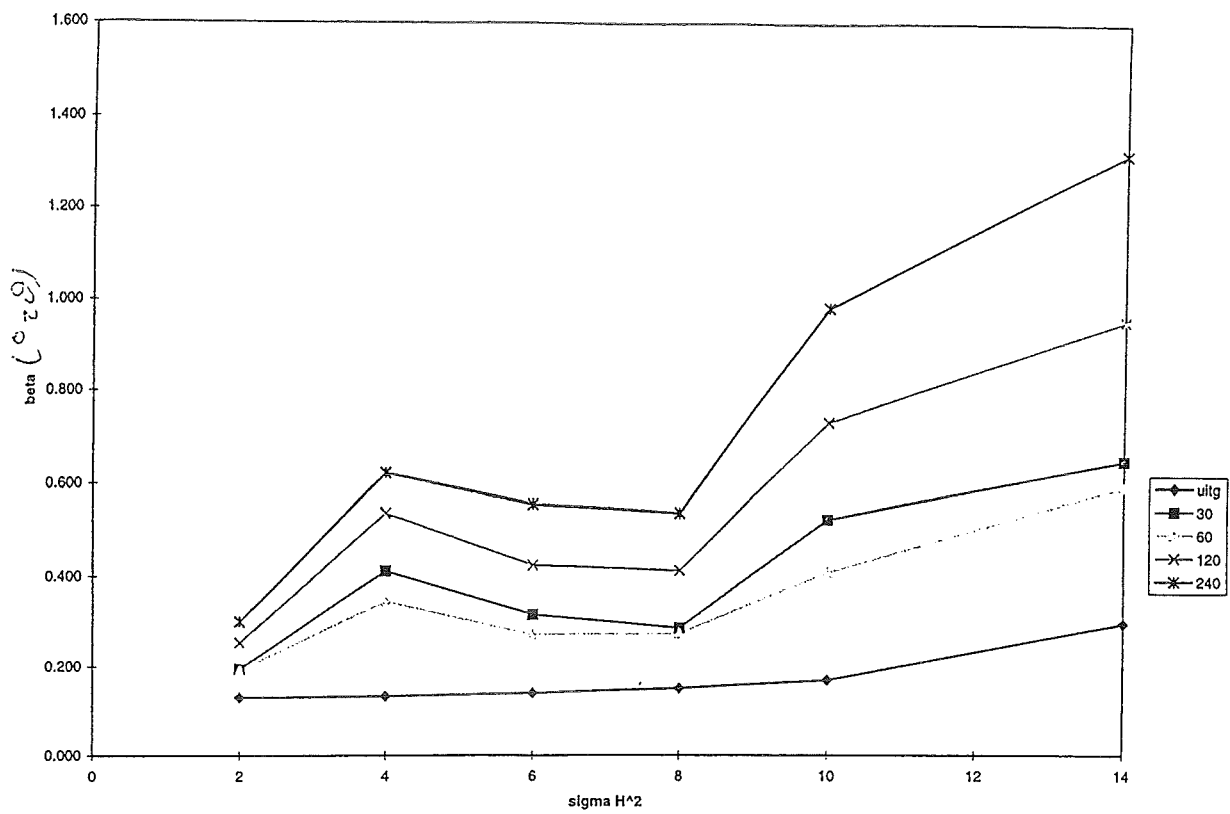
onverwacht in alle gevallen groter dan de verbreding van de {211} en de {220} reflectie. Echter, in deze figuur speelt een tweetal effecten tegelijkertijd een rol. Naast de verwachte lijnverbreding ten gevolge van het kogelmaalproces speelt ook de volumefractie poederdeeltjes die door het kogelmaalproces beïnvloed zijn een rol. De volumefractie  $\alpha$  draagt niet bij aan de toename van de lijnverbreding boven het niveau dat door de onderste curve wordt gegeven.

In figuur 8b is zichtbaar dat, zoals verwacht, de waarde van  $\alpha$  afneemt als functie van de kogelmaaltijd. Dit betekent dat er steeds minder poederdeeltjes overblijven die nog niet door het deformatieproces zijn aangetast. Ook in deze figuur is een sterk verloop zichtbaar in de waarde van de beschouwde grootte als functie van  $\Sigma H^2$ . Hier geldt dat binnen één preparaat de waarde van  $\alpha$  voor de {110} reflectie altijd de grootste is, en de waarde van  $\alpha$  voor de {200} reflectie altijd de kleinste is (in de onderste curve geldt dat  $\alpha^{200} = \alpha^{310}$ ).

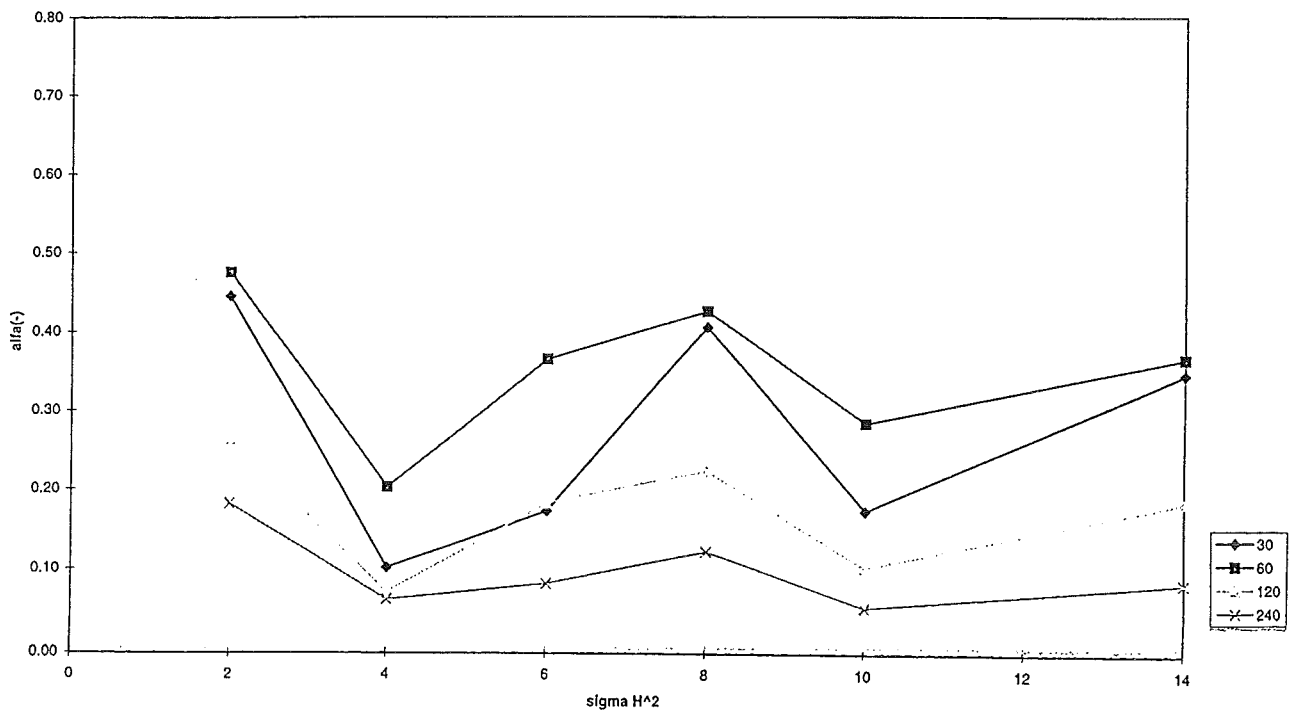
Tevens valt op, dat de waarde van  $\alpha$  bepaald uit de {110} reflectie en de {220} reflectie, die informatie leveren op basis van diffractie aan dezelfde kristallieten, niet aan elkaar gelijk zijn, maar dat de verschillen tussen beide reflecties klein zijn.

Er is een kwalitatieve overeenstemming tussen de toename die in elke curve van figuur 8a zichtbaar is in de lijnbreedte gaande van de {110} naar de {200} reflectie, en de afname die in elke curve van figuur 8b zichtbaar is in de waarde van  $\alpha$ . Het is aannemelijk dat een toename van de lijnbreedte een toename van de volumefractie gedeformeerd Mo-poeder ( $1 - \alpha$ ) impliceert. Deze kwalitatieve overeenstemming geldt niet meer voor het verloop in de grootheden als van de {310} reflectie naar de {321} reflectie wordt gegaan. In dit  $2\theta$  gebied zal echter rekening met de al eerder genoemde afhankelijkheden  $\delta\theta/\delta\lambda$  en  $\Delta d / d$  gehouden moeten worden.

In figuur 8c is de waarde gegeven van de integrale intensiteit  $I_{\text{int}}$  onder een lijnprofiel behorende bij een {HKL} reflectie als functie van  $\Sigma H^2$ . Ook uit deze figuur wordt duidelijk dat er sprake is van een grote systematiek in de datapunten. Voor elk preparaat verloopt de curve op gelijk wijze als functie van  $\Sigma H^2$ . Zoals in de inleiding bij dit hoofdstuk reeds opgemerkt is, geven deze waarden een indicatie voor de door het kogelmaalproces veroorzaakte richtingsafhankelijkheden in het als elastisch isotroop te beschouwen Mo-poeder. Dit is als volgt te begrijpen. We veronderstellen dat er ten gevolge van het deformatieproces waaraan de Mo-poederdeeltjes in de kogelmolen onderworpen zijn een bepaalde voorkeursrichting voor deformatie ontstaat. Dit zal resulteren in verschillen tussen de afmetingen van en microrek in de coherent diffracterende domeinen in verschillende kristallografische richtingen. Deze verschillen zullen terugkomen in de lijnprofielvorm van de verschillende {HKL} reflecties. Tevens zullen er bepaalde correlaties tussen {HKL}



Figuur 9a. De integrale breedte  $\beta$  ( $^{\circ}2\theta$ ) als functie van  $\Sigma H^2$  voor de lijnprofielen gemeten aan poeder genomen uit het midden bij korte kogelmaaltijden (serie K-M).



