

Korngrenzdifffusion und
Mikrostrukturstabilität in stark
plastisch deformiertem Nickel unter
dem Einfluss variierter
Deformationspfade

Simon Trubel
2019

Korngrenzdiffusion und
Mikrostrukturstabilität in stark
plastisch deformiertem Nickel unter
dem Einfluss variierter
Deformationspfade

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich Physik
an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität

vorgelegt von
Simon Trubel
aus Münster

| | |
|-----------------------------|---------------------------|
| Dekan: | Prof. Dr. Gerhard Wilde |
| Erster Gutachter: | Prof. Dr. Gerhard Wilde |
| Zweiter Gutachter: | PD Dr. Sergiy V. Divinski |
| Tag der mündlichen Prüfung: | 13.03.2020 |
| Tag der Promotion: | 13.03.2020 |

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Theorie | 5 |
| 2.1. Plastische Verformung | 5 |
| 2.2. Kristalle und ihre Defekte | 7 |
| 2.2.1. Defekte nach Dimensionen | 8 |
| 2.3. Diffusion und Korngrenzenergie | 23 |
| 2.3.1. Grundlagen der Diffusion | 23 |
| 2.3.2. Korngrenzdifffusion | 32 |
| 3. Methoden und Materialien | 35 |
| 3.1. Proben und Materialien | 36 |
| 3.1.1. ECAP | 37 |
| 3.1.2. „Accumulative Roll Bonding“ und Walzen | 38 |
| 3.1.3. Harmonic Nickel | 40 |
| 3.2. Radiotracermethode | 41 |
| 3.2.1. Porositätencheck | 43 |
| 3.2.2. Fehlerquellen in Diffusionsmessungen | 44 |
| 3.3. Elektronenmikroskopie | 46 |
| 3.3.1. Rasterelektronenmikroskopie und Electron backscattered diffraction | 46 |
| 3.3.2. Transmissionenelektronenmikroskopie | 49 |
| 3.4. Kalorimetrie | 52 |
| 3.5. Röntgen | 53 |
| 4. Thermische Vorbehandlung in ECAP Nickel | 55 |
| 4.1. EBSD | 56 |
| 4.2. Diffusion | 61 |
| 4.3. DSC | 65 |
| 4.4. Analyse und Diskussion | 66 |

| | |
|---|------------|
| 5. Heterogene Mikrostruktur und Zwillinge in Harmonic Nickel | 71 |
| 5.1. Diffusion | 73 |
| 5.2. Mikrostruktur | 76 |
| 5.3. Analyse und Diskussion | 86 |
| 6. Defektanalyse an gewalztem Nickel mit ultraschnellen Diffusionspfaden | 89 |
| 6.1. EBSD | 90 |
| 6.2. DSC | 99 |
| 6.3. Röntgen | 100 |
| 6.4. TEM | 102 |
| 6.5. Diffusion | 111 |
| 6.6. Analyse und Diskussion | 115 |
| 7. Zusammenfassung und Ausblick | 119 |
| Literaturverzeichnis | 125 |
| A. Abstract | 139 |
| B. Abkürzungen | 141 |
| C. Lebenslauf | 143 |
| D. Publikationen | 145 |
| E. Danksagung | 147 |

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit ist das Resultat einer intensiven Auseinandersetzung mit hochreinem Nickel in verschiedenen Zuständen der plastischen Verformung, mit einem besonderen Augenmerk auf die Diffusion entlang Korngrenzen. Gemeinsames Ziel der Verformungswege ist es, eine Verbesserung der Eigenschaften ohne chemische Zusätze zu erreichen. Die Änderung der Eigenschaften eines Materials durch starke Verformung ermöglicht viele Ansätze zu deren Erforschung. Zusammengefasst unter dem Begriff severe plastic deformation (im Folgenden als SPD abgekürzt) finden sich viele Methoden, bei denen mit hohem hydrostatischen Druck und definierten Verformungswegen Defekte und Energie in einem vorher erhaltenen Material gespeichert werden. Zu typischen Eigenschaften solch verformter Materialien zählt eine starke Kornverfeinerung, welche mit einer grundsätzlichen Homogenisierung des Gefüges einhergeht. SPD-Materialien weisen außerdem eine starke Zunahme der Härte und Zugfestigkeit ohne die häufig einhergehende Versprödung auf (1.1). Vielmehr bewahren so hergestellte Materialien sich eine gewisse Zähigkeit, die sie als Material in vielen Einsatzbereichen attraktiv macht. Die Korngrößen in verformten Materialien befinden sich im Submikrometerbereich (100 bis 1000nm) oder im Nanometerbereich ($< 100nm$).

Zusätzlich zu den verfeinerten Körnern gestalten sich die Korngrenzen in einem solchen Material anders als in relaxierten Materialien. Die starke plastische Verformung geht einher mit dem Einbringen einer Vielzahl von Gitterdefekten. Dazu gehören Leerstellen und ganz besonders Versetzungen. Diese zeigen sich mitverantwortlich für die Zunahme der Materialhärte. Außerdem beteiligen sich Versetzungen auch an der Bildung von Kleinwinkelkorngrenzen. Durch die Kornverfeinerung ist auch die Zahl der Korngrenzen stark erhöht. Untersuchungen der Korngrenzen sind ein gern gewählter Schlüssel zum Verständnis nanokristalliner Materialien. So ist die Beschreibung sogenannter Nicht-Gleichgewichts-Korngrenzen [Val04] ein wichtiger Schritt zum Verständnis dieser Materialien.

Die Arbeiten von Divinski et al. [DRW10], [DRR⁺11] aufgreifend, zeigt sich Nickel als ein Element, an dem sich viele Sachverhalte untersuchen lassen. Insbesondere im Bereich der Korngrenzelstdiffusion ist Nickel ein besonders gut geeigneter Werkstoff. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Nickel schon bei Raumtemperatur ein verhältnis-

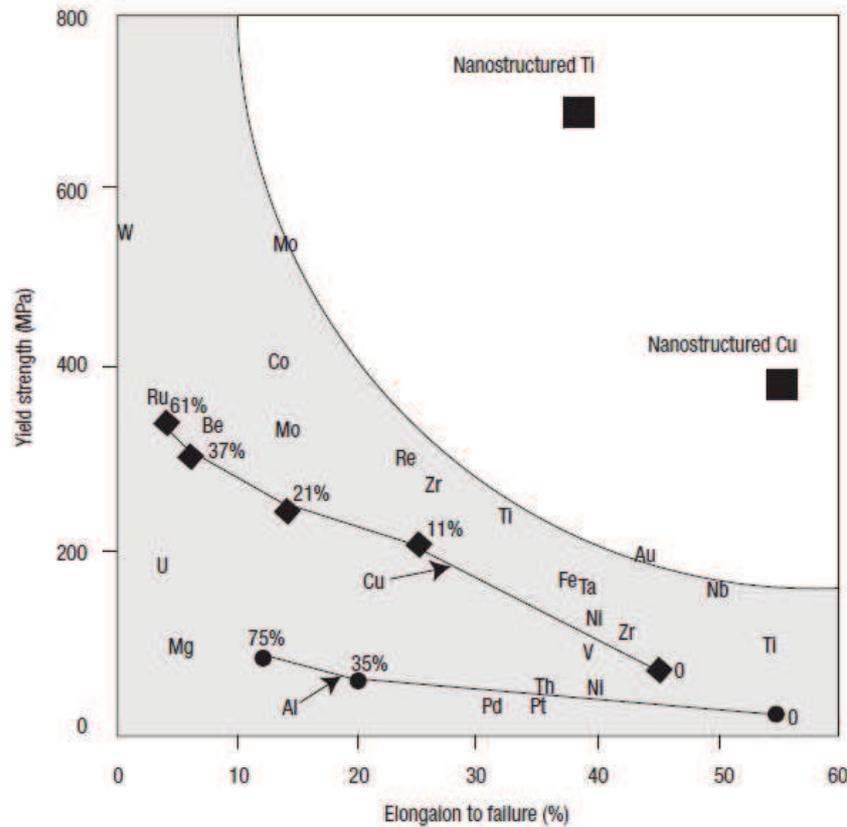


Abbildung 1.1.: Vergleich der Festigkeit und Duktilität nanostrukturierter und grobkörniger Metalle. Die Linien zeigen die Verkürzung der Streckgrenze bei Zunahme der Festigkeit nach Walzen bei erhöhten Verformungsgraden an Kupfer und Aluminium. Nanostrukturiertes Kupfer und Titan verbindet hohe Duktilität mit Zugfestigkeit und liegt im Diagramm außerhalb der üblichen Grenzen.

mäßig stabiles Material darstellt. Das Element Nickel stellt außerdem ein sehr stabiles Isotop ^{63}Ni zur Verfügung. Bereits getätigte Experimente an Nickel zeigen den Einfluss von Verunreinigungen und der starken Verformung durch ECAP-Prozesse (Equal channel angular pressing). Diese Arbeit hat zum Ziel, diese Untersuchungen an dem gleichen Ausgangsmaterial, verformt durch HPT (High pressure torsion), fortzusetzen. In einem ersten Abschnitt gilt es, das frisch verformte Material zu klassifizieren. Dabei wurden Erkenntnisse über den HPT-Prozess von S. Hannibal [Han11] genutzt und weiterentwickelt. Im Kern widmet diese Arbeit ihre Aufmerksamkeit der Korngrenzselbstdiffusion in HPT-Nickel niedriger Reinheit. Darüber hinaus wird untersucht, in welcher Form sich das Material während dieser Experimente im Bezug auf weitere Parameter wie Härte und Mikrostruktur verändert.

Die folgende Auswertung und Diskussion der Daten lässt sich grob in drei Bereiche unterteilen. Hierbei haben alle drei Teile das Ziel, Diffusionseigenschaften und verschiedene Mikrostrukturen zu verknüpfen und dadurch Erkenntnisse über diese zu vertiefen.

Zuerst folgt eine Analyse der Daten an ECAP Nickel. An diesem Material wurde in unserem Institut intensiv geforscht. Die primäre Frage ist: Vermag der „ECAP-Prozess“ dem Material Eigenschaften unabhängig von seiner Vorgeschichte zu geben? Die Vorgeschichte ist in diesem Fall insbesondere die thermische Behandlung zur Homogenisierung der Mikrostruktur im Ausgangszustand. Gängige Meinung ist in diesem Fall, dass SPD, also schwere (engl. severe) plastische Verformung, den Endzustand vollends definiert.

Eine direkte Erkenntnis meiner Arbeit ist, dass dies nicht zutrifft. Mittels mehrerer Experimente lässt sich zeigen, dass bei unterschiedlichen Ausgangszuständen und exakt gleicher Verformung unterschiedliche Endzustände vorzufinden sind. Die equi-final state Theorie, u.a. postuliert von Straumal et.al. [SKK⁺16], ist somit zumindest nicht in jedem Fall zutreffend.

Im Weiteren wird Harmonisches Nickel (engl. Harmonic Nickel) untersucht. Dieses ist ein relativ neues Material, welches eine stark heterogene Mikrostruktur besitzt. Hierbei sind grobkörnige Bereiche von feinkörnigen Bereichen wie ein Netz umgeben, was durch das sintern von kugelmahlenen Nickelgranulaten entsteht. Der Herstellungsprozess wird in Kapitel 3.1.4 detailliert beschrieben. Ziel der Experimente war es, insbesondere die Diffusionseigenschaften dieses wenig untersuchten Materials herauszufinden. Wir waren insbesondere daran interessiert herauszufinden ob in einem solchen Gefüge Nichtgleichgewichtskorngrenzen und schnelle Diffusionspfade existieren, oder entstehen können. Mithilfe der Transmissionselektronenmikroskopie wurden außerdem Versetzungen und die häufig zu findenden Zwillinge näher betrachtet.

Durch das Untersuchen gewalzten Materials im Kapitel 6 wird eine weitere Art der plastischen Verformung in dieser Arbeit besprochen. Beim Walzen geschieht die Verformung stark gerichtet, was die Beschreibung erleichtert. Zusätzlich ist das Walzen einer der industriell relevantesten Verformungswege für metallische Werkstoffe. Die Rolle von Defekten in der ultraschnellen Diffusion wird hier aus mehreren Blickwinkeln betrachtet.

Vor der Verfassung dieser Arbeit standen drei wichtige Fragen im Raum, deren Beantwortung durch die Auseinandersetzung mit diesen drei Werkstoffen unterschiedlicher Entstehungsgeschichte erfolgen soll. Die erste Frage zielt auf die Notwendigkeit ab, den Ausgangszustand vor der starken plastischen Verformung, hier insbesondere ECAP, genau zu kennen und zu definieren. Wenn Nichtgleichgewichtskorngrenzen beim ECAP entstehen können, spielt die Vorgeschichte dann eine Rolle ob sie entstehen und wie stabil sie sind? Führt die Verformung einer bimodalen Mikrostruktur, wie sie beim Harmonic Nickel auftritt, zur Bildung von Nichtgleichgewichtskorngrenzen und kön-

nen diese in einer solchen Mikrostruktur genauer lokalisiert und beschrieben werden? Zuletzt soll die Frage geklärt werden, ob Nichtgleichgewichtskorngrenzen schon durch „einfaches“ Walzen erzeugt werden können. Bei welchem Verformungsgrad oder unter welchen Randbedingung ist die Defektdichte hoch genug um solche Korngrenzen zu erzeugen? Ein erklärtes Ziel ist es somit die Natur der Entstehung von Nichtgleichgewichtskorngrenzen genauer zu beschreiben.

2. Theorie

In diesem Kapitel wird der theoretische Hintergrund der für diese Arbeit relevanten Techniken vorgestellt. Dabei liegt der Fokus zuerst auf den verschiedenen Materialien und deren Herstellung. In diesem Zusammenhang sind insbesondere die Prozesse während der stark plastischen Verformung (SPD für „severe plastic deformation“) von Interesse. Insbesondere steht die Rolle von Defekten im Mittelpunkt, sodass Kapitel 2.2 diese genauer beschreibt. Als zentrale Analysemethode wird die Tracerdiffusion, und speziell die Korngrenzdifffusion, im Detail eingeführt.

2.1. Plastische Verformung

Das plastische Verformen von Metallen ist seit langer Zeit Fokus der Forschung, und noch wesentlich länger, im Prinzip seit dem Ende des Neolithikums (≈ 4000 v. Chr.), ein essentieller Bestandteil der menschlichen Kultur. Erst das gezielte Bearbeiten von Metallen ermöglicht es, diese mit verschiedenen Eigenschaften ausgestattet in so vielen Bereichen einzusetzen. Neben dem Verformen ist das Legieren ein wichtiger Aspekt bei der Herstellung metallischer Werkstoffe. Beim plastischen Verformen wird Metall mittels Kraft in eine neue Form gezwungen. Neben einer makroskopischen Formänderung bedeutet dies selbstverständlich auch eine Änderung der Mikrostruktur. Im vollends relaxierten Zustand (anzunähern durch langsames Aufheizen und Abkühlen) haben Metalle eine charakteristische Korngröße. Die Mikrostruktur eines Materials ist schlussendlich die Konsequenz des Bestrebens, den energetisch günstigsten Zustand zu erreichen. Nickel der Reinheit 2N6, wie es in dieser und einigen vorherigen Arbeiten benutzt wurde, hat in diesem Zustand eine mittlere Korngröße von $\approx 50\mu\text{m}$ [Reg09]. Der primäre Effekt der plastischen Verformung ist die Kornverfeinerung. Dieser Effekt bedingt im hohen Maße die Änderung der Materialeigenschaften. Als besonders wünschenswert gilt dabei die Kombination aus großer Härte beziehungsweise Zugfestigkeit bei erhaltener hoher Duktilität, was im klassischen Verständnis zuerst ein Widerspruch scheint. Selbstverständlich sind je nach geplanter Anwendung auch andere Kombinationen von Eigenschaften wünschenswert. Durch eine Kombination aus Wär-

mebehandlung, Abschrecken und plastischer Deformation lassen sich an Reinmetallen und Legierungen viele Wünsche erfüllen. Aufgrund der zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten ist ein detailliertes Verständnis der Prozesse auf makro- wie mikroskopischer Ebene unabdingbar.

Defekte spielen während der Verformung eine große Rolle, da sie zur plastischen Verformung benötigt werden und als deren Produkt im Material verbleiben. Sie beeinflussen die Eigenschaften des prozessierten Materials, in großem Maße, aber nicht ausschließlich, im Hinblick auf die Diffusionseigenschaften. Die Rolle von Defekten wird in Kapitel 2.2 genauer beschrieben.

Plastische Verformung bedeutet die irreversible Formänderung eines Materials unter Krafteinwirkung. Die plastische Verformung lässt sich abgrenzen von der elastischen (reversiblen) Verformung und dem Verhalten von besonders spröden Materialien. Diese versagen (brechen oder reißen) bereits bei leichter Überschreitung der Elastizitätsgrenze. Das Verhalten von Materialien unter Krafteinwirkung ist nicht nur abhängig von dem Material selbst, sondern insbesondere von der Temperatur. Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass kältere Materialien spröder sind, wärmere dagegen duktiler und damit leichter zu verformen. Ein fester Körper verhält sich mehr oder weniger starr, bis die Krafteinwirkung steigt und die Fließgrenze σ_F erreicht wird. Um diesen Prozess genauer beschreiben zu können, braucht man nicht nur Kenntnisse von der Kristallstruktur, sondern auch von ihren Fehlern. Ohne Leerstellen, Versetzungen und Korngrenzen ist das reale Verhalten von Materialien nicht zu erklären. Dazu in den folgenden Abschnitten mehr.

Stellt man sich zur plastischen Verformung einen idealen Einkristall im Zugversuch vor ist die erste Frage: Wie ist der Kristall zur Zugspannung orientiert? Denn die Zugfestigkeit ist eine anisotrope Eigenschaft. Der Grund dafür ist nachzuvollziehen, wenn einem klar wird, dass die plastische Verformung nicht die Kristallstruktur verändern kann. Die stabilen Atombindungen aufzubrechen ist nicht ohne weiteres möglich. Vielmehr orientieren sich die Kristallebenen so zur Zugrichtung, dass ein Abgleiten der Kristallebenen über die dichtest gepackten Ebenen ermöglicht wird. Die Gleitebenen eines Systems sind also abhängig davon, welches die dichtest gepackten Ebenen sind. Im Fall von kubisch flächenzentrierten Einheitszellen sind dies die $\{111\}$ -Ebenen. Damit sind die $\langle 110 \rangle$ -Richtungen die Gleitrichtungen. Makroskopisch führt das zu einem Abgleiten an mehreren Stellen, bis das Material schließlich reißt. In der Realität haben viele weitere Faktoren Einfluss auf den Mechanismus der plastischen Verformung. Insbesondere bei polykristallinen Materialien, wie in dieser Arbeit vorliegend, spielen eine Menge an Defekten, die anschließend erklärt werden, eine große Rolle.

Das primäre Ziel in der Herstellung stark plastisch verformter Materialien ist das Reduzieren der durchschnittlichen Korngröße, die Kornverfeinerung. Der Mechanismus der Kornfeinung ist nicht exklusiv oder neu für die **stark** plastische Verformung. Die Kornfeinung ist ein in der „konventionellen“ plastischen Verformung bekannter und genutzter Prozess. Die stark plastische Verformung hat zum Ziel, diese Kornfeinung bis zur Sättigung zu treiben und gleichzeitig weitere Materialeigenschaften zu erschließen. Dazu gehört das Beibehalten der Duktilität unverformter Metalle bei gleichzeitig gesteigerter Härte. Valiev et. al. [Val04] haben 2004 publiziert, dass Materialien den Kompromiss zwischen Duktilität und Härte mittels SPD-Prozessierung umgehen können. Dafür wird ihre nanokristalline Mikrostruktur verantwortlich gemacht. Dies lässt sich jedoch nicht ausschließlich auf die Korngröße und Hall Petch 2.9 zurückführen, sondern auf einen speziell durch SPD herbeigeführten Zustand der Mikrostruktur. Diese Theorie wurde in unserem Institut in Arbeiten von Wegner und Ribbe ([Weg15], [Rib12]) diskutiert. Dass stark plastische Verformung die Mikrostruktur in einen „speziellen“ Zustand überführt wird insbesondere klar wenn man die Korngrenzen und ihre Diffusionseigenschaften [Reg09] [RBSD09] [FDR⁺11] [DRW10] [DRR⁺11] [PKM⁺15] näher betrachtet. In Kapitel 3 Methoden werden die Probenherstellung sowie die in dieser Arbeit angewandten Messmethoden vorgestellt und beschrieben.

2.2. Kristalle und ihre Defekte

Perfekte Kristalle sind in der Natur nicht zu finden, und selbst im Labor lassen sich nur bestimmte Eigenschaften optimieren. Was perfekt bedeutet, ist also sicherlich kontextabhängig und immer relativ zu sehen. Der Kristall besitzt per Definition eine Translationssymmetrie, die Kristallstruktur, von der wir sieben Ausprägungen kennen. Die häufigste Struktur von Kristallen ist die kubische, welche sich in kubisch flächenzentriert (kurz kfz oder fcc für „face centered cubic“) und kubisch raumzentriert (kurz krz oder bcc für „body centered cubic“) unterteilen lässt. Kristalle besitzen eine Fernordnung, sind also über große Strecken regelmäßig und homogen. Die Ordnung der Einheitszelle macht Kristalle aber auch für viele Eigenschaften anisotrop. Nickel, das in dieser Arbeit am häufigsten besprochene Metall, besitzt eine fcc-Struktur.

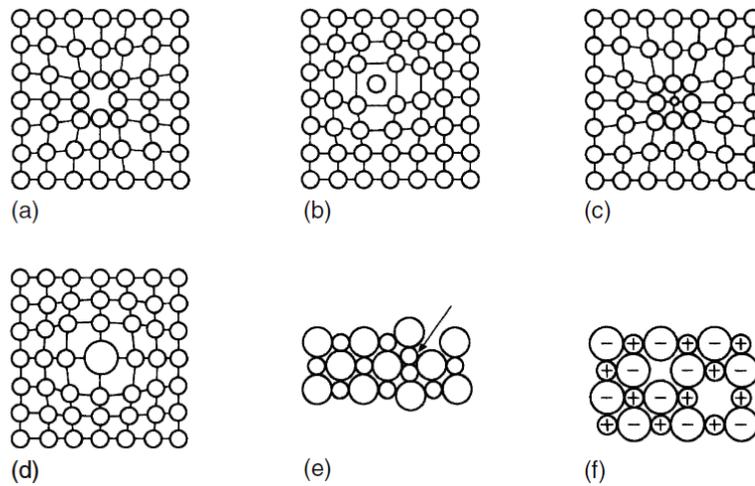


Abbildung 2.1.: (a) Leerstellen, (b) Zwischengitteratome, (c) kleinere und (d) größere Substitutionsatome, (e) Frenkel-Defekt, (f) Schottky-Defekt. [Got07]

2.2.1. Defekte nach Dimensionen

0-Dimensionale

Abbildung 2.1 zeigt alle 0-dimensionalen Gitterdefekte, auch Punktdefekte genannt. Von den Punktdefekten ist für diese Arbeit insbesondere die Leerstelle (a) und mit Abstrichen das Zwischengitteratom (b) interessant. Da wir von einem nahezu reinen Material (siehe dazu Kapitel 3.1) ausgehen sind Verunreinigungen zu vernachlässigen. Somit fallen Substitutionsatome und die Spezialfälle Frenkel- und Schottky-Defekte für diese Arbeit weg. Beim Frenkel-Defekt, auch Frenkel Paar genannt, wandert ein Atom von seinem Gitterplatz in den Zwischenraum, sodass mit Leerstelle und Zwischengitteratom zwei Defekte entstehen. Da diese Konfiguration eine höhere Energie bedeutet, findet sie sich besonders in Strukturen mit großen Leerstellen wie Oktaederlücken. Schottky-Defekte beschreiben Anionen-Kationen Leerstellenpaare in Ionengittern.

Leerstellen besitzen erhebliche Relevanz für die Diffusion (siehe Kapitel 2.3) und diese erschließt sich schon aus ihrer Unvermeidbarkeit.

Leerstellen kommen im thermischen Gleichgewicht in jedem Kristall in erheblichem Maße vor. Man kann die Leerstellenkonzentration $n/N \equiv c_L^a$ (n Defekte bei N Atomen) aus dem ersten

$$\delta Q = dU + pdV \quad (2.1)$$

und zweiten

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (2.2)$$

Hauptsatz der Thermodynamik herleiten.

Mit der Konfigurationsenthalpie S_k , welche nach Boltzmann aus der Anzahl ω_n der möglichen Anordnung von n Leerstellen bestimmt wird:

$$\Delta S_k = k \ln \omega_n \quad (2.3)$$

wobei die Boltzmann-Konstante $k = 8,617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ ist, lässt sich, nach weiteren Zwischenschritten, die Arrhenius-Beziehung herleiten:

$$c_L^a = \exp\left(\frac{S_v^L}{k}\right) \exp\left(-\frac{H_B^L}{kT}\right) \quad (2.4)$$

Darin ist S_v^L die Änderung der Schwingungsentropie pro Leerstelle und H_B^L die Bildungsenthalpie einer Leerstelle. Leerstellen sind also in jedem Metall und für jede Temperatur enthalten. Nahe dem absoluten Nullpunkt müssten Leerstellen verschwinden ($c_L^a \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$), sind aber wegen der eingeschränkten Beweglichkeit der Atome nach wie vor vorhanden. Die Bildungsenergie von Zwischengitteratomen ist wesentlich höher, sodass diese im thermischen Gleichgewicht nicht auftreten. Simmons und Balluffi haben dies in einem klassischen Experiment über die Längenänderung eines Goldbarren nachweisen können.

Der experimentelle Nachweis von Leerstellen und Punktdefekten im Allgemeinen geschieht am häufigsten mittels Widerstandsmessungen. Da Punktdefekte das Gitter stören, beeinflussen sie direkt die Leitfähigkeit. Eine so zu messende Widerstandserhöhung erlaubt jedoch nicht das Differenzieren zwischen den verschiedenen Arten von Punktdefekten.

Die relativ genaue Bestimmung der reinen Leerstellenkonzentration funktioniert über Positronenannihilation. Treffen Positronen auf Elektronen, heben sie sich, wie bei Antiteilchen üblich, gegenseitig auf und zerfallen in zwei Photonen. Leerstellen verlängern die Lebensdauer von Positronen, da diese direkt von der Elektronendichte abhängt.

1-Dimensionale

Die einzigen Liniendefekte, oder Defekte mit eindimensionaler Ausdehnung, sind Versetzungen. Versetzungen haben eine immense Bedeutung für das plastische Verhalten von Metallen. Ohne das Versetzungsmodell wäre die Verformung von Metall im theo-

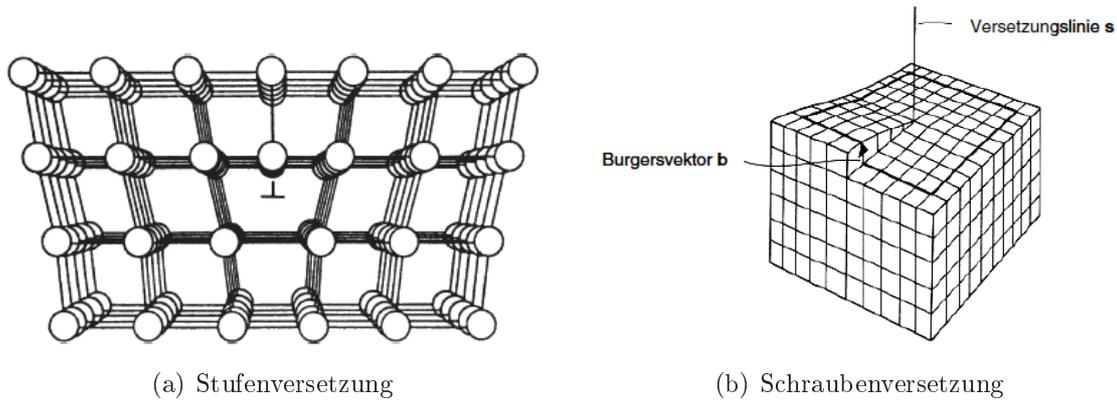


Abbildung 2.2.: Versetzungstypen in Kristallgittern

retischen Fall schwerer als in der Realität. Versetzungen werden mittels des Linienelements und Burgers-Vektors beschrieben und haben zwei verschiedene Ausprägungen, die Stufen- und die Schraubversetzung. Sie unterscheiden sich durch die Orientierungsbeziehung von Burgersvektor und Versetzungslinie zueinander. Bei Stufenversetzungen stehen sie senkrecht zueinander und bei Schraubversetzungen parallel.

Das Linienelement liegt tangential zur Versetzungslinie, im Falle einer nicht-geraden Versetzungslinie ist das Linienelement also variabel. Den Burgersvektor erhält man aus dem Burgers-Umlauf um den Versetzungskern. Er ist der Verbindungsvektor aus einem Umlauf um ein ungestörtes Gitter und um ein Gitter mit Versetzung. Seine Dimension ist somit ähnlich dem Kristallparameter. Ein Burgersvektor lässt sich in seinen Stufen- (\vec{b}_s) und Schraubenanteil (\vec{b}_e) zerlegen: mathematisch beschrieben gilt für die Beziehungen von Burgersvektor \vec{b} und Linienelement \vec{s} :

$$\vec{b}_s = \vec{s} \cdot (\vec{b} \cdot \vec{s}) = (|\vec{b}| \cdot \cos\varphi) \cdot \vec{s} \quad (2.5)$$

$$\vec{b}_e = \vec{s} \times (\vec{b} \times \vec{s}) = (|\vec{b}| \cdot \sin\varphi) \cdot \vec{n} \quad (2.6)$$

Hier ist \vec{n} der Normalvektor der Versetzungslinie.

Aus der Definition der Versetzungslinien geht hervor, dass diese nicht im Kristall enden können. Sie können als geschlossene Ringe vorliegen oder an anderen Defekten enden. Bei der plastischen Verformung entstehen insbesondere Versetzungsringe. Solche Ringe bestehen, je nach Form, aus einer Kombination von Stufen- und Schraubversetzungen bzw. nur Stufenversetzungen wie im Fall der Frankschen oder prismatischen Versetzungsringe. Dies sind eingeschobene oder entfernte ringförmige Kristallebenen. In diesem Spezialfall steht der Burgersvektor normal zur Ringebene. Die Rolle von Ver-

setzungen bei der plastischen Verformung wurde hier kurz schon angerissen, soll aber noch detaillierter ausgeführt werden.

Die Beweglichkeit von Versetzungen ermöglicht die plastische Verformung, und dies geschieht entlang von Gleitebenen mit dem Normalvektor \vec{m} :

$$\vec{m} = \vec{s} \times \vec{b} \quad (2.7)$$

Schraubenversetzungen, bei denen Linienelement und Burgersvektor parallel sind, haben somit keine definierte Gleitebene und können diese mittels Quergleiten wechseln. Damit Stufenversetzungen die nach 2.7 definierte Gleitebene verlassen können, müssen sie Leerstellen aus dem Volumen anlagern. Ein umgekehrter Mechanismus zur Leerstellenerzeugung ist ebenso möglich. Die Erzeugung und Vernichtung von Leerstellen führt zu einer Volumenänderung des Kristalls.

Makroskopisch betrachtet man die Versetzungsdichte $\rho = \frac{\text{„Länge der Versetzungslinien“}}{\text{„Volumenelement“}}; \left[\frac{m}{m^3} \right]$. Die einfachste Methode ist das Zählen der Durchstoßpunkte der Versetzungen durch die Kristalloberfläche (dann ergibt sich die Dichte aus dem mittleren Abstand d : $\rho = 1/d^2$). Versetzungen können mittels Ätzen im Lichtmikroskop sichtbar gemacht werden oder aber im Elektronenmikroskop genauer untersucht werden 2.3. Diese Methode ist allerdings mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. In vollständig erhaltenen Kristallen sollten keine Versetzungen enthalten sein, da diese Bildungsenergien ähnlich denen von Zwischengitteratomen besitzen. In sorgfältig hergestellten Kristallen existieren jedoch Versetzungen bei einer Dichte von $\approx 10^{10} m^{-2}$. Versetzungen entstehen in Einkristallen schon bei kleinsten Spannungen und spielen eine Rolle in der Kristallnukleation. Bereits existierende Versetzungen sind in einem metastabilen Zustand und verschwinden nicht automatisch. Versetzungen bilden außerdem Kleinwinkelkorngrenzen, welche im nachfolgenden Abschnitt „2-Dimensionale“ beschrieben werden.

Versetzungen entstehen in Versetzungsquellen und die bekannteste ist die Frank-Read-Quelle (2.4). Die Frank-Read-Quelle besteht aus einem beweglichen Versetzungsstück. Bei herrschender Schubspannung τ krümmt sich dieses mit Krümmungsradius R :

$$R = \frac{Gb}{2\tau} \quad (2.8)$$

Dieser Krümmungsradius ist klein bei großer Schubspannung, und wenn l_0 die Länge des Versetzungselements ist, ist die Spannung für $R = \frac{l_0}{2}$ am größten. Ab dieser Schubspannung $\tau_0 = \frac{Gb}{l_0}$ vergrößert sich der Halbkreis um die Versetzung selbständig und bildet einen Versetzungsring um die Versetzungslinie. Dieser Prozess wiederholt sich und erzeugt konzentrische Versetzungsringe. Die Spannung der so entstandenen Ringe wirkt der Entstehung weiterer Ringe entgegen, wodurch eine Sättigung erreicht werden

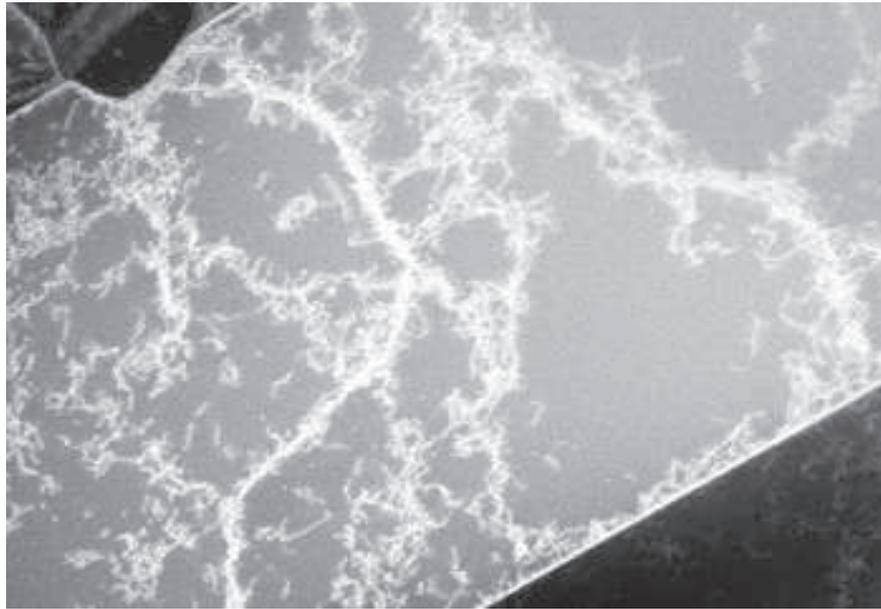


Abbildung 2.3.: Versetzungswälder in Nickel, STEM-Aufnahme

kann.

An dieser Stelle sei das Phänomen der Verformungsverfestigung erwähnt. Anhand von Einkristallen lässt sich dies in drei Bereiche gliedern:

1. Zuerst gibt es bei geringer Verfestigung den „Easy-Glide“. Versetzungen sind in ihrer Bewegung nicht durch Hindernisse wie andere Versetzungen eingeschränkt. Sogar das Gleiten bis zur Oberfläche ist möglich. Bleiben schließlich immer mehr Versetzungen stecken, ist das Ende des ersten Bereichs erreicht.
2. Versetzungen in Sekundärsystemen reagieren mit den Primärversetzungen und werden in sogenannten Lomer-Cotrell-Locks gänzlich immobil. Daran stauen sich weitere Versetzungen auf. Neue bewegliche Versetzungen müssen erzeugt werden. Die Zunahme der Festigkeit geht mit einer starken Zunahme der Versetzungsdichte einher. Wie diese Versetzungen entstehen, wurde gerade anhand von Frank-Read-Quellen beispielhaft erläutert.
3. Im dritten Bereich nimmt die Festigkeit weiter zu. Da Schraubenversetzungen Hindernissen durch Quergleiten (wechseln in andere Gleitebenen) ausweichen, wird der Verfestigungskoeffizient $\frac{d\sigma}{d\epsilon}$ jedoch kleiner. In Nickel (fcc-Struktur) ist das Gleiten auf $\{111\} \langle 110 \rangle$ -Gleitsysteme beschränkt. Dieser in Bereich drei stattfindende Prozess wird dynamische Erholung genannt.

In Polykristallen kommt zu den bisher bekannten Defekten die Korngrenze als weiteres Hindernis hinzu. Zur Verformung einer polykristallinen Probe müssen viele Kristalle

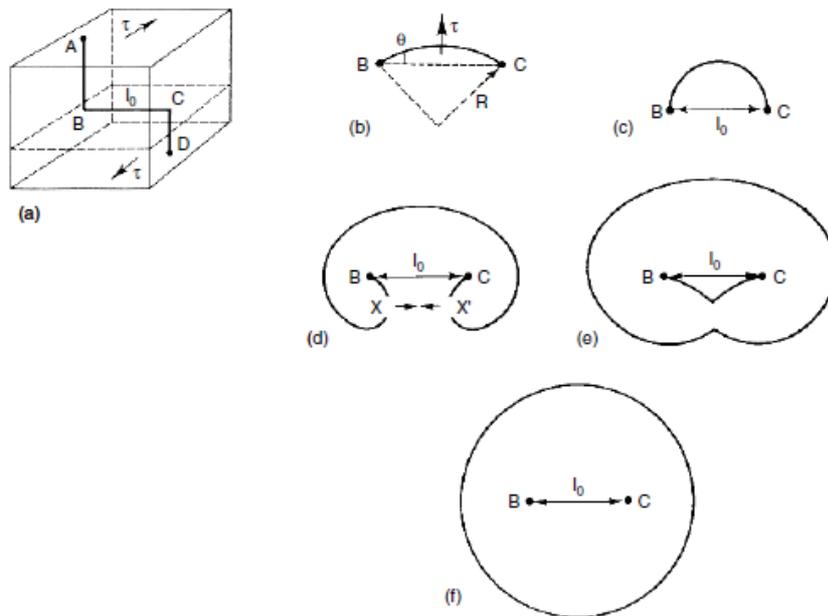


Abbildung 2.4.: Mechanismus einer Frank-Read-Quelle. (a) Freies Versetzungsstück (b) Versetzung unter Spannung (c) Maximale Spannung (d-f) Versetzungsring entsteht. [Got07]

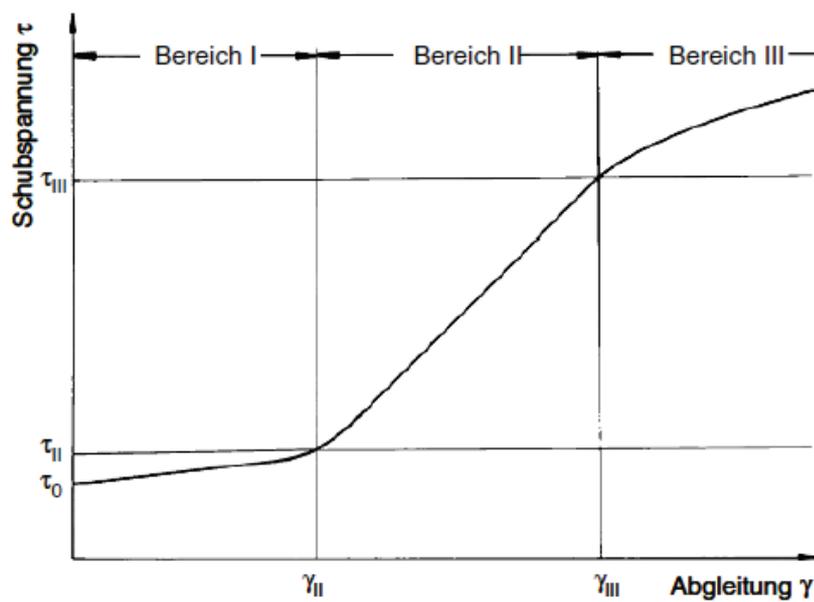


Abbildung 2.5.: Schematische Verfestigungskurve für fcc-Einkristalle. [Got07]

in unterschiedlichsten Orientierungen gleichzeitig verformt werden. Ein Korn steht an der Korngrenze jedoch in einer festen Verbindung mit jedem seiner Nachbarkörner, die seine Verformung so einschränken. Diese Wechselwirkung der Körner aufeinander hat signifikante Konsequenzen für die mechanischen Eigenschaften eines Polykristalls. Bei anliegender Spannung können günstig orientierte Körner leichter verformt werden als ungünstig orientierte. Wie günstig ein Korn orientiert ist, wird durch den Schmid-Faktor beschrieben, welcher hier nicht genauer dargestellt wird. Bevor eine plastische Verformung eintritt, wird die Verformung der günstig orientierten Körner jedoch elastisch unterdrückt, bis die kritische Schubspannung auch in den Nachbarkörnern erreicht wird. Dies führt zu den üblicherweise höheren Streckgrenzen von polykristallinen Werkstoffen. Hieraus wird außerdem ersichtlich, dass eine geordnete Orientierungsbeziehung zwischen Körnern, eine Textur, die mechanischen Eigenschaften eines Polykristalls entscheidend mit beeinflussen kann.

Bei einer außen anliegenden Zugspannung verformen sich Körner mit relativ zur Zugachse günstig orientierten Gleitsystemen, also einem hohen Schmid-Faktor eher als welche mit einem niedrigen Schmid-Faktor. Bei diesen wird die kritische Zugspannung also erst später erreicht, wodurch diese Körner erst später eine plastische Verformung erfahren. Die Körner mit hohem Schmid-Faktor können sich durch die Einschränkung der umgebenden Körner nicht verformen. Die plastische Verformung wird elastisch unterdrückt, wodurch sich hohe innere Spannungen aufbauen, welche schlussendlich zu einem Erreichen der kritischen Zugspannung in den Nachbarkörnern führt.

Versetzungen, die, durch die Verformung aktiviert, auf eine unüberwindbare Korngrenze treffen, stauen sich nach kurzer Zeit an selbiger auf. Die Unüberwindbarkeit ergibt sich aus der Gleitbedingung 2.7. Das Aufstauen von Versetzungen erzeugt eine der Schubspannung entgegenwirkende Rückspannung. Die Aufstaulänge kann maximal den halben Korndurchmesser $d_K/2$ betragen. Diese Bedingung führt zur Hall Petch Beziehung:

$$R_e = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{d_K}} \quad (2.9)$$

mit der Streckgrenze R_e , der Startspannung für Versetzungsbewegung σ_0 und dem Korngrenzwiderstand K . Diese Beziehung zeigt den Zusammenhang von Festigkeitszunahme und Kornverfeinerung.