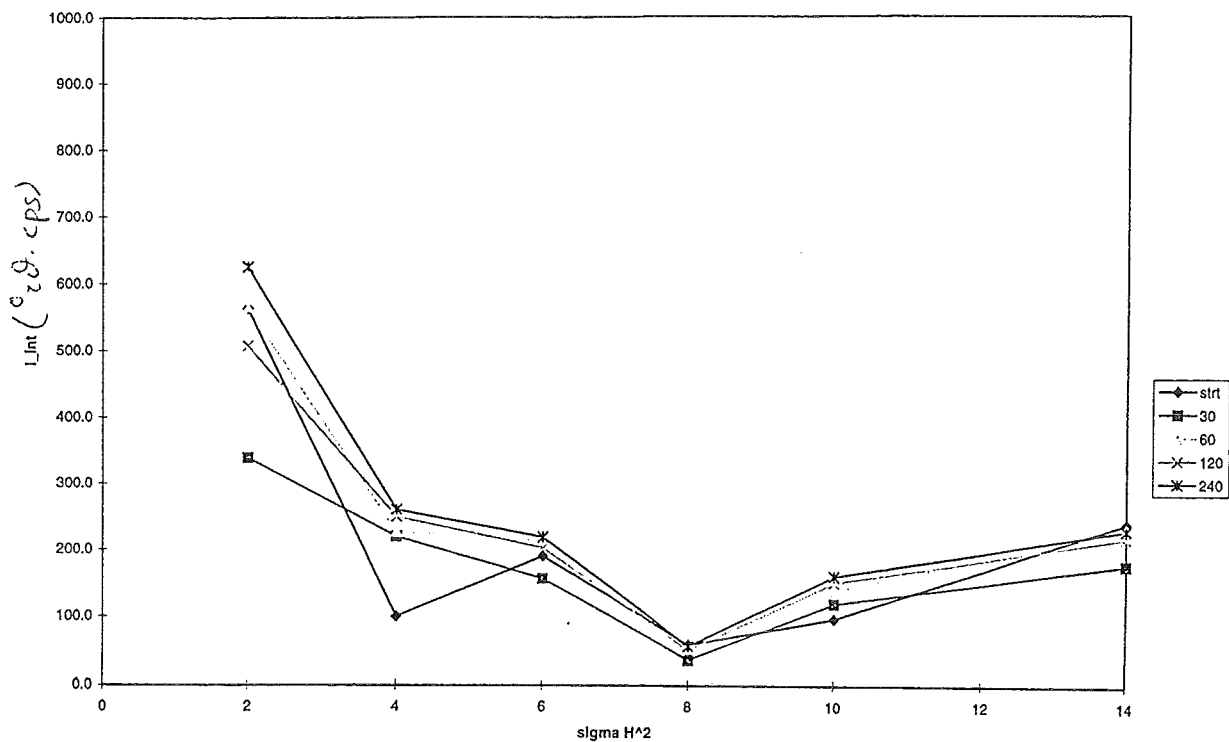
Figuur 9b. De volumefractie  $\alpha$  als functie van  $\Sigma H^2$  voor de lijnprofielen gemeten aan poeder genomen uit het midden bij korte kogelmaaltijden (serie K-M).

reflecties ontstaan, omdat een verandering van eigenschappen binnen een kristalliet in één bepaalde richting ook gevolgen heeft voor de andere richtingen binnen dat kristalliet. Dit betekent dat de interpretatie van figuur 8c in principe directe informatie oplevert over de wijze van deformatie van poederdeeltjes in de kogelmolen. Hier is echter een groot voorbehoud noodzakelijk, in de vorm van de preparatiestappen. Het is, zoals in paragraaf 4.3 vermeld, zeer goed denkbaar dat er door de gevolgde preparatiemethode een systematische beïnvloeding van de opbouw van de poederlaag op de Si-plak ontstaat. Dit resulteert in een röntgendiffractie preparaat dat niet meer representatief geacht kan worden voor het poedermengsel dat resteert na een bepaalde kogelmaaltijd. Een indicatie dat de preparatiestap wel degelijk invloed heeft, wordt verkregen uit de observatie dat de integrale intensiteiten onder de lijnprofielen die gemeten zijn aan preparaten die vervaardigd zijn van kogelgemalen Mo-poeder alle groter zijn dan de integrale intensiteit van de overeenkomstige lijnprofielen gemeten aan het uitgangsmateriaal (figuur 8c). Dit betekent dat er een groter volume diffracterend materiaal aanwezig is in het aangestraalde volume van het RD preparaat wanneer dit preparaat van een kogelgemalen poeder is gemaakt dan wanneer dit preparaat van het uitgangsmateriaal is vervaardigd. Aangezien de gewenste massadichtheid  $\eta$  ( $\text{mg} / \text{cm}^2$ ) voor alle preparaten gelijk genomen is, namelijk  $2,67 \text{ mg} / \text{cm}^2$ , volgt hieruit dat de bedekking van de Si-plak niet homogeen is. Er is vaak minder poeder zichtbaar aan de rand van de Si-plak dan in het midden. Dit is een voorbeeld van de systematische beïnvloeding van de opbouw van de poederlaag op de Si-plak ten gevolge van de preparatiemethode.

### **5.3. Korte kogelmaaltijden, poeder genomen uit het midden (serie K-M).**

De in figuur 9a, b en c gegeven figuren zijn qua opzet gelijkwaardig aan de in paragraaf 5.1. besproken figuren 8a, b en c. Er zal in deze paragraaf om die reden voornamelijk worden ingegaan op de verschillen tussen deze twee figuren.

In figuur 9a valt op, dat de vijf curven op min of meer regelmatige afstanden van elkaar liggen. In figuur 8a is zichtbaar dat de curve die behoort bij poeder dat gedurende vier uur is gemalen duidelijk verder van de andere vier curven verwijderd ligt, dan de overige vier curven van elkaar verwijderd liggen. Dezelfde opmerking is te maken voor de figuren 9b en 8b. Na een half uur, één uur en twee uur kogelmalen is bij serie K-R nog meer ongedeformeerd poeder over dan na dezelfde kogelmaaltijden in serie K-M. Dit is kwalitatief in overeenstemming met de hogere waarden voor de integrale breedte van serie K-M ten opzichte van serie K-R bij deze kogelmaaltijden. Na vier uur kogelmalen is deze situatie omgekeerd, zie bijlage 3.



Figuur 9c. De integrale intensiteit  $I_{int}(\text{cps} \cdot ^\circ 2\theta)$  onder een lijnprofiel behorende bij een {HKL}-reflectie als functie van  $\Sigma H^2$  voor de lijnprofielen gemeten aan poeder genomen uit het midden bij korte kogelmaaltijden (serie K-M).

Eveneens opvallend in figuur 9a en 9b is het feit dat de volgorde van de curven behorende bij de preparaten vervaardigd van poeder dat gedurende een half en één uur in de kogelmolen is geweest, net andersom is dan verwacht. Op beide opmerkingen zal in paragraaf 5.4 worden teruggekomen.

Met betrekking tot figuur 9c kan worden opgemerkt dat de curve behorende bij het uitgangsmateriaal op een grillige wijze door de andere curven gesneden wordt. Dit duidt ten opzichte van figuur 8c minder duidelijk in de richting van de aanwezigheid van een prepareereffect zoals aan het einde van paragraaf 5.2. beschreven is.

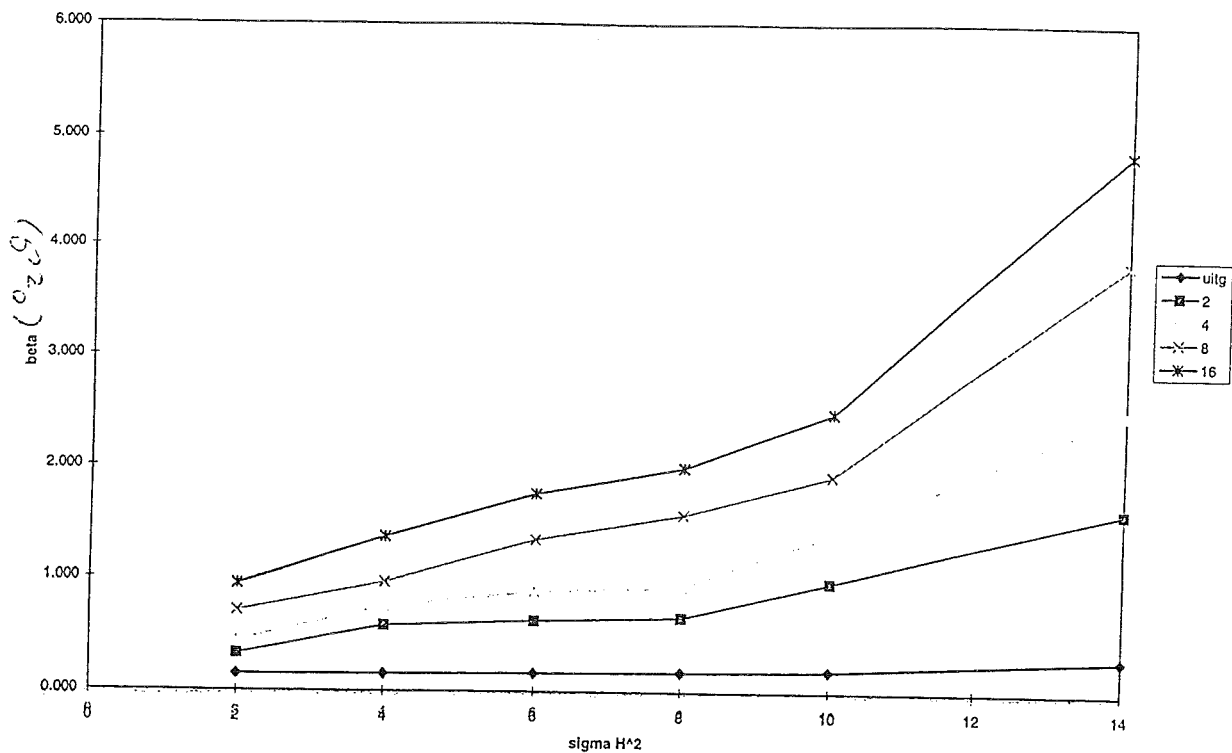
Tijdens het afstudeeronderzoek is aan een fysische interpretatie van de integrale intensiteitswaarden in termen van microstructurele veranderingen in de in het Mo-uitgangspoeder aanwezige kristallieten geen aandacht besteed. Enerzijds is dit het gevolg van het ontbreken van de tijd om meer gedetailleerd naar de röntgendiffractie preparaten te kijken met behulp van conventionele licht microscopie en scanning electronen microscopie. Anderzijds is de invloed van bijvoorbeeld dislocaties op de lijnprofielvorm van de verschillende {HKL} reflecties van een poederpreparaat nog volop onderwerp van onderzoek. Op dit moment zijn de resultaten daarvan binnen het kader van dit afstudeeronderzoek nog niet toepasbaar.