Würden sich benachbarte Körner gänzlich unabhängig voneinander verformen, würden sie den Kontakt an den Korngrenzen nicht aufrechterhalten können. Deswegen müssen weiter Gleitsysteme für die Koordination der Verformung bemüht werden. Die Tatsache, dass dies möglich ist, führt zur Duktilität metallischer Werkstoffe. Die mit

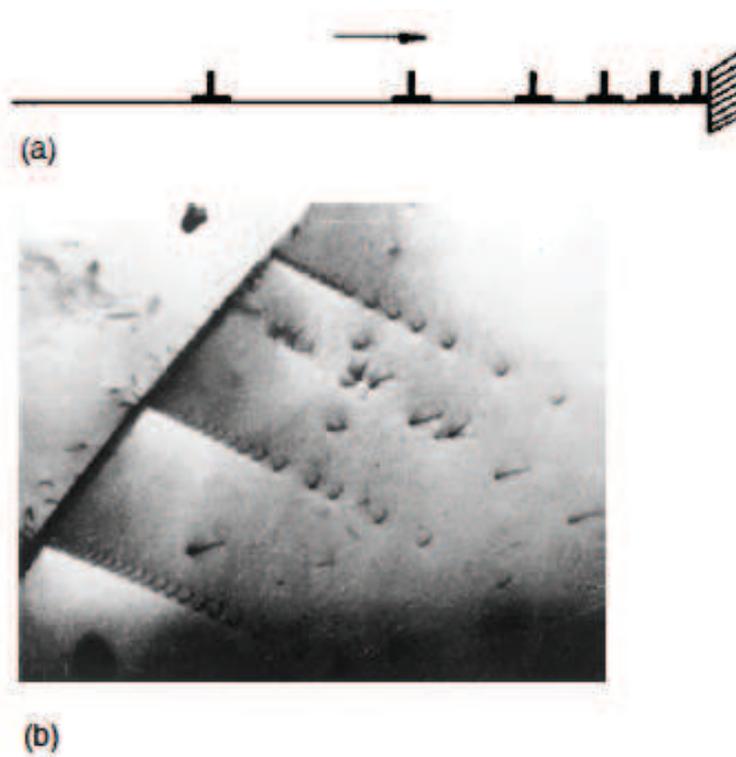


Abbildung 2.6.: Versetzungstau (a)schematisch und (b) in Stahl via TEM [Got07]

der Verformung verbundene Orientierungsänderung der Kristalle ist ein Grund für die häufig nach der Verformung sichtbare Textur in der Mikrostruktur.

2-Dimensionale

Der für die Diffusion relevanteste 2-dimensionale Kristallbaufehler ist die Korngrenze. Sie besteht neben der Zwillingsgrenze, dem Stapelfehler und der Antiphasengrenze. Die Korngrenze ist der Bereich zwischen zwei Körnern und somit nur in Polykristallen vorhanden. Die mathematische Beschreibung von Korngrenzen ist im Makroskopischen und Dreidimensionalen sehr kompliziert. Einige Modelle helfen jedoch sie zu verstehen. Nimmt man ein zweidimensionales Modell einer Korngrenze, braucht es vier Parameter diese zu beschreiben. Zuerst braucht man die Orientierungsbeziehung (der Winkel ϕ zwischen den Kristallen) der beiden Körner zueinander (siehe 2.7). Der Winkel ψ beschreibt die Lage der Korngrenze relativ zu den Körnern. Im Vektor $t = [t_1, t_2, t_3]$ ist die Translation der beiden Körner im Raum hinterlegt (t_3 in zwei Dimensionen nicht benötigt). Der dreidimensionale Fall benötigt acht Parameter zur Beschreibung (drei Winkel für die Orientierungsbeziehung, zwei für die Lage der Korngrenze und die drei Translationskoordinaten).

Betrachtet man die Orientierungsbeziehung in Rotationen, unterscheidet man in Kipp-

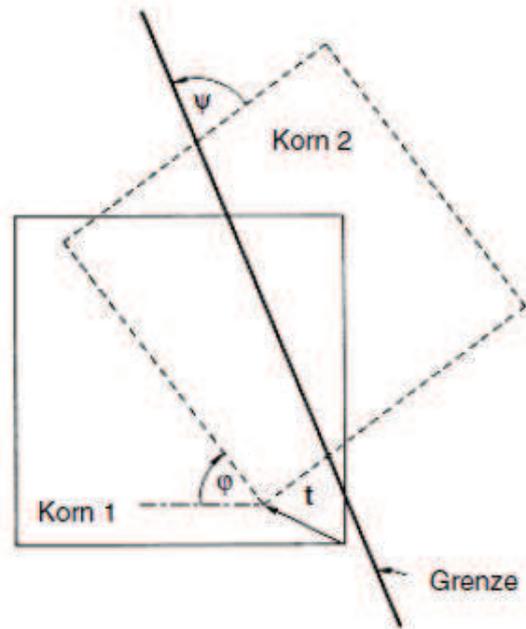


Abbildung 2.7.: Beschreibung einer Korngrenze anhand der Orientierung zweier Körner [Got07]

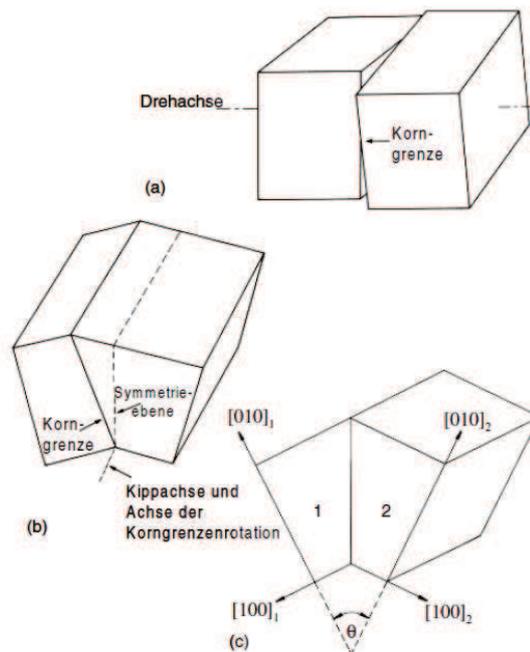


Abbildung 2.8.: Korngrenzanordnungen verschiedener Korngrenztypen. (a) Drehkorn-grenze (b) asymmetrische und (c) symmetrische Kippkorn-grenze [Got07]

und Drehkorn Grenzen. Man braucht dafür eine Drehachse und einen Drehwinkel. Befindet sich die Drehachse senkrecht zur Ebene, liegt eine Drehkorn Grenze vor (2.8 (a)). Bei Kippkorn Grenzen gibt es unendlich viele zur Drehachse parallele Ebenen (2.8 (b)).

Eine weitere Unterteilung von Korn Grenzen geschieht in Kleinwinkel- und Großwinkelkorn Grenzen. Bei Kleinwinkelkorn Grenzen ist der Winkel zwischen den Orientierungen $\theta < 15^\circ$. Kleinwinkelkorn Grenzen werden komplett aus Versetzungen aufgebaut. Symmetrische Kippkorn Grenzen sind in diesem Fall komplett aus einer Schar von Stufenversetzungen zu bauen. Bei steigendem Drehwinkel θ rücken diese Versetzungen immer enger aneinander. Für eine Kleinwinkeldrehkorn Grenze werden zwei Scharen aus Schraubenversetzungen mit zueinander senkrechten Burgersvektoren benötigt. Die Unterteilung in Klein- und Großwinkelkorn Grenzen wird bestätigt durch die Messung der Korn Grenzenergien.

Definiert man den Winkel θ über den Burgersvektor \vec{b} und den Abstand zwischen den Versetzungen \vec{h} zu: $\theta \approx \frac{b}{h}$, berechnet sich nach [RS50] die Korn Grenzenergie mit folgender Formel:

$$\gamma_s = \gamma_0 \theta (A - \ln(\theta)). \quad (2.10)$$

Darin sind $\gamma_0 = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)}$ und $A = 1 + \ln(\frac{b}{2\pi r_0})$. Außerdem ist r_0 der Radius der Versetzungskerne mit bis zu fünf Versetzungen. Bis $\theta < 15^\circ$ stimmt die gemessene Energie mit der des Versetzungsmodells überein. Für Winkel $\theta > 15^\circ$ würden sich die Versetzungen überschneiden, womit ihre Definition nicht mehr möglich wäre.

Großwinkelkorn Grenzen müssen also auf andere Art definiert werden. Auf den ersten Blick erscheint eine Großwinkelkorn Grenze jedoch als sehr regelloser Bereich. Die Minimierung der Energie jedes Systems ist einer der wichtigsten Faktoren für die Strukturbildung. Im Falle von Kristallen ist jede Ablenkung eines Atoms aus seiner angedachten Position eine Energieerhöhung. Eine Korn Grenze, in der sich die Translation des Gitters nicht aufrechterhalten lässt, bedeutet somit eine starke Energiezunahme. Eine Möglichkeit, die Energie zu minimieren, ist, die Korn Grenze so zu strukturieren, dass möglichst viele enthaltene Atome Teile beider angrenzender Gitter sein können. Die Bezeichnung für diese Atome ist Koinzidenzpunkt, und das Gitter zur Beschreibung wird Koinzidenzgitter (CSL für „coincidence site lattice“) genannt. In einem stark geordneten System hat man also ein geometrisches Problem zu lösen: Bei welcher Rotation stimmen wie viele Gitterpunkte überein? Für den Winkel $36,87^\circ$ an der $\langle 100 \rangle$ ist zum Beispiel jeder fünfte Punkt in beiden Gittern deckungsgleich. Das Koinzidenzgitter ist

definiert als:

$$\Sigma = \frac{\text{Volumen Elementarzelle des CSL}}{\text{Volumen Elementarzelle des Gitters}} \quad (2.11)$$

Für das Beispiel (siehe auch Abbildung 2.9) folgt $\Sigma = a(a\sqrt{5})^2/a^3 = 5$. Weitere Winkel sind in Tabelle 2.1 und 2.2 zusammengefasst.

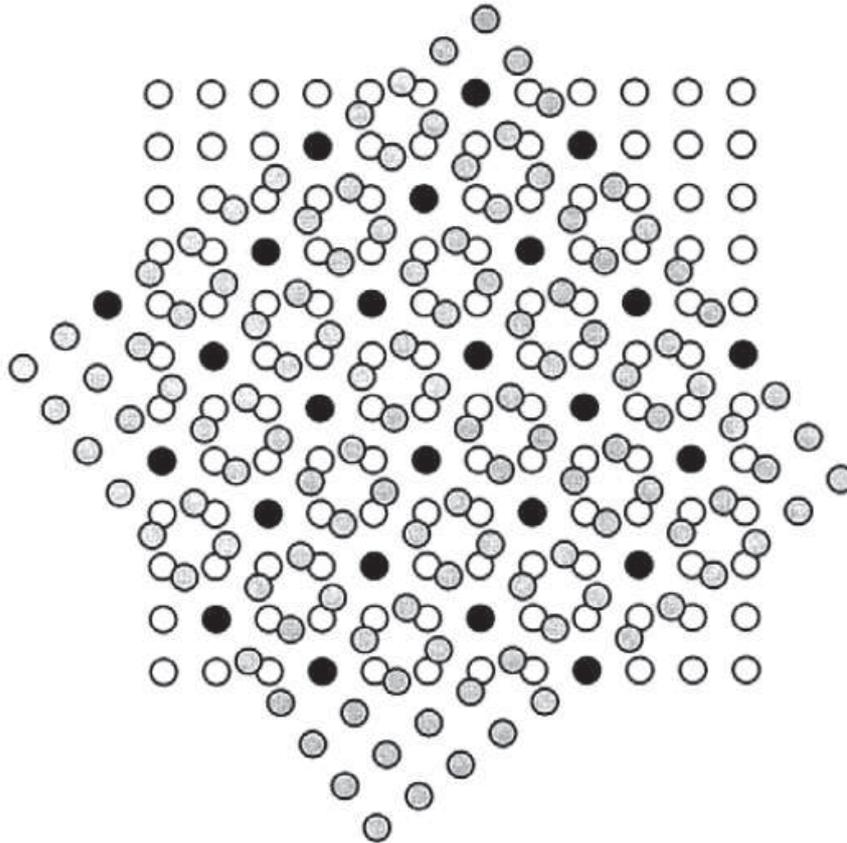


Abbildung 2.9.: Koinzidenzgitter $\Sigma 5$ aus zwei um $36,87^\circ$ um $\langle 100 \rangle$ verdrehten kubischen Gittern. [RHR04]

| $\theta [^\circ]$ | Σ |
|-------------------|----------|
| 26,53 | 19 |
| 31,59 | 27 |
| 38,94 | 9 |
| 50,48 | 11 |
| 58,99 | 33 |
| 70,53 | 3 |

| $\theta [^\circ]$ | Σ |
|-------------------|----------|
| 8,80 | 85 |
| 16,62 | 25 |
| 22,62 | 13 |
| 28,07 | 17 |
| 36,87 | 5 |
| 43,60 | 29 |

Tabelle 2.1.: Winkel und CSL bei $\langle 110 \rangle$ und...

Tabelle 2.2.: ... $\langle 100 \rangle$ Drehachse

Der Spezialfall Zwillingskorngrenzen verdient besondere Aufmerksamkeit. Der eingangs

erwähnte Stapelfehler, ein weiterer 2-dimensionaler Gitterfehler, hilft zu verstehen, was eine Zwillingskorngrenze ist und warum sie sich von anderen Korngrenzen abgrenzen lässt. In einer kubisch flächenzentrierten Struktur (fcc) sind die Kristallebenen in der Reihenfolge **ABCABC** gestapelt. Dies folgt aus der Tatsache, dass die (111)-Ebenen die am dichtesten gepackten Ebenen der fcc-Struktur sind. Ist die Reihenfolge gestört, spricht man von einem Stapelfehler. Stapelfehler verschiedener fcc-Strukturen sind in 2.3 aufgeführt. Stapelfehler entstehen bei der Zwillingsbildung und werden durch Partialversetzungen erzeugt. Genauer ist die Aufspaltungsweite von Partialversetzungen stark von der Stapelfehlerenergie abhängig. Die Aufspaltungsweite ist ein wichtiger Faktor für das Quergleiten, und da bei größeren Aufspaltungsweiten höhere Scherspannungen benötigt werden, ist ein Stapelfehler ein Faktor in der Festigkeit von Materialien. Bei einem Stapelfehler ist eine eingeschobene Ebene anders, als die Stapelfolge es vorgibt. Die vorhergehende Reihenfolge wird danach fortgesetzt. Bei einem Zwilling wechselt die Stapelfolge für alle folgenden Ebenen. Man kann einen Zwilling mit Habitusebene (111), also als eine 180°-Rotation um die Normale der Habitusebene, beschreiben.

| Material | Ag | Cu | Ni | Al |
|----------------------------|-----|-----|-----|------|
| $\gamma_{SF} [mJ/m^2]$ | 20 | 40 | 150 | 180 |
| $\gamma_{SF}/Gb [10^{-3}]$ | 3,0 | 4,3 | 9,9 | 27,4 |
| x_0/b | 15 | 11 | 5 | 1 |

Tabelle 2.3.: Stapelfehlerenergien verschiedener fcc-Metalle. [Got07]

In der Realität entstehen Zwillinge durch Scherung oder Rekristallisation. Neben der 180°-Rotation ist die Orientierung von Matrix und Zwilling auch durch leichte Scherung zu überführen. Die Konstellation $\Sigma 3$ ist energetisch sehr günstig, und im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass niedrige Σ eine höhere Ordnung bedeuten, allerdings nicht unbedingt eine niedrige Energie (siehe Abbildung 2.10).

Eine wichtige Charakteristik für Korngrenzen und ihre Energie ist das freie Volumen. Es wird von einem linearen Zusammenhang ausgegangen, wobei die Theorie nicht stark genug für das Vorhersagen von Korngrenzenergien aus dem freien Volumen ist.

Nicht-Gleichgewichtskorngrenzen Aufbauend auf dem anerkannten Modell von Korngrenzen führen verschiedene Verhaltensweisen zu der Annahme neuer Modelle. Das auffällige Verhalten mancher Korngrenzen nach stark plastischer Verformung hat zu der Entwicklung der Theorie von Nichtgleichgewichtskorngrenzen geführt. Diese besitzen eine metastabile Struktur mit viel potentieller Energie. Die Theorie wurde von

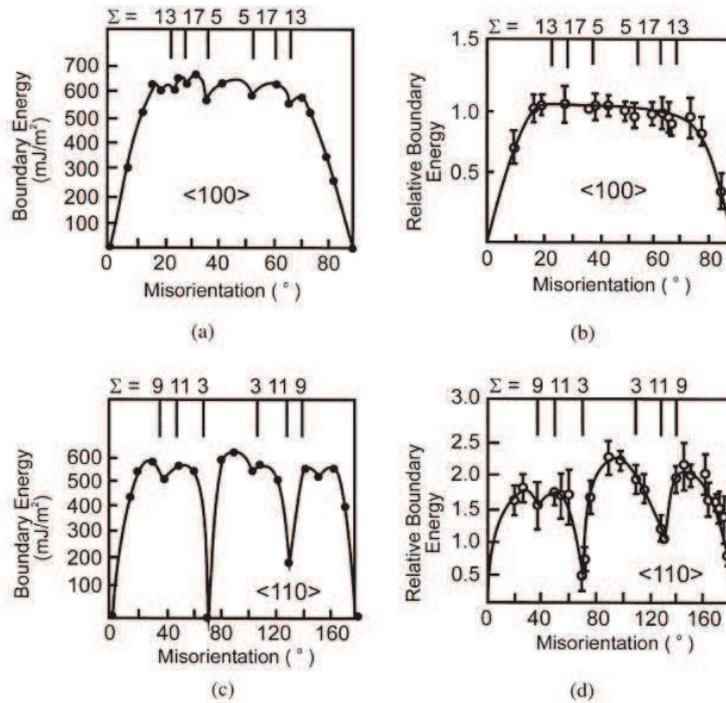


Abbildung 2.10.: Berechnete (a) und (c) und gemessene (b) und (d) Energien in symmetrischen Kippkorngrenzen in Aluminium [HG71]

Nazarov et al. [NRV93] 1993 publiziert. Der Begriff wurde geschaffen, um Korngrenzen zu unterscheiden, die Spannungsfelder hoher Reichweite erzeugen. Dabei werden insbesondere die vielen entstandenen Versetzungen und die Anreicherung der Korngrenze mit Defekten durch den SPD Prozess verantwortlich gemacht. Die Definition von „Nicht-Gleichgewichtskorngrenzen“ fußt dabei auf drei wichtigen Punkten [VIA00]; der Excess-Energie, also erhöhter Energie in den Grenzflächen; dem erhöhten freien Volumen; den langreichweitigen elastischen Spannungsfeldern.

Nazarovs Modell beschreibt die Nicht-Gleichgewichtskorngrenze in Abgrenzung zu einer regulären periodisch strukturierten Großwinkelkorngrenze $(m_0A)B$. Diese wird nach Sutton und Vitek [SV83a] [SV83b] [SV83c] in fcc Metallen aus Strukturelementen A und B gebildet:

$$h_0 = m_0 d_A + d_B \quad (2.12)$$

d_A und d_B sind die Längen der Elemente A und B und m_0 eine Zählvariable. Die Versetzungen, die während der Deformation entstehen, migrieren zur Korngrenze und verbleiben dort mit den Burgersvektoren $\vec{b}_\perp, \vec{b}_\parallel$ senkrecht oder parallel zur Korngrenze. Die Periodizität der Korngrenze wird dadurch gestört. Nazarov beschreibt drei Faktoren bei der Aufnahme der Versetzungen in die Korngrenze, siehe dazu Abbildung

2.11.

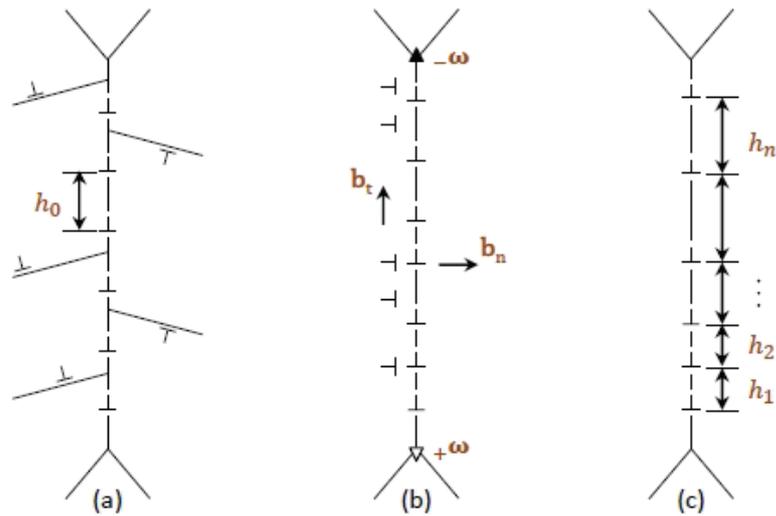


Abbildung 2.11.: [NRV93]

Bei relaxierten Korngrenzen haben die langreichweitigen Spannungsfelder sich gegenseitig aufgehoben. Werden nun durch starke plastische Verformung Defekte in die Korngrenze getrieben, wird das Spannungsfeld langreichweitig aufgespannt. Das Spannungsfeld nimmt mit $x^{-1/2}$ ab. Zufällig verteilte Versetzungen in der Matrix zerfallen in Partialversetzungen, was ermöglicht, dass diese in die Korngrenze laufen können (extrinsische Korngrenzversetzungen mit Burgers Vektor $\vec{b}_\perp, \vec{b}_\parallel$). Nur die parallelen Burgersvektoren sind hier gleitfähig und sie stoppen an Tripelpunkten. Es besteht kein Gleichgewicht zwischen parallelen und senkrechten Versetzungen, woraus folgt, dass ihr mittlerer Abstand $\langle h_{extr} \rangle$ nicht mit dem Abstand der notwendigen Korngrenzversetzungen h_0 übereinstimmt. Daraus resultiert eine neue Missorientierung, wodurch Disklinationen $\pm\omega$ an den Tripelpunkten eingespeichert werden. Zusammenfassend sind es diese drei Punkte, in denen sich Nicht-Gleichgewichtskorngrenzen und relaxierte Korngrenzen voneinander unterscheiden:

- Versetzungsstau an Tripelpunkten.
- Disklinationen an Tripelpunkten.
- nicht-gleitfähige extrinsische Korngrenzversetzungen.

Die erwähnte Excess-Energie der Nicht-Gleichgewichtskorngrenze lässt sich nach Na-

zarov et al. [NRV94] mit der Formel 2.13 berechnen:

$$\Delta\gamma_{gb} = \gamma_{gb}^{ne} - \gamma_{gb} = \frac{G \cdot b^2 \cdot \rho_0}{4\pi(1-\nu)} \cdot \ln\left(\frac{d}{b}\right) \quad (2.13)$$

In der Formel ist G das Schubmodul, b der Burgersvektor der extrinsischen Versetzungen, d der mittlere Korndurchmesser, ν die Querkontraktionszahl und ρ_0 die Korngrenzversetzungsdichte. Diese lässt sich nach Nazarov zu $\rho_0 = d \cdot \rho_V/3$ abschätzen. ρ_V ist die Versetzungsdichte im Volumen.

Da Nicht-Gleichgewichtskorngrenzen in einem Zustand erhöhter Energie sind, sind sie nicht stabil unter Temperatur- und Zeiteinfluss. Sie relaxieren in den Grundzustand und ändern ihre Energie dabei nach Formel 2.14:

$$\Delta\gamma_{gb}(t) = \gamma_{gb}^0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.14)$$

Die Relaxationszeit τ wird dabei wie folgt bestimmt [Naz00]:

$$\tau = \frac{d^3 \cdot k_B \cdot T}{A \cdot \delta \cdot D_{gb} \cdot G \cdot \Omega} \quad (2.15)$$

Hier ist d der mittlere Korndurchmesser, k_B die Boltzmann-Konstante, δ die Korngrenzbreite, G das Schubmodul, Ω das atomare Volumen und A ein numerischer Faktor. Die Wahl von $A = 200$ hat sich dabei bewährt [Reg13].

Das freie Volumen der Nicht-Gleichgewichtskorngrenze wird durch die Volumenänderung 2.16 beschrieben:

$$\frac{\Delta V}{V} = \xi \approx \frac{2,12b^2 \cdot \rho_0 \cdot \Gamma}{d} \cdot \ln\left(\frac{d}{b}\right) \quad (2.16)$$

Γ beschreibt als dimensionsloser Parameter die Versetzungstypen und das Material. Für Stufenversetzungen in Nickel gilt $\Gamma = 0,2$ [NRV93]. In Kombination mit Formel 2.13 ergibt sich:

$$\xi \approx \frac{0,42 \cdot b \cdot 4\pi(1-\nu)}{d \cdot G} \cdot \Delta\gamma_{gb} \quad (2.17)$$

3-Dimensionale

Zu den 3-dimensionalen Defekten zählen insbesondere die Poren, aber auch Einschlüsse und Ausscheidungen. Da die letzteren beiden in Reinmetallen keine Rolle spielen, wird an dieser Stelle nicht weiter auf sie eingegangen. Poren sind gerade in der Diffusion in Metallen von großer Relevanz. Ihre Präsenz erschwert das Messen von Diffusionskoeffizienten bis zur Unmöglichkeit, da sie innere Oberflächen zur Verfügung

stellen. Da Oberflächendiffusion wesentlich schneller vonstattengeht, wird der Einfluss von Korngrenz- und Volumendiffusion überdeckt.

2.3. Diffusion und Korngrenzenergie

2.3.1. Grundlagen der Diffusion

Diffusion bedeutet, dass Materietransport auftritt, um Konzentrationsunterschiede sich unterscheidender Atomsorten auszugleichen. Auch in Systemen mit nur einer Atomsorte tritt Diffusion auf und wird in diesem Fall Selbstdiffusion genannt. Mittels der Fick'schen Diffusionsgesetze [Fic55] ist eine mathematische Beschreibung dieser Vorgänge möglich. Das erste Fick'sche Gesetz lautet:

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -\vec{D}(\vec{r}, c) \cdot \vec{\nabla} c(\vec{r}, t). \quad (2.18)$$

\vec{j} bezeichnet die Diffusionsstromdichte, D ist der Diffusionskoeffizient und c die Konzentration am Ort \vec{r} zur Zeit t . Die Kontinuitätsgleichung drückt aus, dass eine Änderung der Teilchenkonzentration immer mit der Zu- oder Abwanderung von Teilchen zusammenhängt:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) + \frac{\partial}{\partial t} c(\vec{r}, t) = 0. \quad (2.19)$$

Das zweite Fick'sche Gesetz lässt sich durch Multiplizieren des Nabla-Operators $\vec{\nabla}$ mit Gleichung 2.1 und anschließender Kombination mit Gleichung 2.2 erhalten:

$$\frac{\partial}{\partial t} c(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \cdot (D \cdot \vec{\nabla} c(\vec{r}, t)). \quad (2.20)$$

In isotropen Medien lässt sich diese vereinfachen zu:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (2.21)$$

Die Diffusionskonstante ist in diesem Fall orts- und zeitunabhängig. Zwei analytische Lösungsansätze sind möglich und werden im Folgenden beschrieben. Die nötigen Randbedingungen sind übertragbar auf die durchgeführten Experimente.

Dünnschichtlösung

Die Anfangsbedingung in diesem Lösungsansatz, eine dünne Tracerschicht, führt zu folgendem Ansatz:

$$c(x, t = 0) = M \cdot \delta(x). \quad (2.22)$$

M ist die Mengenkonzentration des Tracers auf der Oberfläche. Die Randbedingungen ergeben sich aus der Tatsache, dass zu Beginn eine dünne Schicht Tracer auf der Oberfläche zu finden ist. Die Probe selbst hat eine unendliche Ausdehnung, so dass der Tracer diese nie vollends durchdringen kann:

$$c(x \rightarrow \infty, t) = 0, \quad (2.23)$$

und bei $t = 0$ ist der Tracer ausschließlich auf der Oberfläche zu finden:

$$c(x > 0, t = 0) = 0. \quad (2.24)$$

Als Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes ergibt sich mit diesen Randbedingungen die orts- wie zeitabhängige Funktion:

$$c(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi D_v t}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4D_v t}\right). \quad (2.25)$$

Durch Anwenden des natürlichen Logarithmus auf die Konzentration und Auftragung gegen x^2 ist bei bekannter Zeit t der Volumendiffusionskoeffizient D_v ermittelbar:

$$D_v = \frac{1}{4t} \left(-\frac{\partial \ln \bar{c}}{\partial x^2} \right)^{-1}. \quad (2.26)$$

Fehlerfunktionslösung

Geht man von einer nie versiegenden Tracerquelle aus, sind die Anfangsbedingungen folgende:

$$c(x = 0, t) = c_0, \quad (2.27)$$

$$c(x > 0, t = 0) = 0. \quad (2.28)$$

Die Lösung zur Fick'schen Gleichung ergibt sich dann zu:

$$c(x=0, t) = c_0 \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_v t}} \right) \right). \quad (2.29)$$

Dabei ist erf die Gauß'sche Fehlerfunktion:

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^z \exp(-\eta^2) d\eta, \quad (2.30)$$

mit

$$z = \frac{x}{\sqrt{2D_v t}}. \quad (2.31)$$

Die komplementäre Fehlerfunktion ist definiert als $\operatorname{erfc}(z) := 1 - \operatorname{erf}(z)$. Invertiert man diese und trägt sie gegen die Eindringtiefe x auf, lässt sich, bei bekannter Glühzeit, der Diffusionskoeffizient aus der Steigung ermitteln:

$$\operatorname{erfc}^{-1} \left(\frac{c(x, t)}{c_0} \right) = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}. \quad (2.32)$$

Korngrenzdifffusion nach Fisher

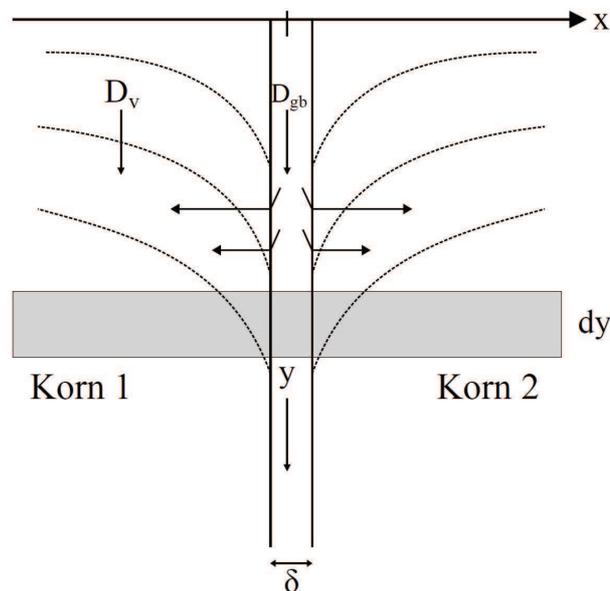


Abbildung 2.12.: Schematische Darstellung der Korngrenzdifffusion nach Fisher [Fis51]

In Fishers Modell [Fis51] zur Korngrenzdifffusion beschreibt er die Diffusion in einer senkrecht zur Oberfläche orientierten Korngrenze der Breite δ . In der Korngrenze wird

die Diffusivität mit D_{gb} beschrieben, in den beiden angrenzenden Körnern mit D_v . Beide Umgebungen sind isotrop, und es gelten die Fick'schen Gleichungen. Für beide Diffusionskoeffizienten gilt: sie sind isotrop sowie orts-, zeit- und konzentrationsunabhängig. Die Diffusionsgeschwindigkeit in der Korngrenze ist stark erhöht gegenüber der im Volumen: $D_{gb} \gg D_v$.

Die Diffusion ins Volumen kommt über zwei Wege zustande, wobei der erste die Diffusion in y-Richtung durch das Volumen selbst ist. Der zweite Weg, und der in tieferen Ebenen dominantere, ist die Diffusion aus der Korngrenze in das Volumen und damit in x-Richtung. Beim Übergang der Korngrenze zum Korn gilt die Stetigkeitsbedingung $c(|x| = \frac{\delta}{2})_{gb} = c_v$.

Im Korn wie in der Korngrenze gelten die Fick'schen Gesetze:

$$\frac{\partial}{\partial t} c_v = D_v \cdot \nabla^2 c_v \text{ für } |x| \geq \frac{\delta}{2}, \quad (2.33)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} c_{gb} = D_{gb} \cdot \nabla^2 c_{gb} \text{ für } |x| \leq \frac{\delta}{2}. \quad (2.34)$$

Die Stetigkeitsbedingung führt zu:

$$c_{gb}(x, y, t)|_{|x|=\delta/2} = c_v(x, y, t)|_{|x|=\delta/2} \quad (2.35)$$

$$D_{gb} \left(\frac{\partial c_{gb}(x, y, t)}{\partial x} \right)_{|x|=\delta/2} = D_v \left(\frac{\partial c_v(x, y, t)}{\partial x} \right)_{|x|=\delta/2} \quad (2.36)$$

$$\frac{\partial c_v}{\partial t} = D_{gb} \frac{\partial^2 c_v}{\partial y^2} + \frac{2D_v}{\delta} \cdot \left(\frac{\partial c_v}{\partial x} \right)_{|x|=\delta/2} \quad (2.37)$$

Die Gleichung 2.37 besteht zuerst aus dem Anteil der durch die Korngrenze diffundiert und aus einem zweiten, rechtsstehenden Term, welcher die Diffusion aus der Grenze in das Korn beschreibt. Abbildung 2.12 stellt mithilfe von Isokonzentrationslinien den Mechanismus dar. Die mathematische Lösung dieses scheinbar simplen Modells ist bis hierhin nicht möglich. Erst durch Zuhilfenahme weiterer Randbedingungen ist eine exakte Lösung realisierbar.

Lösung nach Whipple für eine unendliche Tracerquelle

Im Lösungsansatz von Whipple wird von einer unendlichen Tracerquelle ausgegangen. Dies führt zu den Anfangsbedingungen:

$$\begin{aligned} c(x, y, t = 0) &= c_0 \\ c(x, y, t = 0) &= 0 \text{ für } y > 0 \\ c(x, y, t) &= 0 \text{ für } y \rightarrow \infty \end{aligned} \quad (2.38)$$

In einer dünnen Schicht ist der vorhandene Tracer auf zwei Anteile zurückzuführen:

$$c_{\text{gesamt}}(x, y, t) = \underbrace{c_1(y, t)}_{\text{Volumenanteil}} + \underbrace{c_2(x, y, t)}_{\text{Korngrenzanteil}} \quad (2.39)$$

Der Volumenanteil ist jener, welcher durch reine Volumendiffusion in die Schicht gelangt. Der Korngrenzanteil trägt durch Korngrenzdiffusion und anschließende Ausdiffusion ins Volumen zur Konzentration bei und besteht somit noch einmal aus zwei Anteilen.

$$\bar{c}(y, t) = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} c_{\text{gesamt}}(x, y, t) dx. \quad (2.40)$$

L bezeichnet in diesem Fall die Probengröße. Dieses Integral ist auf numerischem Weg lösbar. Besser anwendbar ist ein von Le Claire [Cla63] erstellter Ansatz, welcher unabhängig von den Randbedingungen ist. In Gleichung 2.41 werden Volumendiffusion D_V , Diffusionszeit t und die Steigung der Diffusionsprofile als Zweierprodukt verknüpft:

$$P = \delta \cdot D_{gb} = 2 \cdot \sqrt{\frac{D_v}{t}} \cdot \left(\frac{\partial \ln(\bar{c})}{\partial y^n} \right)^{-2/n} \cdot \left(-\frac{\partial \ln(\bar{c})}{\partial (\eta \cdot \beta^{-1/2})^n} \right)^{2/n} \quad (2.41)$$

Die Variablen wurden durch dimensionslose Parameter β und η ersetzt:

$$\beta := \frac{\delta \cdot D_{gb}}{2D_v \cdot \sqrt{D_v t}} \quad (2.42)$$

$$\eta := \frac{y}{\sqrt{D_v t}} \quad (2.43)$$

η beschreibt den Einfluss der Volumendiffusion auf die Tracerkonzentration in der Probe. Im Parameter β steckt die Relation von Korngrenzdiffusion zu Volumendiffusion. Da der Ausdruck $\left(-\frac{\partial \ln(\bar{c})}{\partial (\eta \cdot \beta^{-1/2})^n} \right)^{2/n}$ bei $n = 6/5$ und $\beta > 10$ einen festen Wert erreicht

[LM60], folgt:

$$P = \delta \cdot D_{gb} = 1,322 \cdot \sqrt{\frac{D_v}{t}} \cdot \left(-\frac{\partial \ln(\bar{c})}{\partial y^{6/5}} \right)^{-5/3} \quad (2.44)$$

Suzuokas Lösung für instantane Quellen

Anders als Whipple mit seinem Ansatz einer unerschöpflichen Tracerquelle liefert Suzuoka eine Lösung für eine endliche Quelle. Darin sind folgende Wertebereiche für β und die zugehörigen Lösungen nach Kaur, Mishin und Gust [KMG95] wie folgt:

Für $10 < \beta < 100$:

$$P = \delta \cdot G_{gb} = 1,084 \cdot \left(\frac{D_v^{0,91}}{t^{1,03}} \right)^{1/1,94} \cdot \left(-\frac{\partial \ln(\bar{c})}{\partial y^{6/5}} \right)^{-5/2,91} \quad (2.45)$$

Für $10^2 < \beta < 10^4$:

$$P = \delta \cdot G_{gb} = 1,206 \cdot \left(\frac{D_v^{0,585}}{t^{0,605}} \right)^{1/1,19} \cdot \left(-\frac{\partial \ln(\bar{c})}{\partial y^{6/5}} \right)^{-5/2,975} \quad (2.46)$$

Für $10^4 < \beta$:

$$P = \delta \cdot G_{gb} = 1,308 \cdot \left(\frac{D_v}{t} \right)^{1/2} \cdot \left(-\frac{\partial \ln(\bar{c})}{\partial y^{6/5}} \right)^{-5/3} \quad (2.47)$$

Im Radiotracer-Experiment wird mittels der Schichtenteilung die Aktivität \bar{c} der einzelnen Schichten bestimmt. Das Produkt $\delta \cdot G_{gb}$ (für den Fall, dass keine Selbstdiffusion vorliegt, wird das Dreierprodukt $s \cdot \delta \cdot G_{gb}$ mit dem Segregationsfaktor s benötigt) lässt sich also über die Messung der Aktivität und der jeweiligen Eindringtiefe y direkt ermitteln.

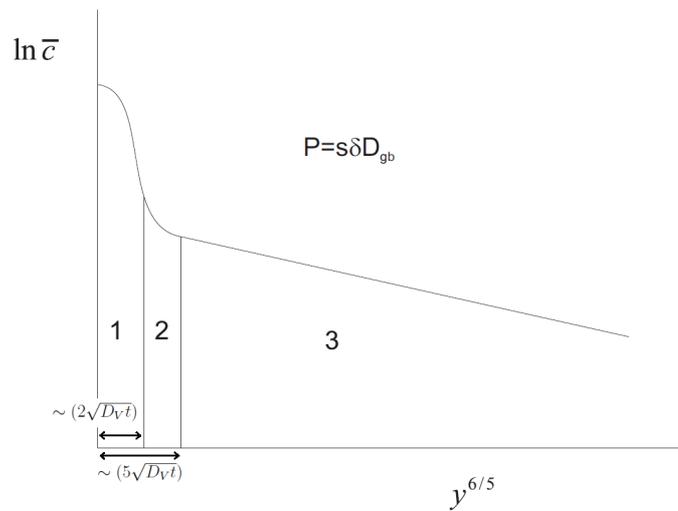


Abbildung 2.13.: Logarithmisches Profil der Tracerkonzentration im Stadium der B-Kinetik

Anhand obiger Abbildung lassen sich unterschiedliche Formen der Diffusion erklären. Im ersten Bereich tritt lediglich Volumendiffusion auf.

Im zweiten Bereich überlagern sich langsame Volumendiffusion und schnellere Korngrenzdifffusion.

Im dritten Bereich findet sich ausschließlich die schnellere Korngrenzdifffusion. Wählt man bei gleicher Temperatur unterschiedliche Diffusionszeiten, werden die beiden beitragenden Anteile unterschiedlich stark. Bei längeren Zeiten wird die Volumendiffusion ein längeres Profil ausbilden, wobei auch der überlagernde Teil wächst.

Die oben aufgeführte Theorie zur Korngrenzdifffusion nach Fisher ist lediglich auf den simplen Fall eines Bi-Kristalls mit einer Korngrenze übertragbar. Für ein polykristallines Material führte Harrison drei Stadien ein, auf die Suzuokas und Whipples Lösungen anwendbar waren [Har61].

Stadium A

Um Diffusion im Stadium A zu erhalten, müssen hohe Temperaturen und lange Diffusionszeiten gewählt werden. Durch diese Maßnahme wird erreicht, dass die Volumendiffusionsivität zunimmt. In diesem Fall überschreitet die mittlere Volumeneindringtiefe $\sqrt{D_V t}$ die mittlere Korngröße weit. In Abbildung 2.3 wird dieses Verhalten beschrieben:

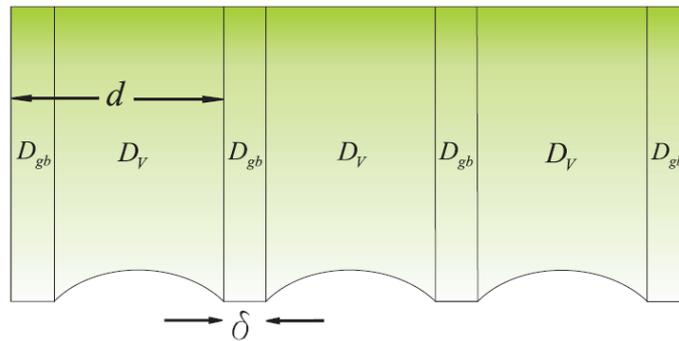


Abbildung 2.14.: Stadium A-Kinetik nach Harrison[Fie09]

Ein Tracer-Atom, welches sich im Volumen befindet, hat nur mit geringer Wahrscheinlichkeit den direkten Weg durch das Volumen gewählt. Vielmehr ist das Diffusionsfeld eine Überlagerung der aus der Korngrenze diffundierten Anteile. Durch die schnelle Volumendiffusion entsteht eine nahezu homogene Tracerfront im Material. Schließt man den Einfluss der Segregation aus bzw. betrachtet die Selbstdiffusion, ergibt sich ein effektiver Diffusionskoeffizient, welcher von Hart [Har] durch folgende Gleichung beschrieben wird:

$$D_{eff} = f \cdot D_{gb} + (1 - f) \cdot D_V. \quad (2.48)$$

In diesem Fall kennzeichnet f den Anteil der Atome in der Korngrenze im Verhältnis zu denen im Volumen. Die effektive Diffusivität ist geringer als die reine Korngrenzdifffusionivität. Um den effektiven Diffusionskoeffizienten zu ermitteln, muss der Logarithmus der Tracerkonzentration $\ln(\bar{c})$ gegen die quadrierte Eindringtiefe y^2 aufgetragen werden. Die Steigung der resultierenden Gerade liefert dann D_{eff} . Die Bedingung für Stadium

A-Kinetik lautet:

$$\sqrt{D_v t} > 3d. \quad (2.49)$$

Der linke Teil ist die Volumeneindringtiefe, welche das 3-fache des Korndurchmessers d zu übersteigen hat.

Stadium B

Wählt man geringere Zeiten oder Temperaturen, gelangt man in einen Zustand, in dem Volumen- und Kerngranzdiffusion gleichzeitig, aber unterscheidbar stark auftreten. Die Volumeneindringtiefe $\sqrt{D_v t}$ ist hier klein gegenüber der mittleren Korngröße d . Tracer-Atome in Körnern stammen deshalb immer aus der nächstliegenden Korngrenze. Dies gestattet, die vorgestellten Lösungen von Whipple und Suzuoka anzuwenden.