#### **5.4. Een mogelijke verklaring voor de waargenomen verschillen tussen serie K-M en serie K-R.**

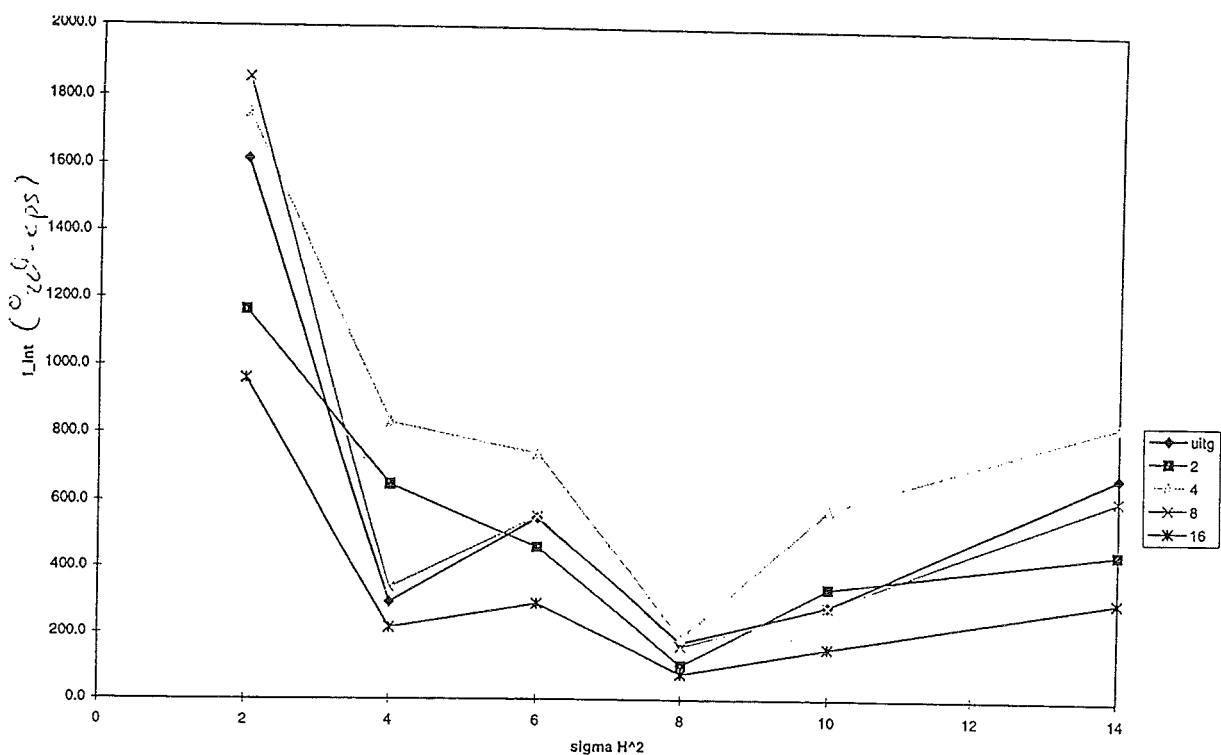
Uitgaande van de betekenis van de grootheid  $\alpha$ , te weten de volumefractie uitgangsmateriaal die in het poedermengsel aanwezig is dat resteert na een bepaalde kogelmaaltijd, kan deze worden geïnterpreteerd als een maat voor de efficiency van het kogelmaalproces. Een mogelijke verklaring voor de verschillen tussen figuur 9a, b en 8a, b is dan als volgt te geven.

Uit de observatie dat de waarden voor  $\alpha$  in serie K-M lager zijn dan die voor serie K-R bij kogelmaaltijden van een half, één en twee uur kan de conclusie worden getrokken dat de deformatie van Mo-poeder aan de rand van de kogelmolen minder efficiënt verloopt dan in het midden ervan (zie figuur 7: het poeder in het midden van de kogelmolen heeft een grotere kans om door de kogel te worden geraakt).

Ten gevolge van de eerste monsternamen, nadat 2g Mo uitgangspoeder gedurende een half uur in de kogelmolen is gedefformeerd, zal zich in het midden van de kogelmolen aan het begin van het volgende experiment een ruimte bevinden waarin minder poeder aanwezig is. Het is



Figuur 10a. De integrale breedte  $\beta(^{\circ}2\theta)$  als functie van  $\Sigma H^2$  voor de lijnprofielen gemeten aan poeder genomen van de rand bij middel lange kogelmaaltijden (serie ML-R).



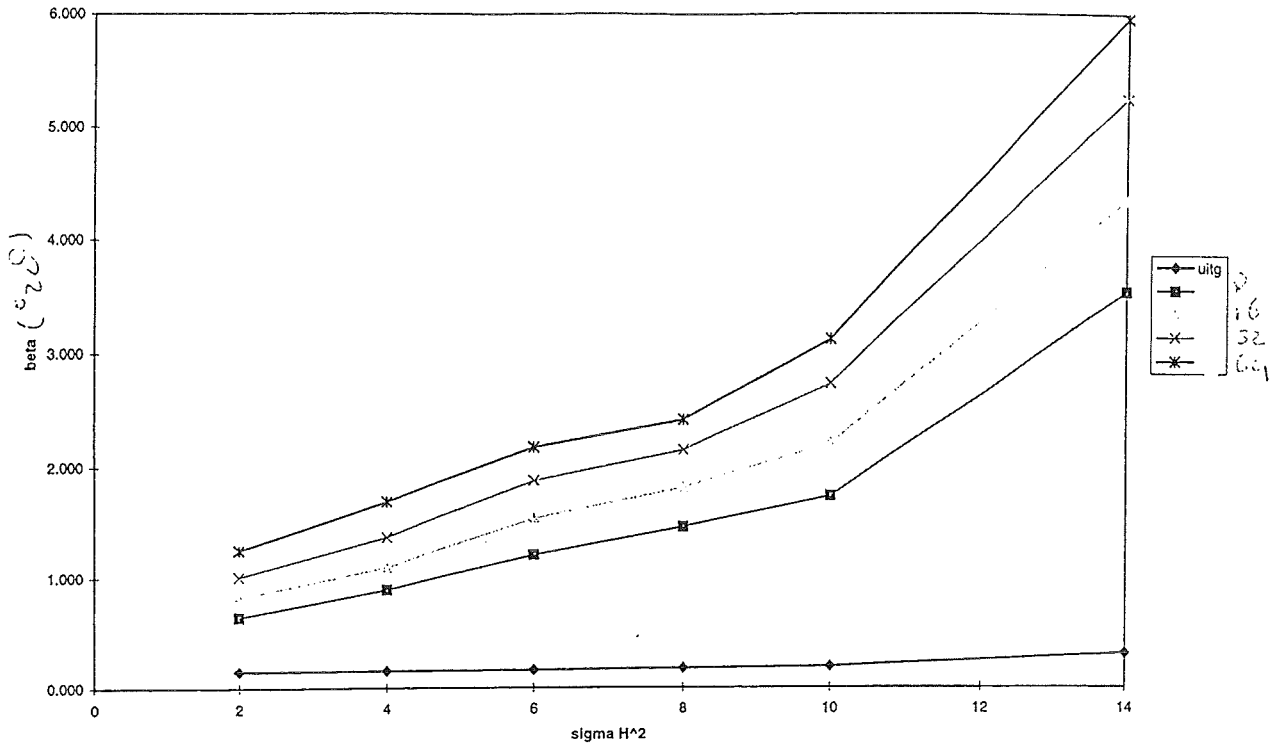
Figuur 10b. De integrale intensiteit  $I_{int}(cps \cdot ^{\circ}2\theta)$  onder een lijnprofiel behorende bij een {HKL}-reflectie als functie van  $\Sigma H^2$  voor de lijnprofielen gemeten aan poeder genomen van de rand bij middel lange kogelmaaltijden (serie ML-R).



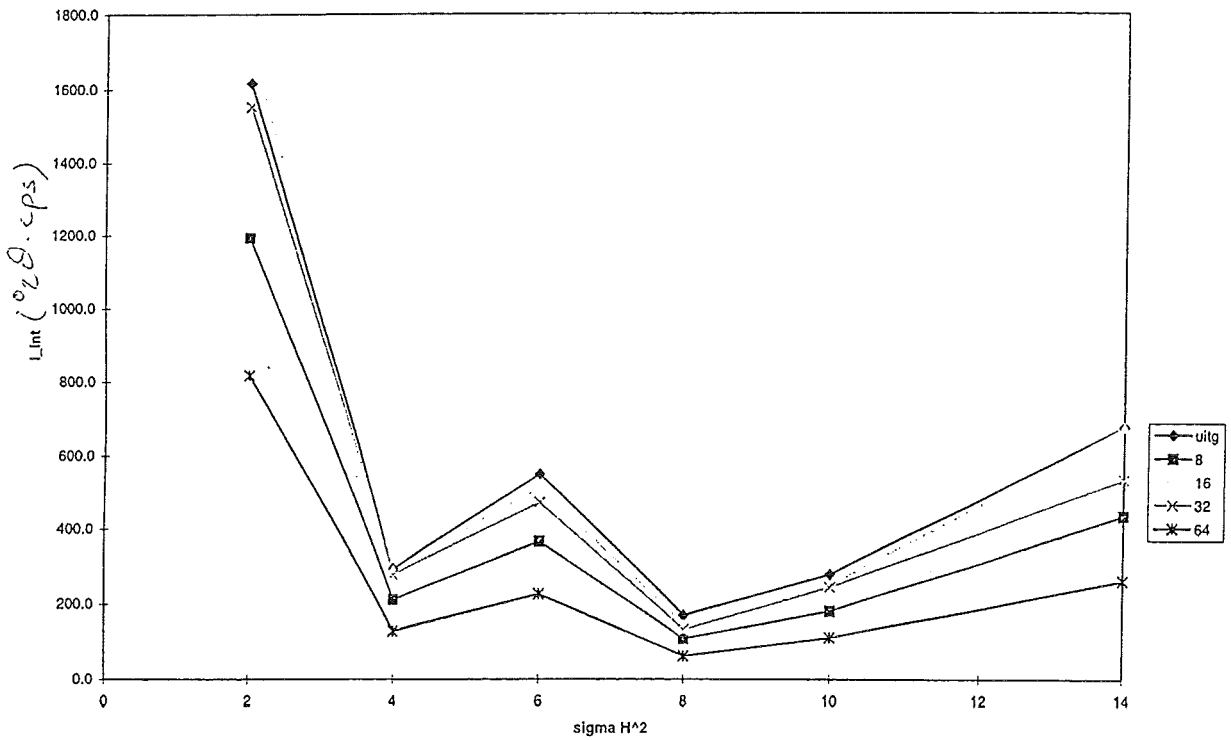
aannemelijk dat het enige tijd zal duren voordat deze ruimte weer is aangevuld met nieuwpoeder, en er een deformatie van het poeder in het midden van de kogelmolen tot stand kan komen. Als de observaties uit figuur 9a en b tegen de achtergrond van dit model worden gehouden, dan moet worden geconcludeerd dat gedurende het halve uur kogelmalen tussen het eerste en het tweede kogelmaalexperiment nog niet gedeformeerd poeder in de lege ruimte is gekomen. Dit poeder 'beweegt' zich het meest gemakkelijk vanwege zijn vorm en afmetingen. Dit poeder is vervolgens gedurende een kortere tijd gedeformeerd dan het poeder dat in het midden van de kogelmolen aanwezig was aan het begin van het eerste kogelmaalexperiment. Om deze verklaring beter te onderbouwen is nog een aantal kogelmaalexperimenten verricht, waarbij alleen poeder van de rand van de kogelmolen werd weggenomen. Het was helaas binnen het afstudeeronderzoek niet meer mogelijk om aan deze kogelgemalen poeders röntgendiffractie experimenten te verrichten.

#### **5.5. Middel lange en lange kogelmaaltijden, poeder genomen van de rand (serie ML-R en serie L-R).**

In figuur 10 wordt een overzicht gegeven van het verloop van de verschillende grootheden als functie van  $\Sigma H^2$  voor serie ML-R. In figuur 10a is de integrale breedte  $\beta(^{\circ}2\theta)$  gegeven als functie van  $\Sigma H^2$ , en in figuur 10b is de integrale intensiteit  $I_{int}$  onder een lijnprofiel behorende bij een  $\{HKL\}$  reflectie gegeven als functie van  $\Sigma H^2$ . Uit de in bijlage 3 gegeven waarden volgt dat de meting aan de standaard met het  $0,05^{\circ}2\theta$  slit resulteert in grotere waarden voor de integrale breedte van het lijnprofiel dan de meting met het  $0,018^{\circ}2\theta$  slit. Dit is een gevolg van het feit dat bij beide metingen met een gelijke stapgrootte gemeten is, zodat bij een groter opvangslit het 'dubbel tellen' van gediffracteerde intensiteit over kleine  $2\theta$  ranges plaatsvindt. De integrale breedte van alle beschouwde  $\{HKL\}$  reflecties neemt toe als functie van de kogelmaaltijd. Over het verloop van de integrale intensiteit binnen de verschillende curves (figuur 10a) valt niet veel meer op te merken dan dat de vier curves behorende bij de preparaten vervaardigd van kogelgemalen poeder in twee groepen uiteen lijken te vallen (te weten twee en vier uur en acht en zestien uur). Voor een correcte interpretatie van deze figuur dient weer rekening gehouden te worden met de in paragraaf 5.2 genoemde afhankelijkheden  $\delta\theta/\delta\lambda$  en  $\Delta d / d$  (waarvan vooral de laatste meer belangrijk zal worden bij toenemende deformatie). Eveneens zal de aanwezigheid van de  $\alpha_2$  component in het lijnprofiel een belangrijker rol gaan spelen (zie bijlage 5). Figuur 10b is vergelijkbaar met



Figuur 11a. De integrale breedte  $\beta(^{\circ}2\theta)$  als functie van  $\Sigma H^2$  voor de lijnprofielen gemeten aan poeder genomen van de rand bij lange kogelmaaltijden (serie L-R).



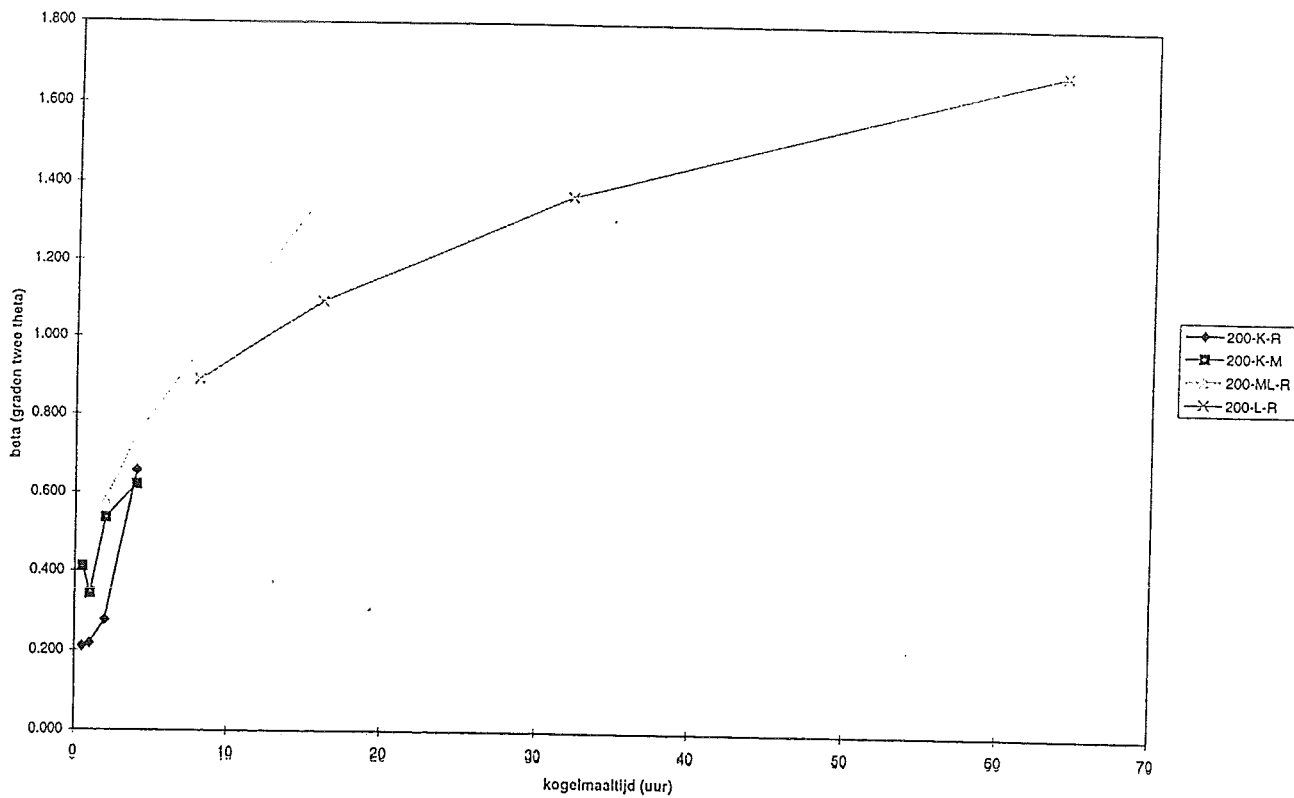
Figuur 11b. De integrale intensiteit  $I_{int}(cps \cdot ^{\circ}2\theta)$  onder een lijnprofiel behorende bij een {HKL}-reflectie als functie van  $\Sigma H^2$  voor de lijnprofielen gemeten aan poeder genomen van de rand bij lange kogelmaaltijden (serie L-R).

figuur 9c voor wat betreft het verloop van de verschillende curves. Om de reeds genoemde redenen zal aan de beschrijving en discussie van deze figuur verder geen aandacht worden besteed.

In figuur 11 word een overzicht gegeven van het verloop van de verschillende grootheden als functie van  $\Sigma H^2$  voor serie L-R. In figuur 11a is de integrale breedte  $\beta(^{\circ}2\theta)$  gegeven als functie van  $\Sigma H^2$ , en in figuur 11b is de integrale intensiteit  $I_{\text{int}}$  onder een lijnprofiel behorende bij een {HKL} reflectie gegeven als functie van  $\Sigma H^2$ . Ten opzichte van figuur 10 valt op te merken dat het verloop van de verschillende curves in figuur 11 meer gelijk is dan in figuur 10. De tijd gedurende welke het beschouwde poeder in de kogelmolen aan deformatie onderhevig is geweest vormt het enige verschil tussen de in de verschillende figuren weergegeven experimenten. De curves behorende bij de 8 en 16 uur gedeformeerde poeders in figuur 10 en 11 stemmen kwalitatief overeen. Met betrekking tot de in paragraaf 5.4. gevoerde discussie zal de monsternamen een minder belangrijke rol spelen. Dit is het gevolg van het toenemen van de tijdsintervallen tussen de experimenten gedurende welke het Mo-poeder wordt gemalen.