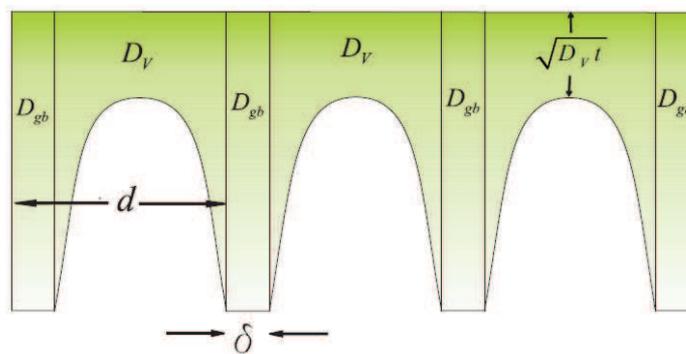


Abbildung 2.15.: Stadium B-Kinetik nach Harrison[Fie09]

Bedingung für die Stadium B Kinetik ist:

$$5\delta > \sqrt{D_v t} > \frac{d}{4}. \quad (2.50)$$

Für α und β gelten die folgenden Bedingungen:

$$\begin{aligned} \alpha &< 0,1 \\ \beta &\geq 2. \end{aligned} \quad (2.51)$$

Die Auswertung dieser Kinetik gelingt über Auftragung von $\ln(\bar{c})$ gegen $y^{\frac{6}{5}}$.

Stadium C

In der Stadium C-Kinetik wird, durch Anpassen der Temperatur wie Diffusionszeit, erreicht, dass Diffusion lediglich entlang der Korngrenzen geschieht. Die Diffusionslänge $\sqrt{D_v t}$ ist in diesem Fall wesentlich geringer als die Korngrenzbreite, wodurch die Ausdiffusion aus der Korngrenze vernachlässigbar wird.

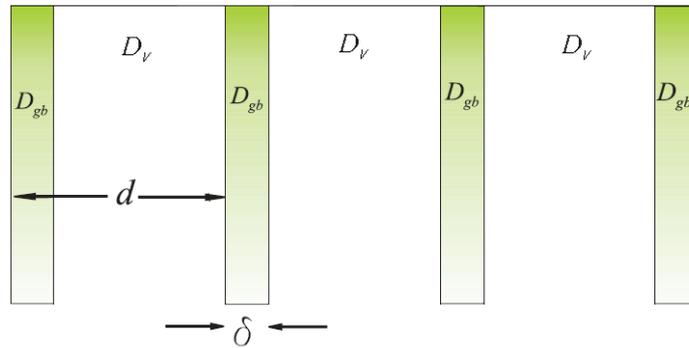


Abbildung 2.16.: Stadium C-Kinetik nach Harrison[Fie09]

Bedingung für das Stadium C ist:

$$\alpha = \frac{\delta}{2\sqrt{D_v t}} > 1 \quad (2.52)$$

In diesem Fall sind die Bedingungen für ein homogenes Medium im Sinne der Fick'schen Gleichungen erfüllt. Da die Diffusion effektiv nur in der Korngrenze stattfindet, kann die Diffusion mittels Volumendiffusion beschrieben werden. Aus der Steigung der Geraden, welche bei Auftragung von $\ln \bar{c}$ gegen y^2 entsteht, kann deshalb direkt D_{gb} bestimmt werden. In dieser Arbeit wird ausschließlich nach Stadium C Kinetik ausgewertet. Alle Experimente sind darauf ausgelegt die Bedingungen zu erfüllen da die Untersuchung der Korngrenzen immer im Vordergrund stand.

2.3.2. Korngrenzdifffusion

Temperaturabhängigkeit der Diffusion

Diffusion ist ein thermischer Prozess. Wie zuvor beschrieben, lassen sich Diffusionskoeffizienten experimentell ermitteln, wobei die B-Kinetik ein Dreierprodukt aus D_{gb} , s (der Segregationsfaktor ist im Falle der Selbstdiffusion $s = 1$) und der Korngrenzbreite δ liefert: $P = s \cdot \delta \cdot D_{gb}$. Bei Messungen in der Stadium-C-Kinetik erhält man direkt den Korngrenzdifffusionskoeffizienten D_{gb} . Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion wird

über die Arrheniusbeziehung ausgedrückt:

$$P(T) = P^0 \cdot \exp\left(-\frac{Q_{gb}}{RT}\right) = s \cdot \delta \cdot D_{gb}^0 \cdot \exp\left(-\frac{H_s + H_{gb}}{RT}\right), \quad (2.53)$$

$$D_{gb}(T) = D_{gb}^0 \cdot \exp\left(-\frac{H_{gb}}{RT}\right). \quad (2.54)$$

Die Temperatur T ist das Funktionsargument der Diffusion, Q_{gb} die Enthalpie in der Stadium-B-Kinetik und R die universelle Gaskonstante. In Q_{gb} steckt die Aktivierungsenthalpie der Korngrenzdifffusion sowie die Segregationsenthalpie H_s . In einem reinen Medium wäre im Falle der Selbstdifffusion H_s zu ignorieren. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten lassen sich gegen die inverse Temperatur auftragen. Die so erzeugte Gerade liefert sowohl die Aktivierungsenthalpie wie auch den präexponentiellen Faktor.

3. Methoden und Materialien

In diesem Kapitel werden neben dem verwendeten Material die Experimente und Gerätschaften genauer beschrieben. Beim Probenmaterial handelt es sich hauptsächlich um Nickel in verschiedenen Reinheiten, in den meisten Fällen jedoch 99,6wt%. Das in 5 ausgewertete Harmonische Nickel wurde in Kuatsu (Japan) hergestellt und stammt somit aus einem anderen Nickelblock als das ECAP und ARB Nickel.

Das Hauptaugenmerk der Analyse liegt in der Diffusion, und somit wird der experimentelle Ablauf dieser Messungen hier detailliert beschrieben. Die Elektronenmikroskopie ist das primäre Werkzeug zur Mikrostrukturcharakterisierung und wird als Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie genauer vorgestellt. Darüber hinaus werden die Kalorimetrik und Röntgenmethodik umrissen.

3.1. Proben und Materialien

Wenn nicht anders beschrieben ist das zu untersuchende Material Nickel der Reinheit 99,6 wt%, im Weiteren wird dies als 2N6 bezeichnet. Das gleiche Ausgangsmaterial wurde schon von G. Reglitz [Reg09], S. Hannibal [Han11] und P. Eickholt [Eic11] untersucht. Eine bereits durchgeführte Reinheitsanalyse des Max-Planck-Instituts für Metallforschung ergab das in Tabelle 3.1 dargestellte Ergebnis:

| Al | Co | Cr | Cu | Fe | Mg | Mn | P | Si | Ta | Ti | Zn |
|----|-----|----|-----|-----|----|------|------|-----|-----|----|----|
| 70 | 100 | 15 | 380 | 350 | 20 | 1100 | < 30 | 170 | < 5 | 30 | 4 |

Tabelle 3.1.: Reinheitsanalyse des 2N6 Nickels [Reg09]

Um das Material in einen reproduzierbaren, entspannten Ausgangszustand zu versetzen, wurde es bei 900° C für drei Tage ausgelagert. Dies geschah in einem Vakuumofen, um Oxidation zu unterbinden. Nach den drei Tagen wurde das Material in Schritten von 200° C pro Tag heruntergekühlt.

Für die unterschiedlichen Experimente sind teilweise abweichende Präparationsschritte vonnöten. Für Diffusionsexperimente, EBSD(Electron backscatter diffraction)-Messungen und Nanoindentierung sind jedoch planpolierte Proben unerlässlich. Dafür folgt auf planparalleles Schleifen mit 1000er Aluminiumoxidpapier eine Politur mit Diamantpaste von 3 μ großen Körnern. Die Endpolitur erfolgt mit Köstrosol, welches auf eine kombinierte chemische wie physische Polierung setzt. Die Qualität der Politur hängt von zwei Faktoren ab. Zuerst ist es möglich optisch, durch das Ausschließen von Kratzern auf der spiegelnden Oberfläche, zu ermitteln, ob die Politur gleichmäßig ist. Ob die Probe plan ist, lässt sich mit einem Auflicht-Mikroskopinterferometer der Firma Leitz klären. Das Mikroskop liefert durch eine Natriumdampfampe ein diskretes Spektrum. Auf einer polierten Oberfläche lassen sich parallele Interferenzlinien erkennen. Ist die Oberfläche plan, verlaufen diese Linien wie Geraden. Bei einer Krümmung der Oberfläche, wie sie vor allem am Rand der Probe auftritt, krümmen sich auch die Interferenzlinien. Aufgrund dieser Kontrolle lassen sich für die weiteren Experimente gut geeignete Proben herstellen.

Ein wichtiger Schritt in der Probenpräparation ist das Ätzen zum Entfernen von Oberflächenoxiden. Dazu wird eine Nickelbeize angemischt, die sich im Institut bewährt hat. Diese besteht aus:

- 1 Teil Wasser
- 2 Teile CH_3COOH (Essigsäure)

- 2 Teile HNO_3 (69%ige Salpetersäure)

Diese Beize findet Einsatz vor der Tracerapplikation sowie im Schichtenteilungsexperiment.

3.1.1. ECAP

Equal-Channel Angular Pressing, kurz ECAP, ist ein Prozess der stark plastischen Verformung. Dabei wird ein Werkstück mit großer Kraft durch einen gewinkelten Kanal gepresst. Häufig, aber nicht immer, ist der Winkel $\Phi = 90^\circ$. Der Prozess ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt [VL06].

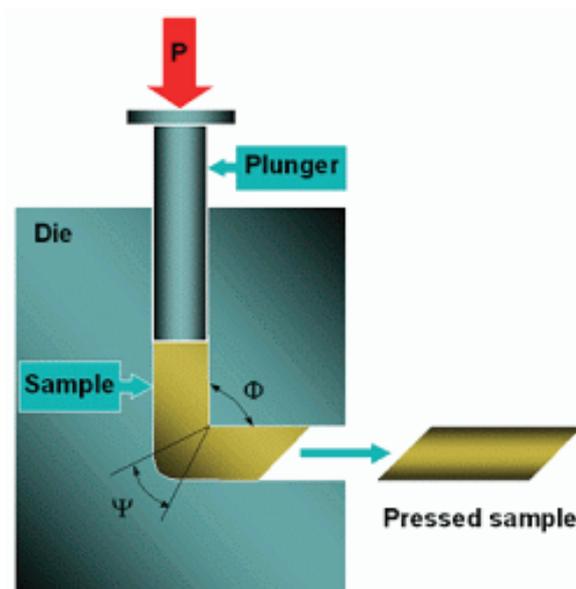


Abbildung 3.1.: Schematischer ECAP Prozess.

Jeder Pass, so wird ein Durchgang durch den Kanal genannt, verformt das Material durch Scherung an der Winkalebene. Mehrere Pässe sind nicht unüblich. Jeder Pass erhöht die Defektdichte im Material und verfeinert die Mikrostruktur. Eine ECAP typische Textur kann in der Mikrostruktur beobachtet werden, da die Verformung immer entlang einer definierten Ebene geschieht. Um eine homogenere Probe zu erzeugen, kann diese zwischen zwei Pässen um die Längsachse gedreht werden. Zu den Parametern, die eine ECAP-Prozessierung bestimmen, gehören:

- Temperatur; bei spröden oder sehr harten Materialien kann es sich empfehlen, Probe und Kanal zu erwärmen. Auch eine Kühlung ist denkbar, wenn es die Probe oder das Experiment verlangt. In jedem Fall wird das Ergebnis davon stark beeinflusst.

- Druck; der Druck mit dem die Probe durch den Kanal gepresst wird.
- Gegendruck; z.B. um Porositäten zu verhindern, kann ein Gegendruck am Ausgang ausgeübt werden [RSR⁺13].
- Pässe und Routen; die Anzahl der Pässe und die Rotation der Probe zwischen zwei Pässen. Routen werden wie folgt abgekürzt:
 - Route A: keine Drehung der Probe zwischen den Pässen.
 - Route B_a: zwischen Pässen abwechselnd mit dem und gegen den Uhrzeigersinn um 90° drehen.
 - Route B_c: zwischen Pässen immer im Uhrzeigersinn um 90° drehen.
 - Route C: zwischen zwei Pässen im Uhrzeigersinn um 180° drehen.

Die ECAP-Proben, die in 4 beschrieben werden, werden abgekürzt als B_c4 bezeichnet, sind also in vier Pässen verformt worden, wobei zwischen jedem Pass um 90° im Uhrzeigersinn rotiert wurde.

Da jeder Pass mehr Defekte in der Probe hinterlässt, gibt es eine Grenze, wenn keine weiteren Pässe mehr möglich sind. Die Probe ist so hart oder spröde geworden, dass sie nicht weiter durch den Kanal gepresst werden kann.

Um den Verformungsgrad für N Pässe abzuschätzen, lässt sich nach Langdon et. al. die Formel 3.1 verwenden:

$$\epsilon_N = \frac{N}{\sqrt{3}} \left(2 \cot \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) + \Psi \operatorname{cosec} \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) \right). \quad (3.1)$$

Wie in Abbildung 3.1 gekennzeichnet, sind Φ und Ψ der innere und äußere Kanalwinkel. Da die Scherung in der Realität nicht in einer sauber definierten Ebene stattfindet, sondern vielmehr in einer größeren Verformungszone, ist die Beschreibung der Formel natürlich nur eine Annäherung. Die Größe der Deformationszone lässt sich auch mittels eines Gegendrucks beeinflussen.

3.1.2. „Accumulative Roll Bonding“ und Walzen

Accumulative Roll Bonding (siehe Abbildung 3.2) ist eine Variante des Walzens. Der Unterschied zum „normalen“ Walzen ergibt sich durch das Stapeln der Segmente, sodass die Dimensionen, insbesondere die Dicke, der finalen Probe dem Ausgangsmaterial ähneln. Bei Verformungsgraden von $\approx 90\%$ wäre eine gewalzte Probe nur noch bei 10% ihrer Ausgangsdicke, eine Probe nach ARB jedoch lediglich bei 50%.

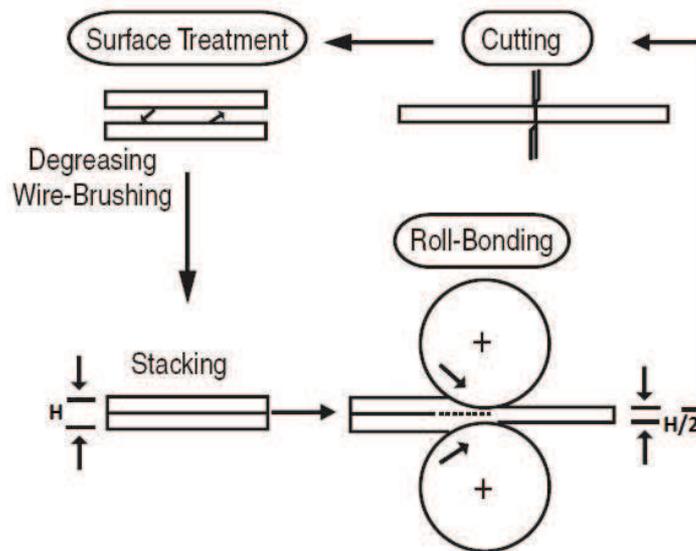


Abbildung 3.2.: Schematischer Ablauf des ARB-Verfahrens.

Die Versuche, eine kompakte ARB-Nickel-Probe mit der gewünschten Verformungsrate herzustellen, sind nicht gelungen. Es wurde vor allem beobachtet, dass sich die Schichten nicht ausreichend miteinander verbinden wollten 3.3. Diese Lücken erweisen sich insbesondere für die Diffusionsexperimente als hinderlich. Je nach Grad der Delaminierung stellen die Lücken starke Senken oder sogar unpassierbare Hindernisse für den Tracer dar. Deswegen sind wir dazu übergegangen, den ARB-Prozess für eine einzelne Lamelle zu simulieren und am Ende ein für die Diffusion geeignetes Stück Material zu haben. Dafür wurden relaxierte Nickelplatten ausreichender Ausgangsdicke in drei Schritten jeweils zu 50% deformiert. Für eine 50%ige Deformation war eine sich steigende Anzahl an Walzprozessen nötig (im Mittel 5-10). Zwei verschiedene Wege wurden gewählt, um die Gesamtdeformation 87,5% zu erreichen.

- Im ersten Ansatz, von hier an als ARB1.1 bezeichnet, wurde bis zum Erreichen von 50% Deformation die Walzrichtung nicht verändert. Nach 50% Verformung wurde die Walzrichtung jedes Mal um 180° gedreht.
- Im zweiten Ansatz, ARB2.1, wurde die Walzrichtung nach jedem einzelnen Walzdurchgang (5-10

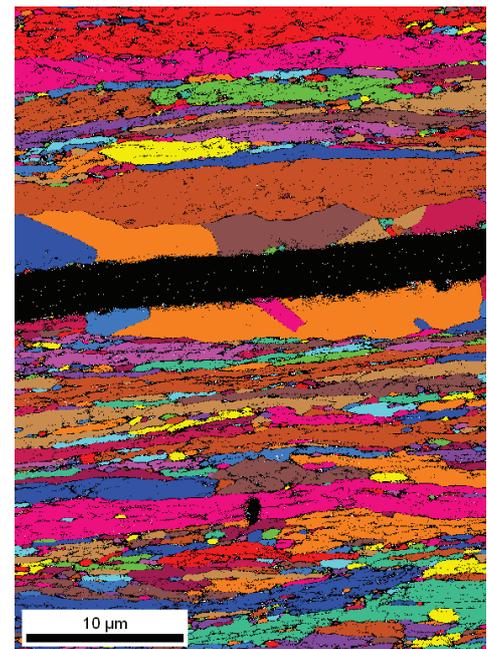


Abbildung 3.3.: UGC einer ARB Probe mit sichtbarer Lücke in der Grenzfläche.

pro 50% Deformation) um 180° gedreht.

Die so erhaltenen Proben hatten eine Dicke von $\approx 1\text{mm}$ und waren somit gut für alle weiteren Experimente geeignet.

3.1.3. Harmonic Nickel

Das als „Harmonic Nickel“ oder „Harmonisches Nickel“ bezeichnete Material wurde von Professor Dmitry Orlov zur Verfügung gestellt. Es wurde im Ameyama Lab der Ritsumeikan University in Kuatsu (Japan) in einem Sinterverfahren hergestellt. Ziel der Herstellung war es, eine hinsichtlich der Korngröße heterogene Mikrostruktur zu erzeugen. Zu dem Zweck wurden Nickelpartikel (Zusammensetzung siehe Tabelle 3.2) mit einer durchschnittlichen Größe von $149,8\mu\text{m}$ in einer Kugelmühle bearbeitet.

| | | | | | | |
|------|------|------|------|------|------|------|
| C | Si | Mn | S | Cu | Fe | Ni |
| 0,03 | 0,05 | 0,15 | 0,01 | 0,01 | 0,39 | bal. |

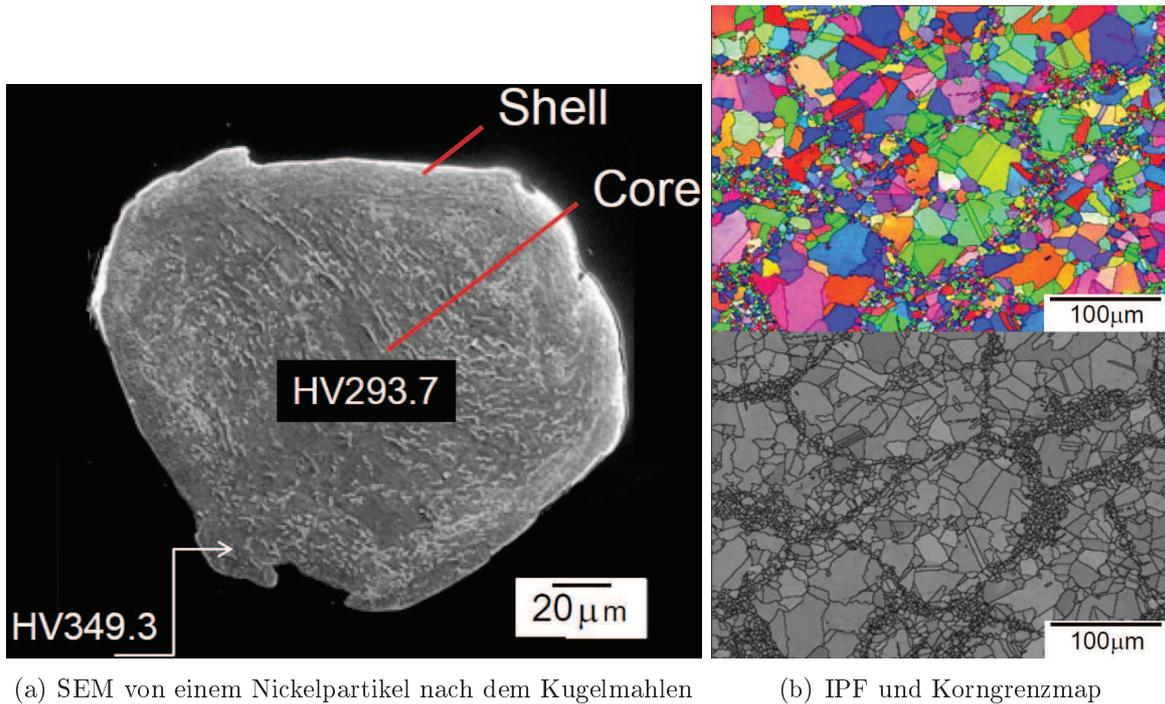
Tabelle 3.2.: Chemische Zusammensetzung in Massenprozent

Die Parameter des Kugelmühlens sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

| | |
|--------------------------|-------------------|
| Ball | SUJ2 / 9mm |
| Zeit | 3,6 ks - 180 ks |
| Rotationsgeschwindigkeit | 150 rpm - 200 rpm |
| Atmosphäre | Ar |
| Temperatur | Zimmertemp. |
| Ball:Pulver | 1,8 : 1 |

Tabelle 3.3.: Kugelmühlprozess in Parametern

Nach der Kugelmühle folgt das Sintern zum Kompaktieren der Probe. Dies geschieht bei 800° für $1,8\text{ks} - 3,6\text{ks}$. Währenddessen wird ein Druck von 100MPa auf die Probe ausgeübt. Die durch das Kugelmahlen bearbeitete Oberfläche hat eine plastische Kornverfeinerung erfahren, von durchschnittlich $26,2\mu\text{m}$ auf $3,6\mu\text{m}$ im Mantelbereich und $12,6\mu\text{m}$ im „Kernbereich“, dem Inneren der Partikel. In der finalen Probe ist das Verhältnis dieser verfeinerten „Mantelbereiche“ zu den „Kernbereichen“ bei $\approx 21\%$.