#### **5.6. Het verloop van de integrale breedte $\beta$ als functie van de kogelmaaltijd.**

In figuur 12 is als voorbeeld de integrale breedte  $\beta(^{\circ}2\theta)$  van het lijnprofiel behorende bij de {200} reflectie gegeven als functie van de kogelmaaltijd. In deze figuur is duidelijk zichtbaar dat de integrale breedte van het lijnprofiel behorende bij de {200}reflectie toeneemt als functie van de kogelmaaltijd. De vier deelcurven representeren ieder een bepaalde serie kogelmaalexperimenten (zie de legenda). In deze figuur zien we een aantal dingen terug dat besproken is in paragraaf 5.3. In figuur 9 was reeds zichtbaar dat bij serie K-M de integrale breedte van de lijnprofielen van de {HKL} reflecties gemeten aan het preparaat dat vervaardigd is van poeder dat gedurende één uur in de kogelmolen is gedeformeerd, lager is dan de integrale breedte van de overeenkomstige lijnprofielen gemeten aan het preparaat dat vervaardigd is van poeder dat gedurende een half uur in de kogelmolen is gedeformeerd. Dit zelfde effect is zichtbaar in de eerste twee punten van de curve voor serie K-M in figuur 12. Eveneens zijn de integrale breedten van de lijnprofielen afkomstig van de {200} reflecties gemeten aan de preparaten uit serie K-M voor de eerste drie preparaten groter en voor het laatste preparaat kleiner dan voor de overeenkomstige lijnprofielen gemeten aan de preparaten uit serie K-R. In paragraaf 5.4 is hiervoor een mogelijke verklaring gegeven. In deze paragraaf is eveneens aangegeven dat er nog nader gekeken zal moeten worden naar deze verklaring. Dit is alleen al nodig, omdat het verschil in integrale breedte tussen de



Figuur 12. De integrale breedte  $\beta$  ( $^{\circ}2\theta$ ) van het lijnprofiel behorende bij de {200}-reflectie als functie van de kogelmaaltijd.

lijnprofielen van de {200} reflectie gemeten aan het vierde preparaat uit beide series niet direct binnen het kader van deze verklaring lijkt te kunnen worden begrepen.

Voor de onderlinge ligging van de verschillende curves in deze figuur wordt verwacht dat het begin van de curve behorende bij de serie bestaande uit langer gemalen Mo-poeder lager ligt dan het eind van de curve behorende bij de serie bestaande uit korter gemalen Mo-poeder. Dit is het gevolg van het feit dat de laatste experimenten van een serie op minder poeder worden uitgevoerd. Bij gelijkblijvende energie-invoer wordt dan een grotere mate van deformatie verwacht, en dus een grotere waarde voor  $\beta$ . Dit verwachte verloop gaat wel op voor de overlap tussen de series ML-R en L-R, maar niet voor de overlap tussen beide K-series enerzijds en serie ML-R anderzijds. Om dit verschil te verklaren kan weer gedacht worden aan de in paragraaf 5.4 gegeven verklaring. Ook hier is het noodzakelijk dat er metingen worden verricht aan een serie kogelmaalexperimenten waarbij alleen poeder van de rand van de kogelmolen werd weggenomen.

#### **5.7. Een aantal opmerkingen op basis van de verrichte transmissie electronen microscoop experimenten.**

In paragraaf 4.5. is toegelicht welke prepareermethode toegepast is om preparaten te vervaardigen waarmee transmissie electronen microscopie experimenten aan het kogelgemalen poeder kunnen worden verricht. Zoals te verwachten valt, is de grootte van de verschillende Mo-poederdeeltjes te groot ( $\mu\text{m}$ -schaal) om transmissie van elektronen mogelijk te maken. Slechts op sommige plaatsen, vooral aan de rand van de preparaten, waren de deeltjes klein genoeg (grootte - orde 10 nm) om een indruk te krijgen van de microstructuur. Er waren in de microstructuur van de poederdeeltjes waarover informatie kon worden verkregen in het geval van het preparaat van uitgangsmateriaal gemaakt was geen roosterfouten zichtbaar. De indruk werd verkregen dat er sprake is van éénkristallijn uitgangsmateriaal. Dit in tegenstelling tot de polykristallijne microstructuur van de poederdeeltjes waarover informatie verkregen kon worden tijdens de analyse van het preparaat dat was gemaakt van poeder dat gedurende 16 uur in de kogelmolen was gedeformeerd. Er waren geen grote locale deformatiestructuren zichtbaar. De aanwezigheid van dislocaties kon niet worden aangetoond omdat de preparaten hiertoe niet aan de eisen voldeden (ze waren te dik). Verder heeft er uit tijdgebrek geen voortzetting van de kogelmaalexperimenten plaatsgevonden. Er is dus geen informatie verkregen over de deeltjes die zich in het midden van het preparaat bevonden, noch over deeltjes die zich in conglomeraten van poederdeeltjes bevonden.



## 6. Conclusies en Aanbevelingen.

### 6.1. Conclusies.

Omdat röntgendiffractie meetresultaten oplevert die toegekend moeten worden aan het totale volume materiaal dat tijdens de meting is aangestraald, levert het samenvatten van deze meetresultaten in een klein aantal grootheden altijd volume gemiddelde grootheden op. Het is bijvoorbeeld gebruikelijk om met behulp van een lijnprofielanalyse methode het resultaat van een röntgendiffractie experiment weer te geven in de vorm van twee grootheden, te weten de volume gemiddelde lengte van en microrek in de coherent verstrooiende domeinen.

Als het diffracterend volume bij een röntgendiffractie experiment bestaat uit domeinen die allemaal dezelfde microstructuur hebben, kan een directe vertaalslag plaatsvinden van volume gemiddelde grootheden naar grootheden die behoren bij de coherent diffracterende domeinen. Als dit niet het geval is, wordt de situatie complexer en verdient de interpretatie meer aandacht.

Een voorbeeld van zo'n situatie vormen de in dit verslag beschouwde kogelgemalen Mo-poeders. De na kogelmalen resterende poeders kunnen worden beschouwd als een combinatie van poederdeeltjes die wel en poederdeeltjes die niet door het kogelmaalproces zijn beïnvloed. Dit geldt in ieder geval voor het kogelmalen van 2g Mo-uitgangspoeder gedurende minder dan vier uur.

Het is mogelijk om de volumefractie van een afzonderlijk te onderscheiden component in een diffracterend volume te bepalen. De eisen waaraan voldaan moet worden om deze bepaling mogelijk te maken kunnen als volgt geformuleerd worden.

De component waarvan de volumefractie bepaald wordt moet het totale lijnprofiel minder verbreden dan het overige volume.

Naast een meting aan het poedermengsel moet ook een meting aan een preparaat gedaan worden dat geheel uit de te bepalen component bestaat.

De metingen moeten zodanig worden ingericht dat een correcte deling van de respectievelijke discrete Fourier Transforms mogelijk is.





De integrale breedte van een {HKL} reflectie neemt toe met toenemende kogelmaaltijd.

De in het kogelgemalen Mo-poeder resterende volumefractie uitgangsmateriaal neemt af als functie van de kogelmaaltijd.

## 6.2. Aanbevelingen.

In deze paragraaf wordt in willekeurige volgorde een aantal 'resten' van het afstudeerwerk aangegeven. De reden voor het plaatsen van deze resten onder het kopje 'aanbevelingen' is veelal gelegen in het feit dat de behaalde resultaten niet goed genoeg onderbouwd zijn om in het lopende verslag opgenomen te worden. Ook zijn sommige behaalde resultaten niet van direct belang in het kader van het verslag, maar toch wel aardig om te vermelden.

1. Het is mogelijk om na te gaan hoeveel poeder door het kogelmaalproces beïnvloed wordt tussen tijd  $t$  en tijd  $t + \Delta t$  door het poeder behorende bij tijdstip  $t$  als afzonderlijke component te beschouwen in het poeder behorende bij tijdstip  $t + \Delta t$ . zo'n analyse levert consistente resultaten op. Door tijdgebrek is dit resultaat niet in dit verslag terecht gekomen.
2. Het Mo-uitgangspoeder moet zeker in de zoektocht naar een optimale standaard voor röntgendiffractie metingen worden meegenomen.
3. Doordat het Mo-uitgangspoeder naar alle waarschijnlijkheid weinig structurele verbreding bevat, kan het goed worden gebruikt om de invloed van een prepareermethode op de vervaardigde transmissie electronen microscopie preparaten na te gaan. Als een goede prepareermethode gevonden is, kan een statisch verantwoord onderzoek naar defomatiestructuren in kogelgemalen Mo worden opgezet.
4. Het is heel hard nodig dat er goede LijnProfielAnalyse programatuur beschikbaar komt. In bijlage vijf zijn twee figuren met waarden voor integrale breedten gegeven, die beide niet correct zijn: de figuur op basis van de analyse in LPA omdat er slechts een beperkte meetrange meegenomen kan worden; de figuur op basis van de analyse in Matlab omdat er geen  $\alpha_2$  eliminatie heeft plaatsgevonden.
5. Het is zinvol om reële lijnprofielen van elkaar af te trekken om de gevonden waarden voor  $\alpha$  te controleren. Dit is niet mogelijk in Profit, vanwege de beperking die dit programma oplegt aan de stapgrootte van de te analyseren lijnprofielen.
6. Het nagaan van de invloed van telstatistiek op de gevonden plateaus in de  $D(n)$ -curves is noodzakelijk. Hiertoe is de lijnprofielvorm van het 'model'-lijnprofiel waaraan simulaties



verricht gaan worden van groot belang. Dit 'model'-lijnprofiel is het beste te verkrijgen door het fitten van een vloeiende curve (spline) door de met telstatistiek behepte gemeten lijnprofielen.

7. De moduli van de  $D(n)$ -curve worden beïnvloed door kleine verschuivingen van twee lijnprofielen die dezelfde vorm hebben, maar op net andere  $2\theta$  plaatsen gemeten zijn (een fysisch voorbeeld hiervan is specimen displacement). In dit geval ziet de eerste term van vergelijking 6 op pag. 21 er als volgt uit:  $D(n) = \alpha\{1 - \delta + \delta \exp(-2 \pi i n / N)\}$ , waarin  $\delta$  een fractie van  $\Delta 2\theta$  is, en  $0 < \delta < 1$ .
8. De invloed van de prepareermethode op de samenstelling en opbouw van een röntgendiffractie preparaat (een invloed die in het ideale geval afwezig is) moet nader worden onderzocht.
9. De aan het eind van paragraaf 5.4 besproken kogelmaalexperimenten (waarbij alleen poeder van de rand van de kogelmolen werd weggenomen) moeten worden uitgewerkt, omdat deze uitwerking nadere informatie over het veronderstelde trage transport van poeder in de kogelmolen op zal leveren.



## Literatuurlijst

[1<sup>v</sup>] W-M Kuschje, R-M Keller, P. Grahle, R. Mason and E. Arzt, Z. Metallkd. 86 (12), 1995, 804-813.

[2<sup>v</sup>] Metals Handbook, Ninth edition volume 2, American Society for Metals.

[3<sup>v</sup>] Leverancier ALFA, Johnson Matthey GmbH. Product omschrijving: Mo poeder, deeltjesgrootte 3 - 4  $\mu\text{m}$ , zuiverheid 99,9%. Product identificatie: LOT A25G15, EWG-nr. 231-107-2.