(a) SEM von einem Nickelpartikel nach dem Kugelmahlen

(b) IPF und Korngrenzmap

Abbildung 3.4.: Mikrostruktur Harmonic Nickel. Aufnahmen aus dem Ameyama Lab

3.2. Radiotracermethode

Bei Diffusionsexperimenten ist die Wahl des radioaktiven Tracers ein entscheidender Faktor. Im Falle der Selbstdiffusion ist der Unterschied der Atome bezüglich Material und Tracer so gering wie möglich. In den durchgeführten Experimenten in feinkristallinem 2N6-Nickel wurde das Isotop ^{63}Ni als Tracer verwendet. Bezogen wurde dieser 1995 von der Firma „Dupont Nen“ in einer Nickelchloridlösung (Aktivität: 400MBq/mg). Die Halbwertszeit des Isotops beträgt 100 Jahre (siehe Abb. 3.5), wodurch es sich sehr gut für Diffusionsexperimente eignet. Der einzige Zerfallsweg ist der β^- -Zerfall, welcher in das stabile Isotop $^{63}_{29}\text{Cu}$ führt. Um den Radiotracer handlicher zu machen, wird er vor dem Aufbringen mit destilliertem Wasser verdünnt.

Eine planpolierte Probe muss vor dem Auftropfen des Radiotracers noch mit der oben genannten (Kapitel 3.1) Nickelbeize von Oxidschichten befreit werden. Um Oxidation zu unterbinden, wurde jede Probe vor der Auslagerung in hochreinem Quarzglas unter Argonatmosphäre eingeschlossen. So verschlossen, wurde die Probe in einem Widerstandsofen für eine feste Zeit bei einer vorgewählten Temperatur ausgelagert.

Der Ofen wurde mehrere Stunden zuvor auf die gewünschte Temperatur eingestellt, um eine stabile Temperatur zu gewährleisten. Mit einem geeichten Thermoelement ließ sich die Temperatur auf $\pm 1\text{K}$ genau einstellen. Nach Ablauf der Glühzeit wurde

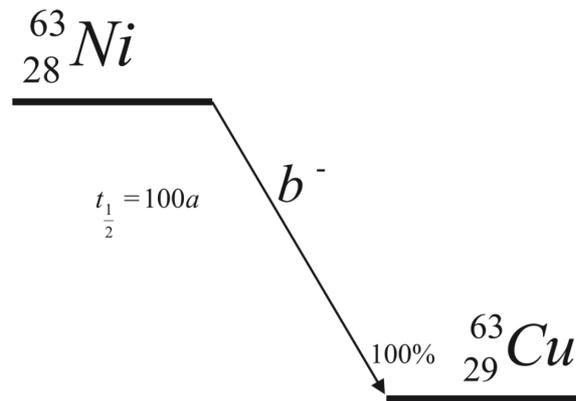


Abbildung 3.5.: Zerfallsschema von ^{63}Ni [LHP68]

die eingeschlossene Probe in Wasser abgeschreckt und dann aus dem Quarzglas befreit.

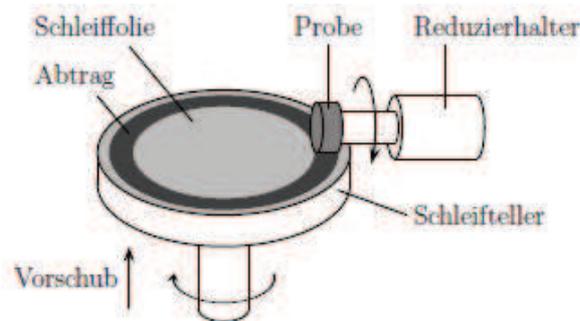


Abbildung 3.6.: Schematisierter Reduzierungsprozess [Reg13]

Um ein sauberes Diffusionsprofil zu erstellen, ist es notwendig, laterale Diffusion auszuschließen. Zu diesem Zweck wurde eine eigens dazu angefertigte Vorrichtung verwendet. Diese Maschine reduziert eine Probe gleichmäßig in ihrem Durchmesser. Mit regulierbarem Vortrieb wird ein rotierender Schleifteller gegen die ebenfalls rotierende Probe gedrückt. Der Durchmesser wurde bei jeder Probe um ein Vielfaches der zu erwartenden Eindringtiefe reduziert. Nach anschließender Reinigung wurde der Durchmesser der Probe mit einer Schieblehre bestimmt. Dann konnte die Probe mittels eines Wackklebers auf einem Probenhalter mit gleichem oder leicht größerem Radius fixiert werden.

Dieser Probenhalter passt genau auf die ebenfalls im Institut konstruierte Präzisions-schleifmaschine. Um die Verschleppung während der weiteren Arbeit mit der Probe zu minimieren, wurde zuerst der Tracer von der Oberfläche mittels der oben genannten Nickelbeize entfernt. Anschließend wurden eventuelle Reste mit Wattestäbchen und Ethanol entfernt. Diese wurden ebenso wie der Ätzabtrag in Vials aus Polyethylen gesteckt. Vor und nach jedem Masseabtrag, ob durch Ätzen oder Schleifen, wurde die

Probe gewogen. Die Dicke der abgetragenen Schicht lässt sich über die Formel:

$$h = \frac{\Delta m}{\left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot \pi \cdot \rho} \quad (3.2)$$

berechnen. Die Massendifferenz Δm und der Durchmesser d wurden durch Messung bestimmt. Die Dichte des Materials ist bekannt: $\rho_{Nickel} = 8.9 \frac{g}{cm^3}$. Um möglichst exakt planparallele Schichten abzuschleifen, kann die Maschine mittels vier Schrauben sehr präzise eingestellt werden. Zu diesem Zweck wurde die Probe mit schwarzer Farbe markiert. Anschließend konnte nach einem kurzen Anschliff die Gleichmäßigkeit des Abtrags überprüft werden. Durch mehrfaches Nachjustieren und Einfärben kann ein sauberes Arbeiten garantiert werden. Im Anschluss wurde die Probe wieder mit Ethanol gereinigt, wobei die Wattestäbchen wie auch das Schleifpapier, zur späteren Zählung der Aktivität, in ein Vial gesteckt wurden. Zur Reinigung wurden sechs Wattestäbchen benutzt. Die ersten drei wurden zu dem Schleifpapier in das Vial gesteckt. Die weiteren drei, wovon das letzte nicht in Ethanol getränkt wurde, wurden entsorgt. Das Schleifpapier der Firma 3M lag in jedem Fall in der Farbe Gelb und der Körnung 9μ bei einer Dicke von 3 mil vor. Es ist wichtig, innerhalb einer Messung das Schleifpapier nicht zu wechseln, da unterschiedliche Folien unterschiedlich viel Aktivität durchlassen. Der Schleifprozess unterliegt einigen beeinflussbaren Faktoren, wobei ein Wechseln des Schleifpapiers innerhalb einer Messung aus oben genannten Gründen keine Option ist. Die Geschwindigkeit, mit der der Schleifteller rotiert, lässt sich stufenlos regeln. Mit Gewichten ist es möglich, die Kraft zu erhöhen, mit der die Probe auf das Schleifpapier gedrückt wird. Die Schleifzeit, welche mit einer Stoppuhr gestoppt wurde, kann ebenfalls variiert werden. Nach der Schichtenteilung wurde eine Szintillationsflüssigkeit der Firma Packard in die Vials gefüllt. Nach 24-stündiger Einwirkzeit konnten die Schnitte in einem LSC (Liquid-Scintillation-Counter) des Typs TriCarb 2900TR (Firma Packard) ausgezählt werden. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem im Institut von dem ehemaligen Mitarbeiter M. Lohmann geschriebenen Programm Iso-diff. Dabei wurden die protokollierten Massenabträge mit den ausgezählten Aktivitäten der einzelnen Schnitte eingetragen.

3.2.1. Porositätencheck

An mehreren Stellen ist in dieser Arbeit von Porosität und einem Nachweis, („Porositätencheck“), die Rede. Genauer gesagt ist das gewünschte Ziel, die Abwesenheit von Porositäten zu beweisen. Der Grund ist, dass Porositäten erheblichen Einfluss auf Diffusionsmessung haben. Diffusion entlang von Oberflächen ist wesentlich schneller

als entlang von Korngrenzen, selbst bei ultraschneller Korngrenzdifffusion. Jedes Diffusionsprofil, welches an einer porösen Probe aufgezeichnet wird, zeigt somit nicht die Diffusivität entlang der Korngrenzen. Um zu überprüfen, ob solche inneren Oberflächen existieren, wird ein unterscheidbarer radioaktiver Tracer auf die Probenoberfläche aufgebracht. In der vorliegenden Untersuchung wurde immer mit ^{110m}Ag , einem Gammastrahler, gearbeitet. ^{63}Ni ist ein Betastrahler, für dessen Nachweis ein LSC notwendig ist. Gammastrahler werden mithilfe eines Germaniumdetektors nachgewiesen. Diese produzieren ein Energiespektrum, in dem verschiedene Tracer eindeutig identifiziert werden können. Dieser Test geschieht nach dem eigentlichen Schichtenteilungsexperiment, und es folgt keine weitere Diffusionsglühung. Wenn der Tracer trocken ist, wird die Probe entsprechend dem eigentlichen Schichtenteilungsexperiments geteilt bis zu einer Eindringtiefe, die eindeutig größer ist als die zuvor gemessene. Bei vorhandenen Porositäten ist der Tracer auch ohne Diffusionsglühung in der Lage, die Probe zu penetrieren, und sollte in tiefen Schichten ($> 100\mu\text{m}$) noch nachweisbar sein. Da typische Korngrenzdifffusionsprofile in dieser Arbeit Längen von $< 30\mu\text{m}$ besitzen, wurden diese Porositätenchecks bei $\approx 50\mu\text{m}$ durchgeführt. Eine Möglichkeit ist, jeden Schnitt auf seine Aktivität zu untersuchen und ein „Nullprofil“ zu zeichnen. Eine andere ist es, die Probe vom Halter zu entfernen, zu reinigen und komplett in den Germanium-Detektor zu geben. Enthält die gesamte Probe keine Aktivität, ist davon auszugehen, dass die Probe keine perkolierenden Porositäten enthält.

3.2.2. Fehlerquellen in Diffusionsmessungen

Wie jedes Experiment ist auch die Diffusionsforschung nicht frei von Fehlern. Dabei lassen sich verschiedene Fehlerquellen getrennt voneinander betrachten: zum einen die rein experimentellen Fehler, die schon bei der Methodenbeschreibung dargestellt wurden.

- Unsauberes Präparieren der Proben (z.B. nicht planparalleles Schleifen, Oberfläche nicht gereinigt oder von Oxiden befreit)
- laterale Diffusion oder andere Einflüsse nicht ausreichend entfernt.
- Verschleppung von Aktivität (Grind-In-Effekt) von hochaktiven oberen Schichten in die tieferliegenden Schichten. Hier kann der Einfluss enorm sein, da sich die Aktivität bei Korngrenzdifffusion nah am Untergrund bewegen kann.
- Unsauberes Arbeiten am Detektor (LSC-Cocktail-Einfüllen bei Betastrahlern, nicht ausreichendes Abschirmen bei Gammastrahlern)

Dazu kommen Fehler mathematischer Natur. Eine Fehlerabschätzung wie von Reglitz [Reg09] durchgeführt, liefert dabei eine Fehlerquote von ungefähr 6%.

3.3. Elektronenmikroskopie

3.3.1. Rasterelektronenmikroskopie und Electron backscattered diffraction

Zur Untersuchung der Mikrostruktur bietet sich das Rasterelektronenmikroskop an. Alle Aufnahmen dieser Arbeit wurden mit einem NovaNano SEM230 der Firma Fei gemacht. Die EBSD-Aufnahmen wurden mithilfe eines EBSD-Detektors der Firma TSL getätigt. Der große Vorteil einer EBSD-Aufnahme ist die statistische Auswertung einer großen Fläche, der Korngröße und der Orientierungsverteilungen. Die Auswertung geschah mit der Software Orientation Imaging Microscopy (OIM) Analysis[®]. In diesem Verfahren wird die Beugung von rückgestreuten Elektronen an Gitterebenen ausgenutzt, um die Orientierung einzelner Körner zu identifizieren. Somit ist es eine spezielle Variante des SEM (Scanning electron microscopy). Im EBSD-Verfahren ist es möglich, das Gerät ein vordefiniertes Areal selbstständig vermessen zu lassen. Der Elektronenstrahl scannt die Oberfläche mit einer bestimmten Auflösung. Die Informationen, welche die gestreuten Elektronen liefern, erlauben mit der Software die Identifizierung einzelner Körner. Ab wann ein Korn als solches identifiziert wird, lässt sich vorgeben. Aus der so erstellten Karte der Probenoberfläche lassen sich Informationen wie Korngrößenverteilung und Missorientierungsverteilung bestimmen. Die Qualität einer Messung ist stark abhängig von der Güte der Politur. Die Probenpräparation ist also der erste Schritt. Die Politur sollte von höchster Güte sein, deswegen wird das gleiche Prozedere wie vor der Diffusionsglühung gewählt 3.2.

Für das EBSD-Messverfahren muss die Probe um 70° gegen den Elektronenstrahl gekippt werden. Der EBSD-Detektor wird eingefahren und die reflektierten Elektronen fallen auf den Phosphordetektor 3.7. Die auf den Schirm fallenden Informationen werden Kikuchi-Linien genannt, nach ihrem Entdecker Seishi Kikuchi [Kik28]. Die Kikuchi-Linien sind charakteristische Muster, die durch die Elektronenbeugung an den Kristallebenen entstehen.

Da die Linien durch Beugung entstehen, muss die Bragg-Bedingung erfüllt werden:

$$2d \cdot \sin\Theta = n \cdot \lambda \quad (3.3)$$

Die Elektronen treffen jedoch aus vielen verschiedenen Richtungen auf die Ebenen, und somit bilden sich Reflektionskegel, die auf dem Schirm Linien hinterlassen. Diese Linien bilden komplexe Muster, die durch Abgleich eindeutig Kristallorientierung zugeordnet werden können. Dabei muss der Software die vorliegende Phase und Struk-

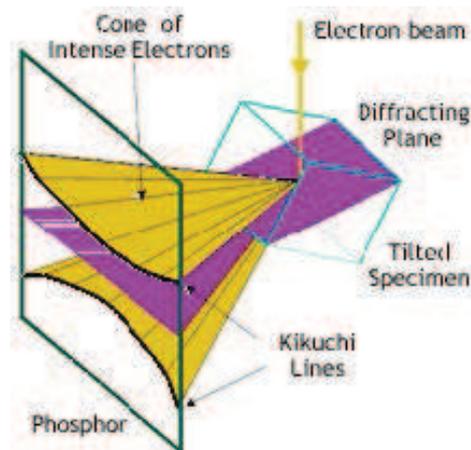


Abbildung 3.7.: Kikuchi-Linien entstehen durch Beugung an den Kristallebenen und fallen auf den Phosphorschirm. [BS05]

tur bekannt sein. Da verzerrte Kristallstrukturen nicht unüblich sind, geschieht die Zuordnung mit einer gewissen Unsicherheit, dem „Confidence-Index“ oder *CI*. Für jeden Datenpunkt wird dieser *CI* hinterlegt, und in der Aufbereitung der Daten können qualitative Grenzwerte für den *CI* gesetzt werden.

Der Elektronenstrahl rastert den definierten Bereich auf der Oberfläche ab und gibt für jeden Punkt, wenn möglich, eine Orientierung zurück. In stark gestörten oder verunreinigten Bereichen ist die Identifizierung meist schwer. Dazu gehören Kratzer und manchmal Korngrenzen. Es können gleichzeitig auch EDX-Daten, also eine röntgengestützte Elementanalyse, gesammelt werden. Da in dieser Arbeit ausschließlich Nickel untersucht wurde und die Auflösung für Verunreinigungen nicht reicht, wurde dies jedoch unterlassen. Mittels der erwähnten Software werden die Datensätze in Karten übersetzt oder statistische Auswertungen zu Missorientierung, Textur und Korngrößenverteilung getätigt. Eine beliebte Form, die Oberfläche zu charakterisieren, ist die „Inverse Pole Figure Map“ 3.8.

Die IPF-Map kodiert Punkte auf der Karte mit einer Farbe entsprechend ihrer Orientierung. Ein blauer Punkt hat also die Information $[hkl] = [111]$ hinterlegt. Diese Auftragung erlaubt auch, intrinsische Spannungen und Kontraste der Körner zu sehen. Eine übersichtlichere, aber weniger informative Auftragung ist die „Unique Grain Color“-Map 3.9. Hier werden alle als zu einem Korn zugehörig identifizierten Punkte mit einer zufälligen Farbe markiert. Dadurch lassen sich Kornstrukturen besser erkennen, aber da Verspannungen und Versetzungen auch einen Orientierungsgradienten innerhalb eines Korns ermöglichen, fehlt diese Information.

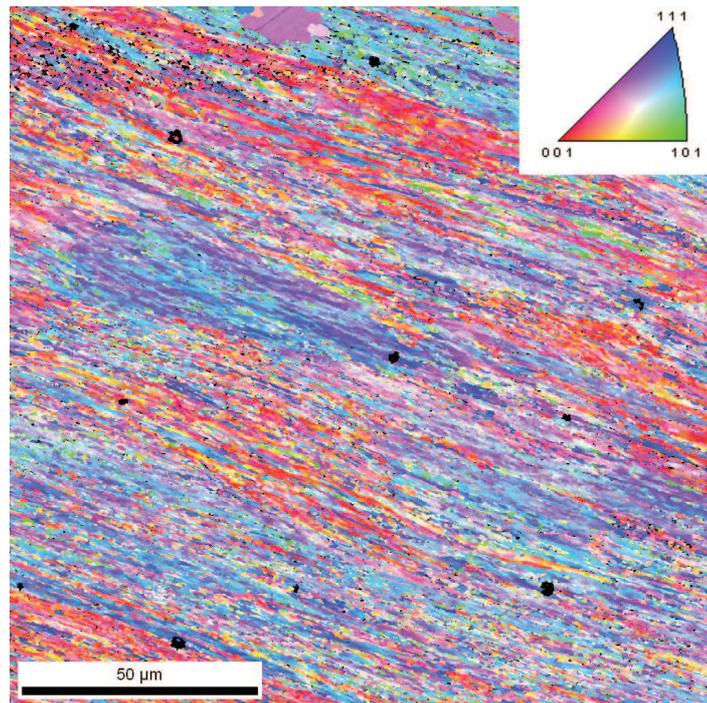


Abbildung 3.8.: IPF-Map einer ausgelagerten ECAP Probe.

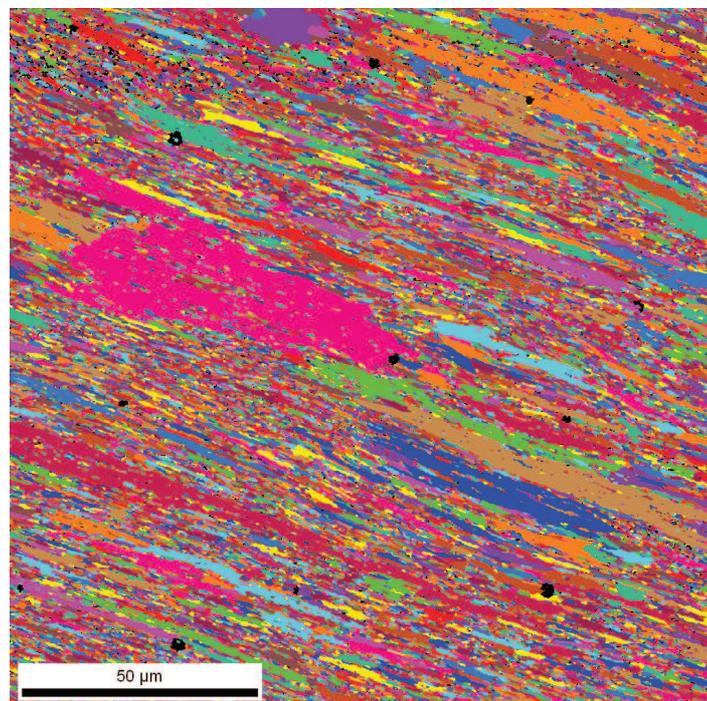


Abbildung 3.9.: UGC-Map einer ausgelagerten ECAP Probe.

3.3.2. Transmissionenelektronenmikroskopie

Probenpräparation

Für das TEM-(Transmissionselektronenmikroskop) wurden kreisförmige ($\varnothing = 3\text{mm}$) Proben mithilfe der Senkerosion aus den Proben geschnitten. Anschließend wurden die Proben auf einen Probenhalter geklebt und manuell, auf „4000er“ SiC-Schleifpapier, auf eine Dicke kleiner als $100\mu\text{m}$ geschliffen. Mit einer, von der Institutswerkstatt angefertigten, Stanze wurde die Probe auf den benötigten Durchmesser reduziert. Dieser Durchmesser wurde gewählt wegen der Beschaffenheit der Probenhalter im Mikroskop. Schließlich wurde die Probe mittels Elektropolitur gedünnt, bis ein Loch entstand. Ein Lichtsensor stoppt den Säure- und Stromfluss, sobald ein Loch entsteht. Die genauen Parameter sind in der Tabelle 3.4 zusammengefasst. Als Elektrolyt wurde eine perchlorsäurehaltige Mischung verwendet. Perchlorsäure ist nicht nur stark ätzend, sondern bei Zimmertemperatur hochvolatil und explosiv. Zum sicheren Arbeiten wurde die gekühlt gelagerte Säure während des Poliervorgangs mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

| | |
|-------------------|-----------------------------|
| Gerätebezeichnung | TenuPol 5 (Struers) |
| Säure | Perchlorsäure |
| Temperatur | $\approx -21^\circ\text{C}$ |
| Spannung | 10,5 V |

Tabelle 3.4.: Parameter Elektropolitur TEM

Ziel ist es, am Rand des, möglichst einzigen, entstandenen Lochs einen gleichmäßig dicken, jedoch ausreichend dünnen durchstrahlbaren Bereich zu erzeugen. Wünschenswert sind Dicken unter 100nm . Im Anschluss an die Politur ist die Probe mit Halter möglichst zügig in Methanol zu schwenken, um weitere Verätzungen der Oberfläche zu verhindern. Nachdem sie in Wasser gewaschen wurden, sind die Proben sorgfältig zu lagern und bereit für die Messung. Die Qualität der Politur kann mit einem Lichtmikroskop überprüft werden. Der Politurkrater mit dem Loch in der Mitte sollte spiegelglänzend sein und das Loch nicht ausgefranst. Es ist möglich, dass mehrere Löcher entstehen, und auch wenn dies nicht wünschenswert ist, ist es möglich, gute Bereiche auf der Probe zu finden.