[4<sup>v</sup>] Dit resultaat volgt uit de bespreking van de onderlinge verschillen in integrale breedten van het in dit verslag gebruikte Mo-uitgangspoeder met de in het kader van INTERPOL onderzochte Al en Si poeders.



## Samenvatting

In het kader van het onderzoek naar de deformatiestructuren die zich in een elementair metaalpoeder ontwikkelen tijdens het kogelmaalproces, is tijdens dit onderzoek de invloed van kogelmalen op zuiver molybdeenpoeder bestudeerd. In de voor dit onderzoek gebruikte kogelmolen is molybdeenpoeder gedurende een relatief korte tijd gedeformeerd onder invloed van een grote stuiterende stalen kogel. De aan het poeder opgelegde deformatie resulteert in de vorming van defecten, waaronder dislocaties.

Met behulp van een Scanning Electron Microscope is het kogelgemalen poeder onderzocht. Er blijkt in dit poeder een fractie niet aangetast uitgangspoeder aanwezig te zijn. Tevens is de vorming van conglomeraten van poederdeeltjes waar te nemen, alsmede het breken van platgeslagen poederdeeltjes en conglomeraten.

Met behulp van röntgendiffractie kan informatie worden verkregen over de microstructuur van kristallijne materialen. Om informatie te verkrijgen over de microstructuur van kogelgemalen molybdeenpoeder wordt aan dit poeder een aantal reflecties (lijnprofielen) gemeten. De vorm van deze lijnprofielen wordt bepaald door de microstructuur van de kristallieten die in het materiaal aanwezig zijn. Aangezien het kogelmaalproces de microstructuur van de kristallieten verandert, resulteert het kogelmaalproces in veranderingen in de vorm van de lijnprofielen.

Ook de vorm van de verbrede lijnprofielen die aan kogelgemalen poeders gemeten zijn, duidt op de aanwezigheid van uitgangspoeder. Het verloop van de integrale breedte van een lijnprofiel als functie van de kogelmaaltijd is bepaald. Om de deformaties in vervormde molybdeen poederdeeltjes op basis van de lijnprofielverbreding te bestuderen is een correctie voor de aanwezigheid van resterend uitgangsmateriaal noodzakelijk. Belangrijk hierbij is dat de volumefractie uitgangsmateriaal in het kogelgemalen poeder bepaald kan worden.

Met behulp van een gangbare lijnprofielanalysemethode is het mogelijk om de grootte van deze volumefractie te bepalen uit een reflectie gemeten aan een poeder na kogelmalen en de overeenkomstige reflectie van het uitgangspoeder. Als functie van de kogelmaaltijd neemt deze volumefractie af. Daarnaast blijkt de gevonden waarde van de volumefractie afhankelijk te zijn van de beschouwde reflectie. Het verloop van de volumefractie als functie van de





beschouwde reflectie is vergelijkbaar voor alle preparaten die van kogelgemalen poeder zijn vervaardigd. Voor deze reflectieafhankelijkheid is nog geen verklaring gevonden.

De bepaling van de volumefractie uitgangsmateriaal in gedefformeerd molybdeenpoeder wordt bemoeilijkt door de aanwezigheid van telstatistiek in de lijnprofielmetingen. De eerste resultaten van bestudering van dit effect door middel van gesimuleerde lijnprofielen tonen aan dat zulke lijnprofielen aan een aantal voorwaarden moeten voldoen.



## Summary

Within the framework of the current interest in deformation structures in elemental metal powders resulting from ball milling, this research focuses on the influence of ball milling on elemental molybdenum powder. Molybdenum powder is deformed as a result of the bouncing movement of a stainless steel ball. This deformation changes the microstructure of the powder particles (e.g. the introduction of dislocations).

Scanning Electron Microscopy is used to study the ball milled molybdenum powders. It is observed that a fraction of undeformed starting material is still present in this powder along with (fractured) powder particles and conglomerates of powder particles.

X-ray diffraction line profiles are measured from the ball milled molybdenum powders. The shape and breadth of the line profiles is determined by the microstructure of the crystallites contributing to the reflection considered. The microstructure of the crystallites changes as a consequence of the ball milling process. The observed line-profile shape yields additional evidence for the presence of starting material in the ball milled molybdenum powders.

The integral breadth of a  $\{HKL\}$ -line profile is determined as a function of ball milling time. The observed line broadening can only be used to study microstructural changes in the deformed particles if a correction is applied for the presence of starting powder particles. To apply such a correction the volume fraction of starting material in the ball milled molybdenum powder has to be determined.

Using a conventional line-profile analysis method this volume fraction can be determined using a reflection measured from a ball milled powder and the corresponding reflection from the starting powder. The volume fractions determined decrease with ball milling time, as expected. However, the magnitude of the volume fraction is also a function of the reflection considered. This dependence is not yet understood.

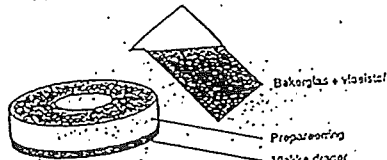
The proposed determination of the magnitude of the volume fraction starting material still present in ball milled molybdenum powder is complicated by the presence of counting statistical errors in the line-profile measurements. The first results of studying the influence of such errors using simulated line profiles show that such line profiles are subject to some special conditions.



Bereiding homogene poederlaag op vlakke drager

Nodig: preparering (hoogte 9 mm)  
 2-propanol (analytisch zuiver)  
 maatcilinder 50 ml  
 bekerglas 100 ml  
 vlakke drager ø 48 mm (bijv. Si <510>)  
 spatel (gevoeligheid 0.1 mg)  
 balans

Werk altijd in een zuurkast!



gat preparering (mm)	opp. gat (cm <sup>2</sup> )	Inhoud gat (cm <sup>3</sup> = ml)	Verdampings tijd bij ca. 50° C (min.)
ø 30	7.1	6.4	
ø 25	4.9	4.4	
ø 22	3.8	3.4	

massa poeder = "massadikte" • dichtheid • opp. gat

- Reinig met 2-propanol: preparering, maatcilinder, bekerglas, vlakke drager, balans.
- Weeg schone en droge substraten.
- Weeg in bekerglas benodigde poeder af (zie tabel 1).
- Neem met maatcilinder benodigde ml 2-propanol (zie tabel 1).
- Voeg de 2-propanol toe aan poeder in bekerglas.
- Suspender poeder goed door roeren en niet suspenderen, in een keer, in preparering.
- Laat vloeistof, zonder opstelling te beroeren, indampen. Dit kan versneld op een verwarmingsplaatje, nimmer koken.
- Na indampen, preparering verwijderen. Voeg rand van substraten schoon.
- Weeg substraten af.
- Maak gebruikte voorwerpen schoon.
- Leg preparering weer op.

Standaard

Nodig: preparering  
 2-propanol  
 maatcilinder  
 objectglasje  
 vlakke drager  
 spatel  
 balans  
 verwarmingsplaatje

nieuw prototype met gat ø27mm  
 (analytisch zuiver)  
 50 ml  
 ø 48 mm (bijv. Si <510>)  
 (gevoeligheid 0.1 mg)

Werk altijd in een zuurkast!

- Drager aanbrengen in prototype.
- Uitgangspoeder afwegen op objectglasje.
- Afgewogen hoeveelheid poeder overbrengen in prototype op drager.
- 2-propanol toevoegen.
- Afdekken en goed schudden.
- Laat vloeistof, zonder opstelling te beroeren, indampen.
- Op warmhoud plaatje 2-propanol laten verdampen bij ca 50 °C, nimmer koken.
- Na indampen, substraten verwijderen.
- Maak gebruikte voorwerpen schoon.
- Ruim alles op.

Gewyzigd

Bijlage 1. Recepten voor de vervaardiging van röntgendiffractie preparaten uit kogelgemalen poeders.



LABORATORY OF METALLURGY, DELFT UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

SIEMENS F-W GONIOMETER ( Program version : 950101-7  
Keijser, Sprons, Wiersma)

Q 01 CODE SPECIMEN :MO-961218-120-R  
Q 03 Specimenholder(s) [code(s)] :NO-44  
Q 05 Temperature of specimen [C] : 22.4  
Q 07 Comments :OVERZICHTSSCAN DD 961218  
  
Q 09 Measurement made by :MCH  
Q 11 Anode : Cu ;[KV]-[mA] \* :45-30  
Q 13 I Divergence slit [code-degr.] \* :A-1  
Q 15 III Rec. Scatter slit [code-degr.] \* :A-1  
Q IV Receiving slit [code-dsr.2theta] \* :A-0.05  
Q 16 F Filter/Absorber [ - or code] \* :-

Q 17	Q 19	Q 21	Q 23	Q 25	Q 27	Q 29	Q 31	Q 33	Q 35	Time needed			
2 $\theta$ range	Reflection	Start [degr]	End [degr]	Stepsize [degr]	Count.time scanstep(s)	Rota tion	Ampl.W-osc [degr]	Phi [degr]	Omega [degr]	nr.of scans	scan min	range h min	total h min
1		25.0000	160.0000	0.0500	7.000	Y	0.00000	0.0	0.00000	1	340	5 40	5 40

Without print of protocol and/or plot, FINISHED 961218 + 000000 circa 16:25:29

LABORATORY OF METALLURGY, DELFT UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

SIEMENS F-W GONIOMETER ( Program version : 950101-7  
Keijser, Sprons, Wiersma)

Q 01 CODE SPECIMEN :MO-961218-120-R  
Q 03 Specimenholder(s) [code(s)] :NO-44  
Q 05 Temperature of specimen [C] : 22.5  
Q 07 Comments :METING VAN DE AFZONDERLIJKE REFLECTIES DD 970131  
  
Q 09 Measurement made by :MCH  
Q 11 Anode : Cu ;[KV]-[mA] \* :45-30  
Q 13 I Divergence slit [code-degr.] \* :A-1  
Q 15 III Rec. Scatter slit [code-degr.] \* :A-1  
Q IV Receiving slit [code-dsr.2theta] \* :A-0.018  
Q 16 F Filter/Absorber [ - or code] \* :-