Durchführung

Die TEM-Aufnahmen wurden an einem Libra 200 FE der Firma Zeiss durchgeführt. In einer ideal präparierten Probe durchleuchtet der Elektronenstrahl eine Schicht, welche dünner als ein durchschnittliches Korn ist. Grundlegend beruht ein Transmissions-

Elektronen-Mikroskop auf der Streuung von Elektronen an den Atomen. Diese Streuung kann elastisch und inelastisch stattfinden, und je nachdem welche dieser Elektronen durch nachgeschaltete Filter und Blenden gemessen werden ergeben sich unterschiedliche Betriebsmodi des TEM. Es ist somit sogar möglich amorphe Proben zu untersuchen, indem lediglich die gestreuten Elektronen betrachtet werden. Diese erfahren in der Rutherford Streuung eine stärkere Ablenkung bei höheren Ordnungszahlen. Der Massendickenkontrast ermöglicht dann eine Abbildung des amorphen Festkörpers. In einer sogenannten „Hellfeld-Aufnahme“ werden alle Strahlen aufgenommen die den Detektor erreichen. Der Kontrast an polykristallinen Proben entsteht durch verschiedene Formen der Ablenkung. Dazu gehören die elastische und inelastische Streuung, und insbesondere die Beugung an der kristallinen Struktur (Beugungskontrast). Die entstehenden Beugungsmuster können aufgezeichnet werden. Die Abbildung 3.10 zeigt ein solches Beugungsmuster. In diesem Fall werden viele Körner durchstrahlt, sodass sich die Reflexe der Kristallebenen auf Ringen anordnen. Durchstrahlt man ein einzelnes Korn, erhält man diskrete Reflexe. Amorphe Proben erzeugen kontinuierliche Ringe. Wählt man mittels einer Blende einzelne Reflexe aus dem Beugungsmuster, erhält man eine Dunkelfeldaufnahme. Näheres zur Funktionsweise eines TEM findet sich in „Transmission Electron Microscopy“ von Williams und Carter [WC09].

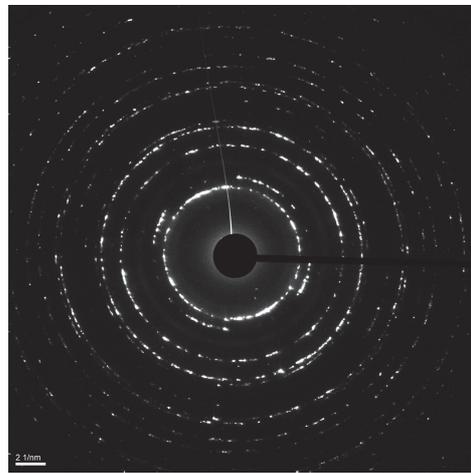


Abbildung 3.10.: Beugungsmuster einer polykristallinen Nickelprobe nach HPT.

STEM im High Angle Annular Darkfield

Neben der Hell- und Dunkelfeld Analyse ist für diese Arbeit häufig im STEM-Modus gemessen worden. STEM steht dabei für „Scanning Transmission Electron Microscopy“. Dabei rastert ein fokussierter Elektronenstrahl über die Probe. Zwar wurden alle Bilder in einer speziellen Variante des High Angle Annular Darkfield (HAADF), dem Medium

Angle Annular Darkfield (MAADF) aufgenommen, doch genügt an dieser Stelle eine kurze Erläuterung der grundsätzlichen Funktionsweise des HAADF.

In einem ungestörten Probenteil ist es möglich, dass die Elektronen die Proben ungestreut passieren. Dies wird erreicht durch Schwingungsmoden, die es den Elektronen ermöglichen, nicht mit den Atomen zu kollidieren und so durch Rutherford-Streuung abgelenkt zu werden. Somit sind die entstehenden Bilder, im Gegensatz zu „üblichen“ TEM Aufnahmen, recht unabhängig vom Beugungskontrast. Sind die zu passierenden Atomsäulen gestört, und diese Störung kann verschiedene Ursachen haben, ist die Wahrscheinlichkeit stark erhöht, dass es zu einem Kollaps der Schwingungslösung kommt und das Elektron aus dem Zentralstrahl inelastisch gestreut wird. Gründe für Störungen sind alle Defekte, die das Gitter verzerren, auch Fremdatome. Es ist möglich Aufnahmen mit Auflösungen im atomaren Bereich zu machen in der der Bildkontrast direkte Rückschlüsse auf Z , die Ordnungszahl der beitragenden Atomsäule zulässt. Thermische Anregung kann ebenso signifikanten Einfluss auf die Streuwahrscheinlichkeiten nehmen.

Im MAADF werden ausschließlich zu mittleren Winkeln gestreute Elektronen abgebildet, was in dem Kontrast von MAADF-STEM-Bildern viele Informationen hinterlegt.

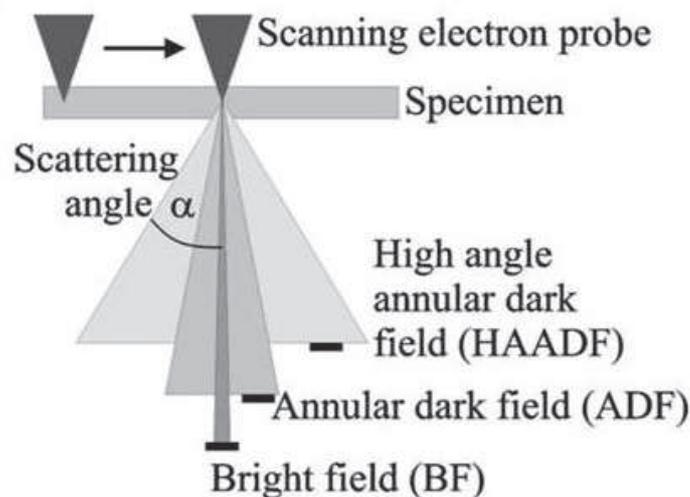


Abbildung 3.11.: High Angle Annular Dark Field ¹

¹www.cryotem.nl/images/oz/05_pic/sub-head/haadf.jpg

3.4. Kalorimetrie

Für differenzkalorimetrische Messungen war es noch notwendig, die Proben zu reinigen und mit der selbstgemischten Nickelbeize (2 Teile Salpetersäure (HNO_3), 2 Teile Essigsäure (CH_3COOH), 1 Teil destilliertes Wasser (H_2O)) mögliche Oxidschichten von der Oberfläche zu entfernen.

In einem DSC (Differential Scanning Calorimeter) werden eine Probe in einem Tiegel und ein leerer Referenztiegel bei konstanter Heizrate erhitzt. Der Ofen hält Probe wie Referenz zu jeder Zeit auf gleicher Temperatur. Da sich der Wärmestrom zur Probe und der zur Referenz unterscheiden werden, wird dieser gemessen. Somit liefert das Gerät Ausschläge bei endothermen (höherer Wärmestrom zur Probe) oder exothermen (geringerer Wärmestrom zur Probe) Prozessen, welche im Material ablaufen.

Nach dem Bestimmen der Probenmasse und dem Versiegeln in hochreinen Tiegeln wurden im Experiment drei Durchgänge aufgezeichnet. Während im ersten Durchgang alle nicht reversiblen Prozesse ablaufen, finden im letzten Durchgang ausschließlich reversible Prozesse statt. Deswegen wurde in der Auswertung die Differenz aus erstem und drittem Durchgang betrachtet. In diesem Experiment wurde ein Diamond DSC der Firma Perkin Elmer verwendet. Genauere Parameter werden in der Auswertung an entsprechender Stelle bereitgestellt.

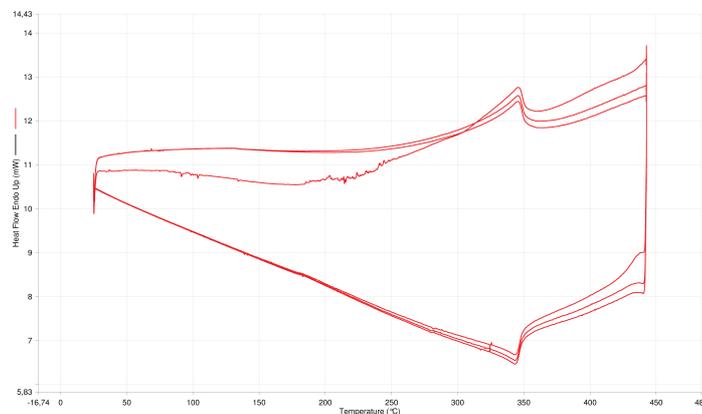


Abbildung 3.12.: DSC Signal mit mehreren Durchgängen.

Das Signal einer DSC-Messung ist in Abbildung 3.12 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass in mehreren Durchgängen aufgeheizt und abgekühlt wird. Dabei ist eindeutig zu sehen, welcher der erste Aufheizdurchgang ist, da dieser einen anderen Wärmefluss aufzeigt als alle anderen. Gut zu erkennen sind hier auch die reversiblen Signale wie bei der Curie-Temperatur $T_C(Nickel) = 360 \text{ deg } C = 633K$. Die Auswertung geschieht schließlich an der Differenz aus dem ersten Signal und dem letzten Durchgang, welcher ausschließlich reversible Umwandlungen abbilden sollte.

3.5. Röntgen

Die Versetzungsdichte wurde von Prof. Erhard Schafler in Wien mittels Röntgenanalyse angefertigt. Dies geschieht per „X-Ray line profile analysis“ [KZS⁺11]. Dazu wird ein Diffraktometer mit zwei Kristallen und einer rotierenden Kupfer-Anode vom Typ Rigaku MM-9 mit einem linearen positionssensitiven Röntgendetektor vom Typ INEL CPS590 eingesetzt. Der bestrahlte Bereich ist ca. $0,2\text{mm} \times 1\text{mm}$ groß. Es wurden die Reflexe 111, 200, 220, 311, 222 aufgezeichnet und mittels der von Ungar et al. [UGRB01] publizierten Methodik analysiert. Dabei wurde die Peakverbreiterung bei Anwesenheit von Defekten als Grundlage benutzt.

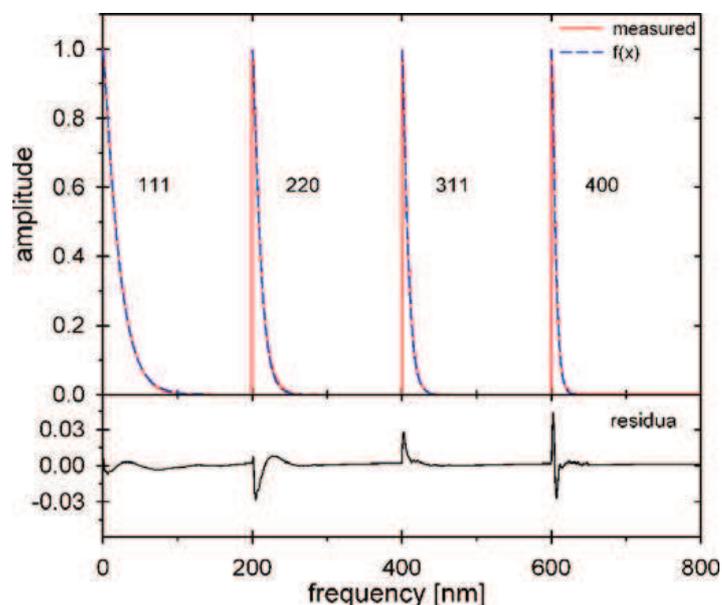


Abbildung 3.13.: Beispiel für einen Multiple Whole Profile (MWP) Fit. Hier zum Einfluss hydrostatischen Drucks auf stark plastisch verformtes Kupfer. [Sch10]

Der Effekt der Peakverbreiterung ist eine Konsequenz der Gitterverzerrung durch anwesende Defekte. Um die gewünschten Informationen aus der Verbreiterung zu beziehen, gibt es mehrere Methoden, deren Wahl in Abhängigkeit von der vorliegenden Mikrostruktur, aber auch der gesuchten Information zu treffen ist. Direkt aus der Verbreiterung lässt sich zum Beispiel die mittlere Größe der kohärent streuenden Domänen erhalten, welche mit den kleinsten unverzerrten Volumina in Beziehung steht. Dies ist nicht zwangsläufig mit der mikroskopisch bestimmten Korngröße gleichzusetzen. Bei der MWP-(multiple whole profile) Analyse, zu sehen in Abbildung 3.13, wird der Verlauf des aufgezeichneten Röntgenspektrums mittels einer Fourier-Analyse beschrieben. In der Analyse erfolgt ein Vergleich zwischen theoretischem und gemessenem Spektrum, deren Ergebnis im unteren Bereich der Abbildung 3.13 zu sehen ist. Zum Vergleich der

Größe der Kristallite sind in dieser Arbeit EBSD Aufnahmen hinzugezogen worden. Für eine weitere Optimierung des Anfittens ist eine Kenntnis des Verformungsgrads notwendig, da die Peakverbreiterung auch ein Ergebnis eingebrachter Verformungen ist.

4. Thermische Vorbehandlung in ECAP Nickel

Erklärtes Ziel dieser Messreihe war es, den Einfluss von Vorauslagerungen auf die Diffusionsergebnisse herauszufinden. Zu diesem Zweck wurden fünf Proben des gleichen Ausgangsmaterials für ein identisches Diffusionsexperiment präpariert. Einziger Unterschied war eine thermische Vorbehandlung bei unterschiedlichen Temperaturen für jeweils drei Stunden. Anschließend wurde eine Mikrostrukturcharakterisierung mittels EBSD durchgeführt.

Um einen 'as prepared'-Zustand zum Vergleich zu haben, wurde eine Probe, im Folgenden mit „S1“ bezeichnet, ohne vorherige Auslagerung den gleichen Experimenten unterzogen. Wie unter 3.1 und 3.1.1 beschrieben ist der 'as prepared'-Zustand nach Route B_c4 im ECAP-Verfahren verformtes Nickel der Reinheit 2N6.

Im Anschluss an die EBSD-Messung wurde die Diffusionsmessung wie in Kapitel 3.2 beschrieben durchgeführt. Die Temperatur der Diffusionsglühung war dabei in jedem Fall 400 Kelvin und sie dauerte drei Tage (400K/3d). Im Anschluss an die Glühung folgten das Reduzieren der Probe und das Schichtenteilungsexperiment. Alle Parameter und Hilfsmittel dieser Experimente, seien es Schleifpapier, Schmiermittel, Öfen und Tracerquellen wurden gleichgehalten, um mögliche Einflüsse auszuschließen. Für jede Probe wurde im Anschluss eine zusätzliche Diffusionsmessung zum Ausschluss von Porositäten vorgenommen. Der genaue Ablauf dieser Messung mit Silbertracer ist unter 3.2.1 erklärt. Aufgrund dieser Messung wurden keine für die Diffusion relevanten perkolierenden Porositäten in den Proben vermutet.

Der Ablauf der Messreihe ist in Abbildung 4.1 noch einmal im Detail aufgeführt.

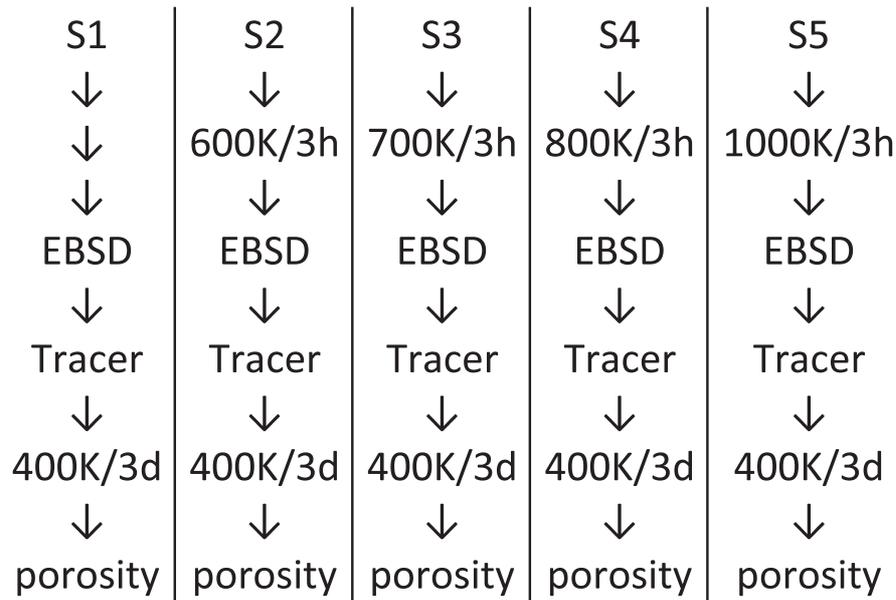


Abbildung 4.1.: Ablauf der Messreihe: Diffusion nach Vorauslagerung von ECAP-Nickel

4.1. EBSD

Vorweg sei zu erwähnen, dass die EBSD-Aufnahmen in jedem Fall mit Blick in Diffusionsrichtung gemacht wurden, also auf der Oberfläche der Proben, die nach dieser Elektronenmikroskopmessung, wie sie waren, geätzt und mit Tracer betropft wurden. Die Schichten des Diffusionsexperiments wurden orthogonal zur Verformungsrichtung oder zur Hauptachse des Probenzylinders geschliffen.

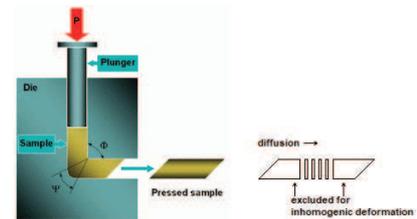


Abbildung 4.2.: Skizze zur Probenherkunft.

Die Mikrostruktur im 'as prepared'-Zustand ist in Abbildung 4.3 zu sehen. Eine für den ECAP-Prozess typische Textur ist dabei zu erkennen. Die Körner besitzen eine Elongation, und diese weist eine klare Vorzugsrichtung auf, was durch die Scherung der Körner bei der Verformung zu erklären ist. Diese Mikrostruktur kann in ECAP-Materialien regelmäßig beobachtet werden und entsteht in der flachen Verformungszone im Winkel des Kanals. Die genaue Ausprägung ist aber von der Wahl der Routen und Pässe sowie weiteren Rahmenbedingungen abhängig. Experimente haben gezeigt [Reg13], dass die Vorzugsrichtung der Körner im letzten Pass genau horizontal in der Scherungszone erzeugt wird. Es wurde ebenfalls ausgeschlossen, dass diese Mikrostruktur von der Reinheit des Materials abhängig wäre. Die Korngröße ist durch die Elongation schwer eindeutig festzulegen, weswegen zwei Wer-

te für beide Achsen der Körner herangezogen wurden. Quer zur Vorzugsrichtung sind Abstände von ≈ 270 nm üblich, entlang der Vorzugsrichtung sind es $\approx 1\mu\text{m}$.