Q 17	Q 19	Q 21	Q 23	Q 25	Q 27	Q 29	Q 31	Q 33	Q 35	Time needed			
2 $\theta$ range	Reflection	Start [degr]	End [degr]	Stepsize [degr]	Count.time scanstep(s)	Rota tion	Ampl.W-osc [degr]	Phi [degr]	Omega [degr]	nr.of scans	scan min	range h min	total h min
1	110	32.5000	51.0000	0.0100	3.500	Y	0.00000	0.0	0.00000	1	123	2 2	2 3
2	200	50.0000	65.0000	0.0125	5.250	Y	0.00000	0.0	0.00000	3	123	6 6	8 11
3	211	66.0000	81.0000	0.0100	10.500	Y	0.00000	0.0	0.00000	1	275	4 34	12 46
4	220	83.0000	93.0000	0.0100	15.750	Y	0.00000	0.0	0.00000	3	271	13 33	26 19
5	310	93.0000	110.0000	0.0125	14.000	Y	0.00000	0.0	0.00000	2	329	10 57	37 15
6	321	122.0000	145.0125	0.0175	10.500	Y	0.00000	0.0	0.00000	2	241	8 3	45 20

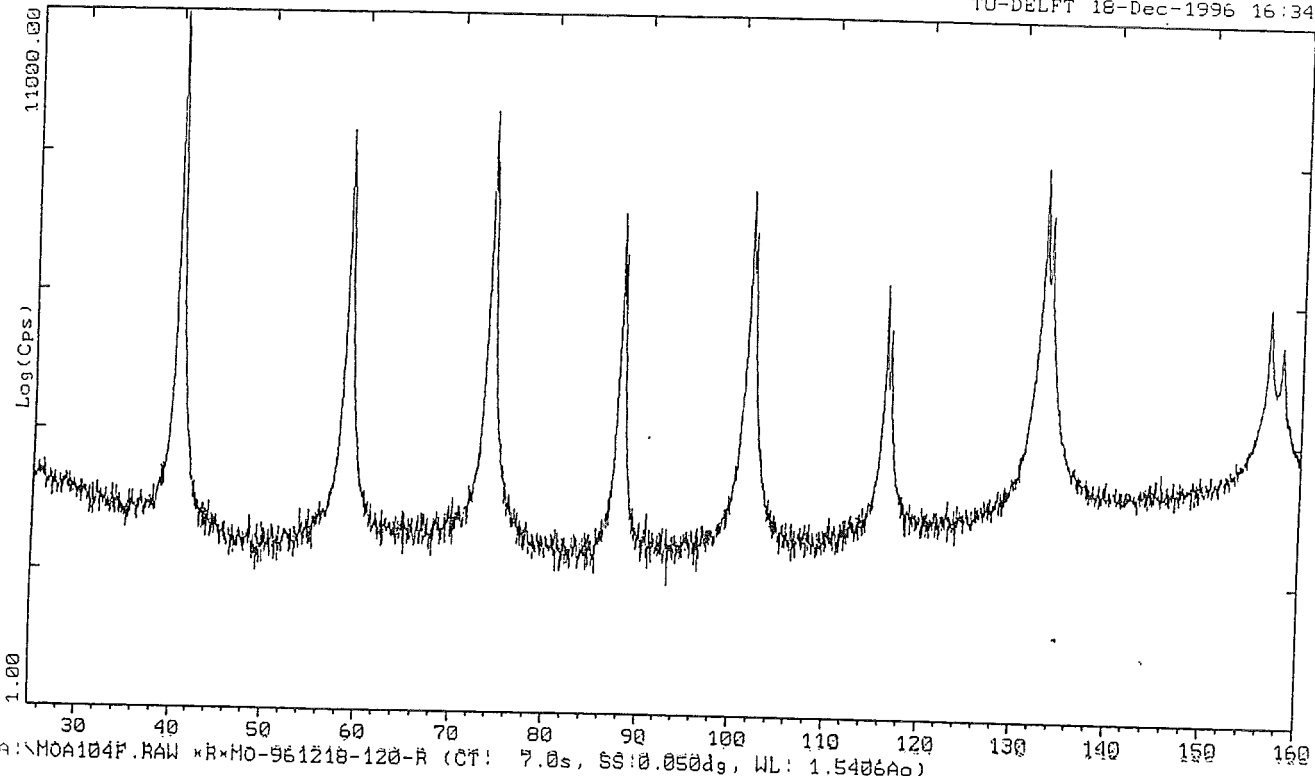
Bijlage 2. Meetprotocol van de röntgendiffractie metingen (overzichtsscan en {HKL}-reflecties) aan preparaat Mo120min, serie K-R.





2-Theta - Scale

TU-DELFT 18-Dec-1996 16:34



R:\MOA104F.RAW \*R\*MO-961218-120-R (CT: 7.0s, SS:0.050dg, WL: 1.5406Ao)

Bijlage 2 vervolg. De overzichtsscan van preparaat Mo120min.



preparaat uitg. mat.	reflectie	alfa(-)	beta( $\frac{2\theta}{\lambda}$ )	$I_{int}(\frac{2\theta}{\lambda})$
	2	n.v.t.	0.130	562.7
	4	n.v.t.	0.133	100.2
	6	n.v.t.	0.140	189.1
	8	n.v.t.	0.150	57.5
	10	n.v.t.	0.169	96.1
	14	n.v.t.	0.293	237.0
K-R 30	2	0.80	0.150	616.3
	4	0.48	0.210	163.3
	6	0.67	0.183	231.8
	8	0.73	0.187	70.6
	10	0.61	0.243	131.1
	14	0.73	0.362	291.1
K-R 60	2	0.63	0.166	852.7
	4	0.44	0.218	201.3
	6	0.53	0.215	299.8
	8	0.57	0.222	94.1
	10	0.44	0.286	168.6
	14	0.48	0.469	349.5
K-R 120	2	0.48	0.188	872.8
	4	0.26	0.277	225.6
	6	0.35	0.267	289.9
	8	0.42	0.273	85.7
	10	0.30	0.376	172.7
	14	0.34	0.590	324.9
K-R 240	2	0.12	0.341	653.1
	4	0.04	0.658	306.1
	6	0.06	0.606	251.9
	8	0.09	0.610	61.7
	10	0.04	1.039	193.4
	14	0.06	1.557	269.0

Bijlage 3. De waarden voor de integrale breedte  $\beta$ , de resterende volumefractie uitgangsmateriaal  $\alpha$  en de integrale intensiteit  $I_{int}$  in tabelvorm voor serie K-R.



preparaat uitg. mat.	reflectie	alfa(-)	beta( $\frac{\circ}{2\theta}$ )	I <sub>int</sub> ( $\frac{\circ}{2\theta}$ )
	2	n.v.t.	0.130	562.7
	4	n.v.t.	0.133	100.2
	6	n.v.t.	0.140	189.1
	8	n.v.t.	0.150	57.5
	10	n.v.t.	0.169	96.1
	14	n.v.t.	0.293	237.0
K-M 30	2	0.44	0.194	338.3
	4	0.10	0.411	218.9
	6	0.17	0.314	155.6
	8	0.40	0.284	35.4
	10	0.17	0.520	118.2
	14	0.34	0.647	175.2
K-M 60	2	0.47	0.191	564.6
	4	0.20	0.344	226.2
	6	0.36	0.269	212.8
	8	0.42	0.271	56.3
	10	0.28	0.405	138.2
	14	0.36	0.590	229.3
K-M 120	2	0.26	0.253	506.6
	4	0.07	0.536	249.0
	6	0.18	0.422	201.5
	8	0.22	0.409	49.9
	10	0.10	0.729	149.9
	14	0.18	0.951	214.9
K-M 240	2	0.18	0.299	624.7
	4	0.06	0.622	259.3
	6	0.08	0.554	217.5
	8	0.12	0.534	55.6
	10	0.05	0.979	158.9
	14	0.08	1.318	227.0

Bijlage 3 vervolg. De waarden voor de integrale breedte  $\beta$ , de resterende volumefractie uitgangsmateriaal  $\alpha$  en de integrale intensiteit  $I_{int}$  in tabelvorm voor serie K-M.



preparaat	reflectie	beta( $^{\circ}$ )	$I_{\text{int}}$ ( $^{\circ}$ )
uitg. mat.	2	0.146	1616.2
	4	0.152	292.8
	6	0.158	548.4
	8	0.173	171.6
	10	0.188	281.3
	14	0.302	675.4
ML-R 2	2	0.327	1166.5
	4	0.581	647.9
	6	0.627	460.5
	8	0.664	102.8
	10	0.980	335.0
	14	1.627	445.3
ML-R 4	2	0.443	1751.4
	4	0.748	830.1
	6	0.888	738.9
	8	0.936	185.3
	10	1.408	574.4
	14	2.507	829.8
ML-R 8	2	0.711	1857.5
	4	0.968	336.4
	6	1.350	552.9
	8	1.579	159.7
	10	1.931	280.0
	14	3.836	606.7
ML-R 16	2	0.951	962.1
	4	1.372	215.6
	6	1.764	288.5
	8	1.999	76.6
	10	2.493	154.1
	14	4.844	299.2

Bijlage 3 vervolg. De waarden voor de integrale breedte  $\beta$  en de integrale intensiteit  $I_{\text{int}}$  in tabelvorm voor serie ML-R.





preparaat uitg. mat.	reflectie	$\beta(\frac{zD}{\lambda})$	$I_{int}(\frac{zD}{\lambda}, c, p)$
	2	0.146	1616.2
	4	0.152	292.8
	6	0.158	548.4
	8	0.173	171.6
	10	0.188	281.3
	14	0.302	675.4
L-R 8	2	0.641	1192.3
	4	0.890	211.7
	6	1.202	366.6
	8	1.449	108.9
	10	1.722	182.8
	14	3.519	435.5
L-R 16	2	0.816	1705.5
	4	1.094	289.9
	6	1.529	508.0
	8	1.798	145.7
	10	2.192	250.4
	14	4.329	675.4
L-R 32	2	1.005	1553.1
	4	1.368	278.1
	6	1.865	470.8
	8	2.132	133.1
	10	2.722	246.2
	14	5.240	533.0
L-R 64	2	1.249	816.8
	4	1.687	128.7
	6	2.165	227.6
	8	2.402	62.4
	10	3.112	112.1
	14	5.960	264.2

Bijlage 3 vervolg. De waarden voor de integrale breedte  $\beta$  en de integrale intensiteit  $I_{int}$  in tabelvorm voor serie L-R.



CustomerName: .....  
 Address : .....  
 -----  
 JOB.020 of 3-Sep-96 Today 4-Sep-96  
 PW1480 Rh 60kV LiF220 Ge111 TLAP  
 Sample ident = Mopoeder  
 Further info = Ton  
 \uq3\met\ASC\kdata.asc 4-Sep-96 ..\ChData.asc 28-Aug-96  
 Calculated as : Elements Spectral impurity data : CAL.209F(Tefl  
 X-ray path = Helium Film type = 1 prolene  
 Case number = 0 Known Area, %Rest, Diluent/Sample and Mass/Area  
 Eff.Diam. = 24.00 mm Eff.Area = 452.2 mm2  
 KnownConc = 0 %  
 Rest = 0 %  
 Dil/Sample = 0  
 Viewed Mass = 1921.843 mg  
 Sample Height = 3 mm

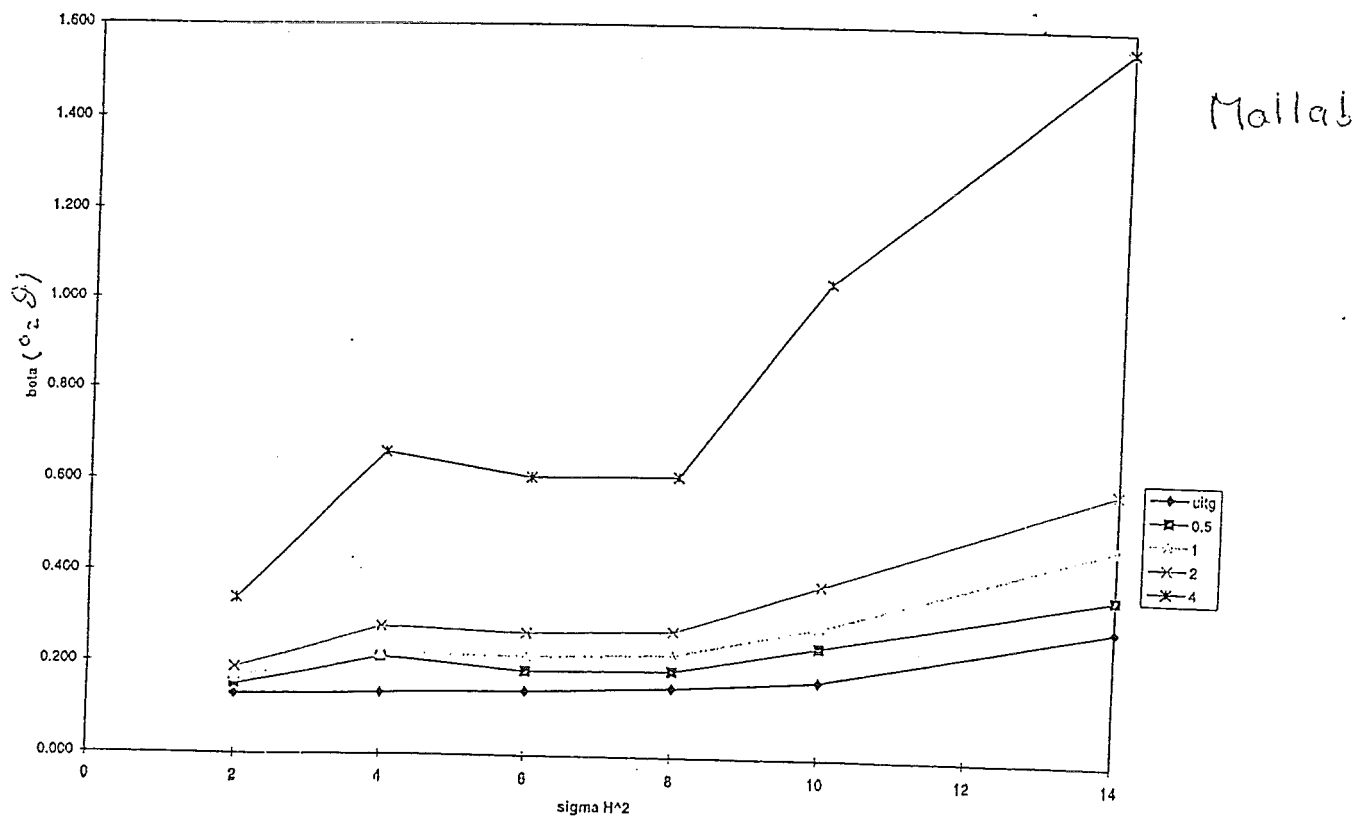
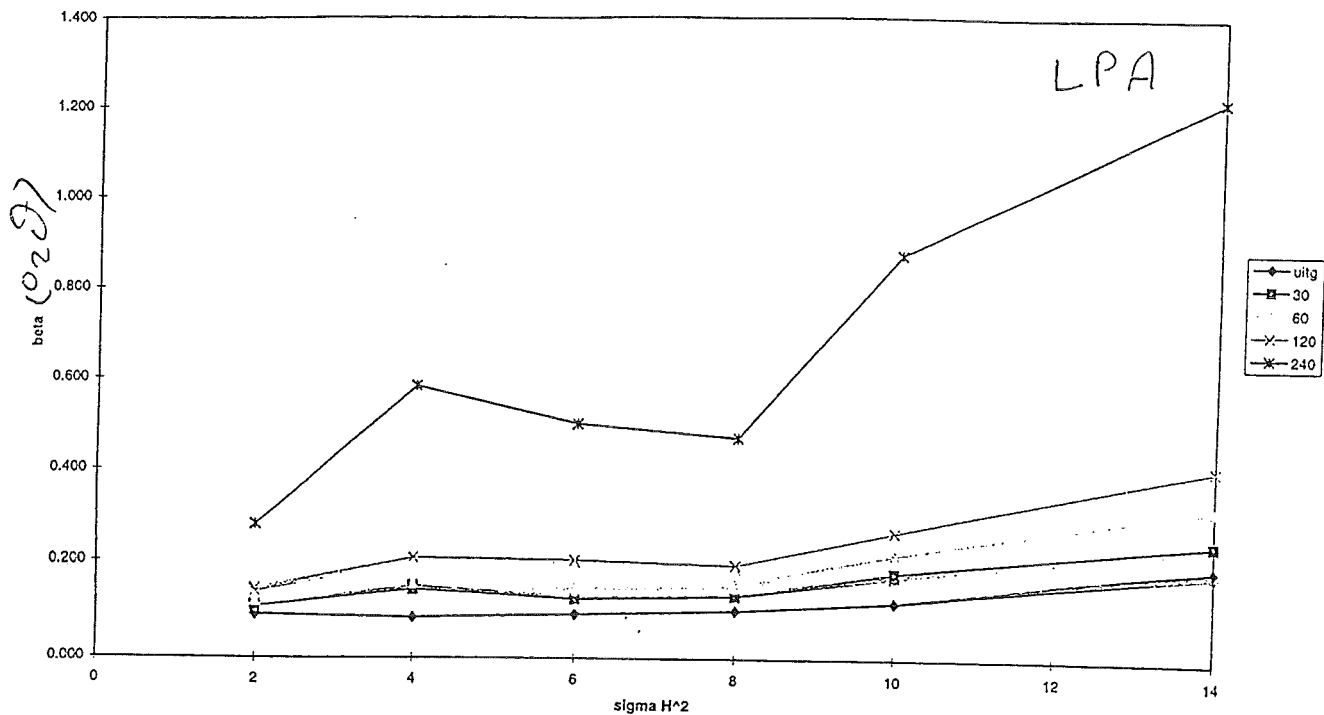
< means that the concentration is < 20 mg/kg  
 <2e means wt% < 2 StdErr. The + in Z+E1 means involved in Sum=100%

Z	wt%	StdErr	Z	wt%	StdErr	Z	wt%	StdErr
SumBe..F	0	0	29+Cu	0.004	0.002	51 Sb	<	
11 Na	<		30+Zn	<		52 Te	<	
12 Mg	<		31 Ga	<		53 I	<	
13 Al	<		32 Ge	<		55 Cs	<	
14+Si	0.051	0.005	33+As	0.019	0.004	56 Ba	<	
15+P	<		34 Se	<		SumLa..Lu	0.01	0.05
16+S	<		35+Br	<		72 Hf	<	
16 Sx	<		37 Rb	<		73 Ta	<	
17+Cl	<		38+Sr	<		74+W	0.015	0.003
18 Ar	<2e	0.004	39 Y	<		75+Re	0.007	0.002
19 K	<		40+Zr	0.004	0.002	76 Os	<	
20 Ca	<2e	0.003	41+Nb	<2e	0.006	77 Ir	<2e	0.002
21 Sc	<		42+Mo	99.88	0.07	78 Pt	<2e	0.002
22 Ti	<		44+Ru	<		79 Au	<	
23+V	0.003	0.001	45 Rh	<		80 Hg	<	
24 Cr	<2e	0.001	46 Pd	<		81+Tl	0.004	0.002
25 Mn	<		47 Ag	<		82 Pb	<	
26 Fe	<		48 Cd	<		83 Bi	<2e	0.001
27+Co	0.005	0.002	49 In	<		90+Th	<2e	0.01
28 Ni	<2e	0.001	50 Sn	<		92 U	<	
==== Light Elements =====			==== Noble Elements =====			==== Lanthanides =====		
4 Be	<		44+Ru	<		57 La	<	
5 B	<		45 Rh	<		58 Ce	<	
6 C	<		46 Pd	<		59 Pr	<	
7 N	<		47 Ag	<		60 Nd	<	
8 O	<		75+Re	0.007	0.002	62 Sm	<	
9 F	<		76 Os	<		63 Eu	<2e	0.003
			77 Ir	<2e	0.002	64 Gd	<	
			78 Pt	<2e	0.002	65 Tb	<	
			79 Au	<		66 Dy	<2e	0.005
						67 Ho	<	
						68+Er	<2e	0.004
						69 Tm	<	
						70 Yb	<	
						71 Lu	<	

KnownConc= 0 REST= 0 D/S= 0  
 Sum Conc's before normalisation to 100% : 103.0 %

Bijlage 4. Resultaat van de röntgenfluorescentie analyse.





Bijlage 5. Een voorbeeld van een verschil tussen LPA en MATLAB, naar aanleiding van de berekening van de integrale breedte  $\beta$ .