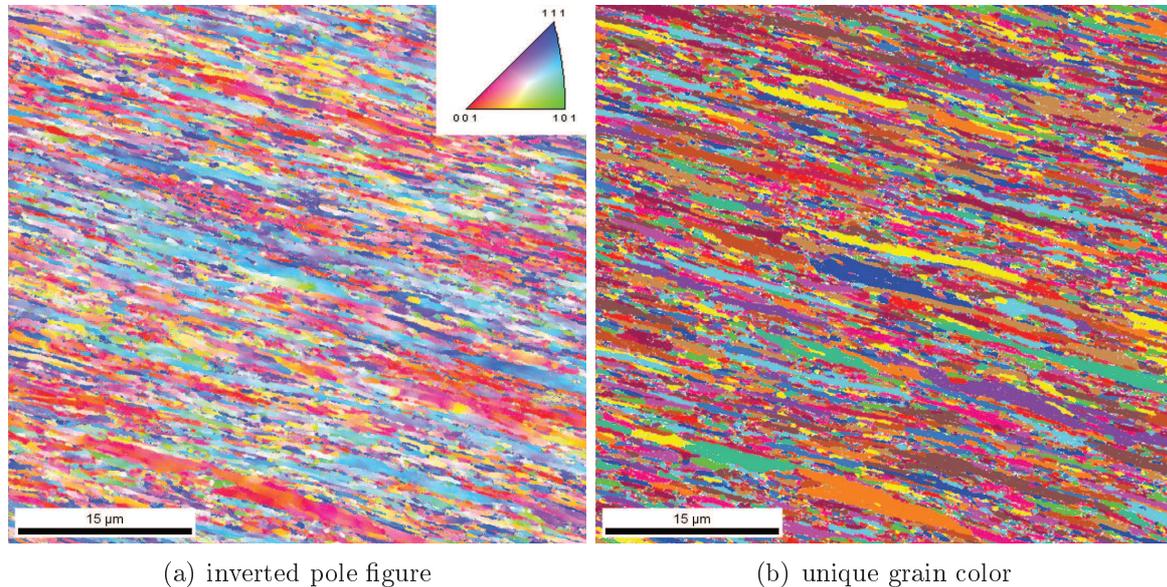
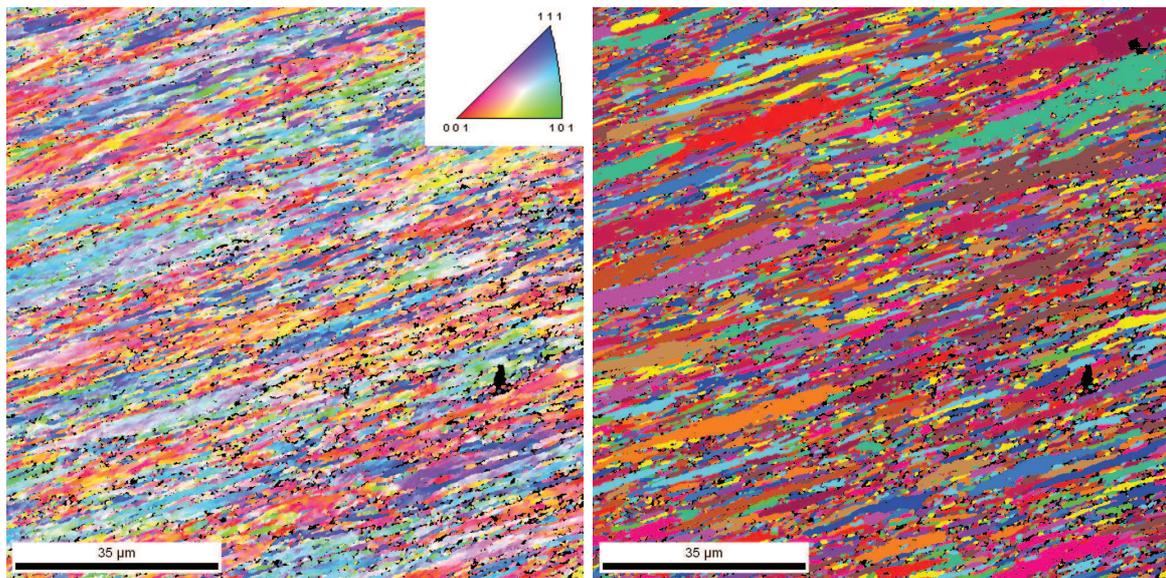


Abbildung 4.3.: S1: Mikrostruktur ECAP Ni as prepared

Eine leicht bimodale Verteilung ist zu erkennen. Einige Körner sind signifikant größer als andere, was in einer Normalverteilung zwar vorliegen mag, hier aber auffällig wirkt. Insbesondere sichtbar ist das in der UGC (Unique Grain Color)-Abbildung 4.3, da diese die einzelnen Körner besser erkennen lässt. Die Korngrößenverteilung in Abbildung 4.8 unterstreicht den Eindruck. Die Körner zeigen in der IPF-Map eine leichte Substruktur, was daran zu erkennen ist, dass es Farbgradienten innerhalb von Korngrenzen gibt. Dies ist ein bekanntes Merkmal deformationsverspannter Materialien. Verspannungen innerhalb der Körner sind wahrscheinlich und können somit für einen Farbgradienten in der Darstellung der Körner sorgen. Die UGC-Map hilft zu erkennen, welcher Bereich als ein Korn identifiziert wird.

Lagert man das Material unter Schutzgas aus, beginnen insbesondere die vorher größeren Körner zu wachsen. Evident ist die Entwicklung, zusätzlich zu den Aufnahmen, in den Graphen in 4.8. Schon nach drei Stunden bei 600K wachsen die großen Körner signifikant und verstärken die bimodale Kornverteilung. Die kleinsten Körner des 'as prepared'-Zustands tauchen in der Verteilung nicht mehr auf, sind Teil der größeren Matrix geworden oder sind gewachsen. Bei steigender Temperatur und gleichbleibender Auslagerungszeit steigen die mittleren Korngrößen wie erwartet mit an. Die untere Grenze der Verteilung unterscheidet sich für 600 Kelvin (S2) oder 700 Kelvin (S3) jedoch kaum voneinander. Das Gefüge in S3 (nach 700 Kelvin Auslagerung)



(a) inverted pole figure

(b) unique grain color

Abbildung 4.4.: S2: Mikrostruktur ECAP Ni nach 600K/3h.

enthält jedoch weniger Körner mit $d < 1\mu m$ als S2 nach 600K. Das Kornwachstum findet hauptsächlich in den bereits größeren Körnern statt. Dies ist nicht ungewöhnlich und wird als diskontinuierliche Rekristallisation beschrieben. Treibende Kraft bei der Korngrenzmigration sind die Versetzungen, und somit bewegen sich die Grenzen von Körnern mit einer höheren lokalen Versetzungsdichte zuerst. Außerdem halten die Rotationsunterschiede zu den Nachbarkörnern sie davon ab, sich mit den Nachbarn zusammenzuschließen. Das Kornwachstum ist ein Prozess, der in Abstimmung mit den Nachbarkörnern stattfindet. Größere Körner, umgeben von kleineren Körnern, haben eine höhere Wahrscheinlichkeit, günstig orientierte Körner zu finden, ohne dass Rotationsarbeit geleistet werden muss, was bei niedrigen Temperaturen nicht unbedingt aktiviert ist. Größere Körner umschließen kleinere Körner, und nach weiterer Auslagerung werden die kleineren Körner Teil der umschließenden Matrix werden.

Nach Auslagerung bei 800 Kelvin hat die Mikrostruktur sich vollkommen verändert. Eine charakteristische Textur ist nicht mehr zu erkennen. Eine Elongation ist nur bei wenigen kleineren Körnern noch zu erahnen. Die meisten Körner haben eine deutlich rundere Form bekommen. Nur wenige Körner haben noch eine längliche Form, die dann aber noch eine Vorzugsrichtung andeutet. Dieses leichte Überbleibsel der ECAP-Mikrostruktur ist im Vergleich zur Probe S5 (Auslagerung bei 1000K) besser zu erkennen. In beiden Zuständen sind Zwillinge eindeutig auszumachen. Allerdings fallen sie im Zustand S5 mehr auf. Der Graph der Missorientierungsverteilung verrät, dass bereits im Material S4 mehr Zwillinge vorhanden sind. Die Zwillinge bilden sich

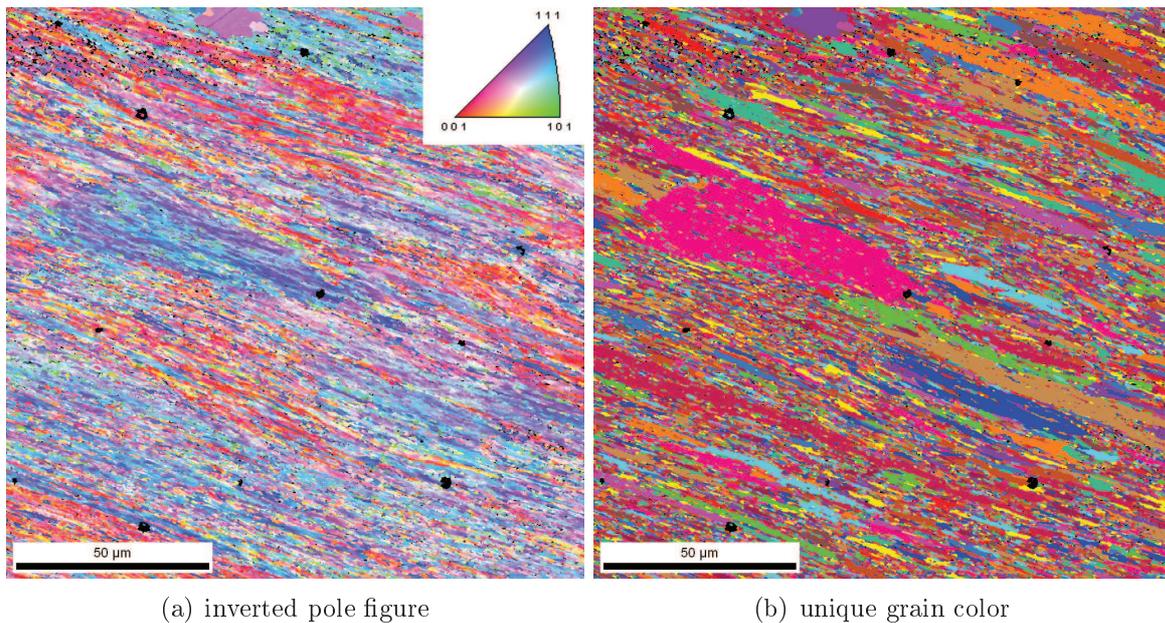


Abbildung 4.5.: S3: Mikrostruktur ECAP Ni nach 700K/3h

als Folge der Rekristallisation und sind ein bekanntes Phänomen.

Die Form und Lage der Körner gleichen der einer gut erhaltenen Probe. Schon für 800 Kelvin sind fast alle Körner mit Durchmesser $d < 1\mu\text{m}$ verschwunden. Der Anstieg der mittleren Korngröße für die verschiedenen Auslagerungsstufen, ist beginnend beim 'as prepared'-Zustand von $1,5\mu\text{m} \rightarrow 3,5\mu\text{m} \rightarrow 6,0\mu\text{m} \rightarrow 8,0\mu\text{m} \rightarrow 11,5\mu\text{m}$ gestiegen. Wie zuvor beschrieben ist die mittlere Korngröße für elongierte Körner ein unzureichender Parameter, ab S4 ist die Form der Körner allerdings näherungsweise äquiaxial.

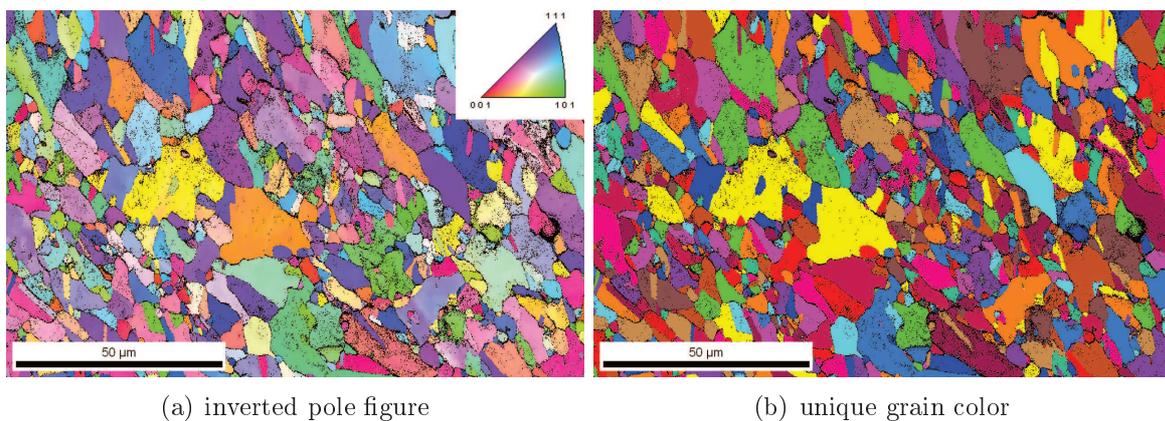
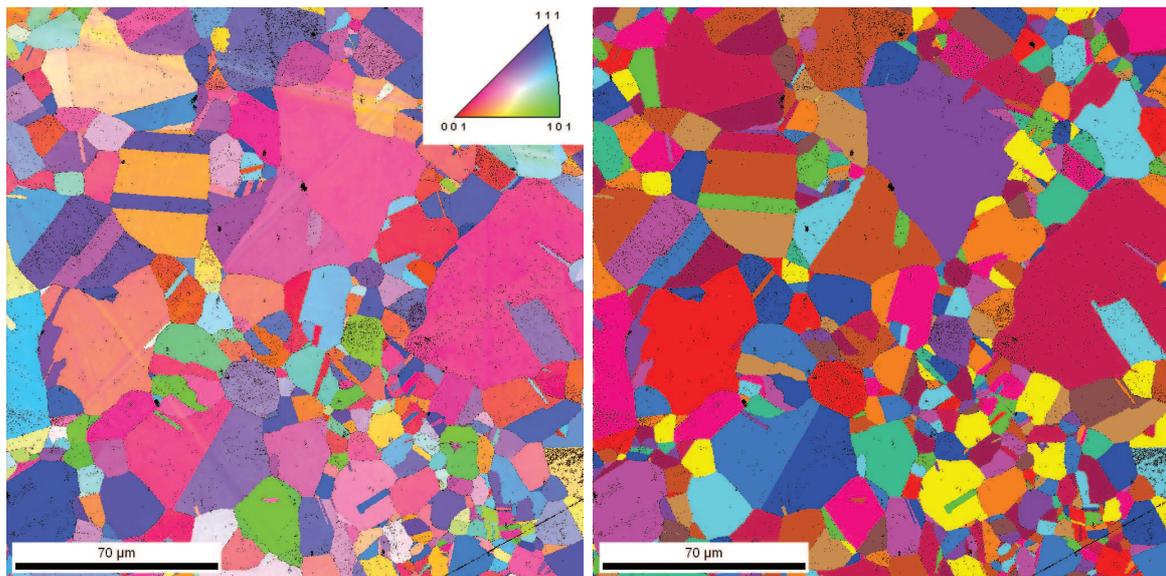


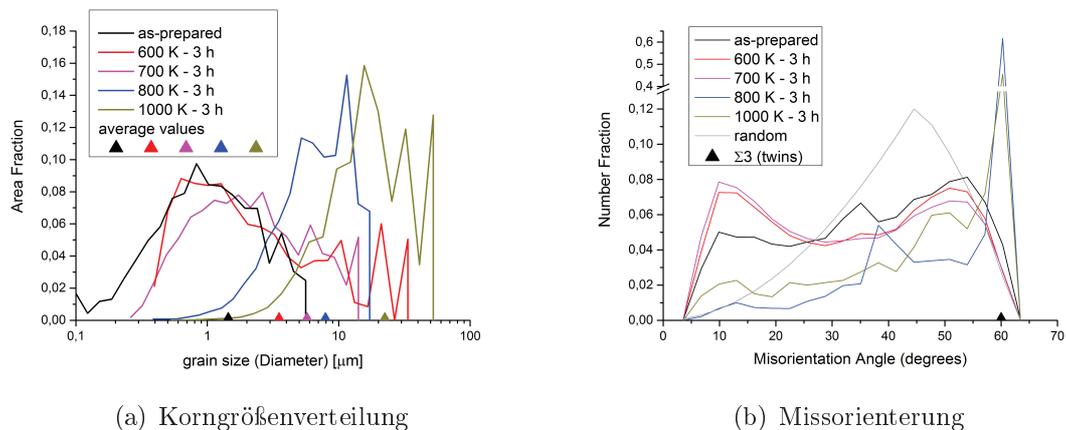
Abbildung 4.6.: S4: Mikrostruktur ECAP Ni nach 800K/3h

Als Erkenntnis dieses Experiments kann festgehalten werden, dass die Mikrostruktur zwischen 700 K und 800 Kelvin ihre stärkste Umwandlung erfährt. Die Erholung des



(a) inverted pole figure

(b) unique grain color

Abbildung 4.7.: S5: Mikrostruktur ECAP Ni nach 1000K/3h

(a) Korngrößenverteilung

(b) Missorientierung

Abbildung 4.8.: Entwicklung von Korngröße und Missorientierung

Gefüges setzt allerdings schon bei 600 K und vermutlich darunter ein. Folgt man bekannten Vorlagen, soll die Rekristallisationstemperatur für viele Werkstoffe bei einem Drittel der Schmelztemperatur liegen. Dies wäre für Nickel mit $T_m = 1728K$ in etwa $T_r \approx 620K$. Eine Rekristallisation ist allerdings nur in Ansätzen zu beobachten. Es ist davon auszugehen, dass sogenannte Deformationsbänder im Gefüge entstehen, an denen höhere Versetzungsdichten bestehen, was zu mehr Korngrenzen und somit den kleineren Körnern führt. Bei der Erholung wird dann das oben beschriebene anisotrope Erholungsgefüge sichtbar, da die stärker mit Defekten behafteten Bereiche zuerst mit deren Abbau beschäftigt sind. Als weiterer Hinweis sind hier die EBSD-Bilder 4.3

und 4.4 heranzuziehen, in denen die Deformationsbänder stärkere inhärente Gradienten und damit mehr Verspannungen enthalten. In den benachbarten Bereichen sind stärkere Kontrastwechsel zu beobachten und damit eine klare Begrenzung der Körner. Für die Diffusion können sich aus diesen Beobachtungen gewisse Annahmen ergeben. Da die ultraschnelle Diffusion der aktuellen Theorie nach auf der Präsenz von Nichtgleichgewichtskorngrenzen basiert, welche in diesem Material bereits nachgewiesen werden konnten, ist es nun möglich zu vermuten, dass diese Korngrenztypen, welche auf immense Defektdichten angewiesen sind, sich insbesondere in solchen Deformationszonen bilden. Die Stabilität dieser Bereiche gegenüber der Auslagerung ist ein Grund, warum die ultraschnelle Diffusion auch bei hohen Temperaturen nachgewiesen werden konnte.

4.2. Diffusion

Die Korngrenzdifffusion in ECAP [RBSD09] [FDR⁺11] und speziell in ECAP-Nickel [DRR⁺11] [DRG⁺15] ist in der AG Wilde schon lange ein Forschungsthema und viele Eigenschaften werden mittlerweile gut verstanden. Es ist bekannt, dass die Methode ECAP die Korngrenzen in einen metastabilen Hochenergiezustand versetzen, der eine stark erhöhte, ultraschnelle Diffusion zur Konsequenz hat. Die erhöhte Diffusivität soll dabei durch erhöhtes freies Volumen bedingt sein und sich signifikant vom Diffusionsverhalten relaxierter Großwinkelkorngrenzen unterscheiden. Die Nicht-Gleichgewichtskorngrenzen nach Nazarovs Modell sind jedoch thermisch nicht stabil und zerfallen nach bestimmter Zeit (siehe 2.15). Es konnte gezeigt werden [Reg13], dass die Nicht-Gleichgewichtskorngrenzen nur für Temperaturen bis 400K eine Relaxationszeit länger als die Diffusionszeit haben. Somit können diese nach Nazarovs Modell nicht für die stark beschleunigte Diffusion bei höheren Temperaturen verantwortlich sein. Eine Erweiterung von Nazarovs Modell um weitere metastabile Teilzustände wäre eine denkbare Möglichkeit. Eine Korngrenzsubstruktur wurde postuliert, welche Einfluss auf die Diffusionseigenschaften und die Relaxation des Hochenergiezustandes hat. Diffusionsexperimente an vorausgelagertem Material haben gezeigt, dass der hochenergetische Zustand der Korngrenzen durch gezieltes Wählen von Auslagerungstemperatur und -zeit irreversibel in einen weiteren Zustand überführt werden kann. Dies sei bedingt durch die Mobilität der Defekte, die stark von diesen Parametern abhängt. Es wird weiterhin ausgesagt, dass der Hochenergiezustand der Korngrenzen ein um bis 10% erhöhtes freies Volumen bedeutet. Die Korngrenzenergie sei in diesen Fällen 30% höher als bei relaxierten Großwinkelkorngrenzen. Dabei ist außerdem aufgefallen, dass

im SPD-Material nicht vorhandene Porositäten unter Umständen durch Auslagerung entstehen können. Dies geschieht durch weitere Akkumulation der Defekte an den, von perkolierender Porosität abzugrenzenden, inneren Oberflächen, sodass weiteres freies Volumen zur Öffnung der Kanäle führt. Diese Kanäle sind dann de facto Porositäten.

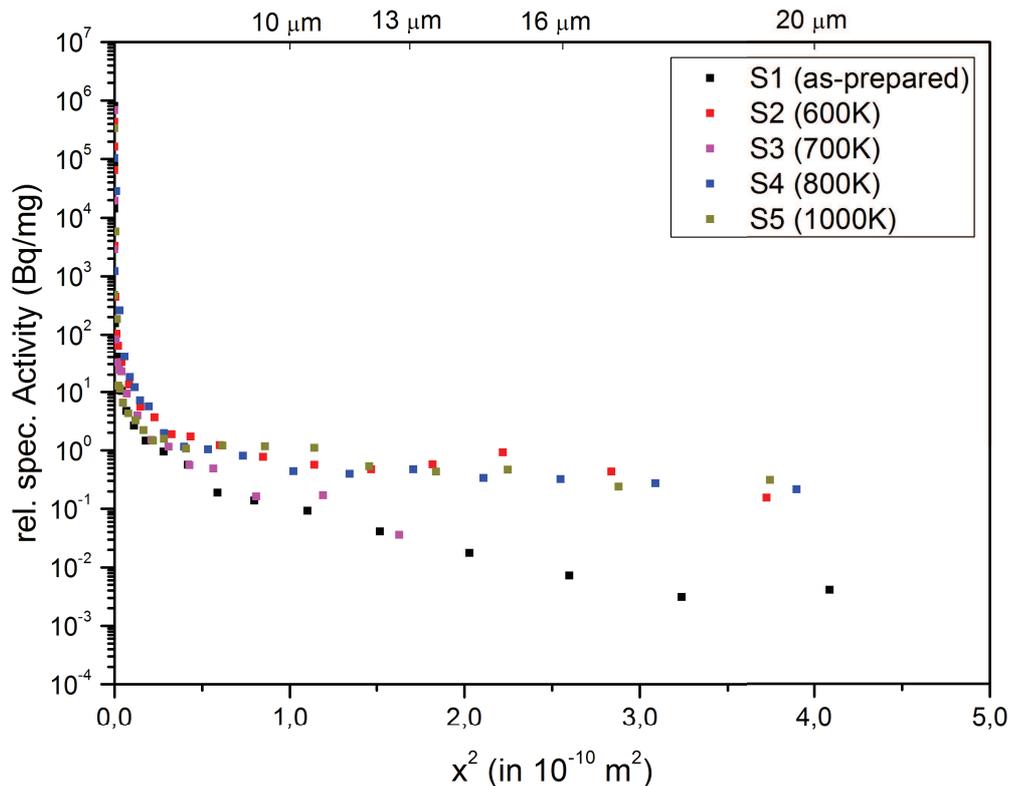


Abbildung 4.9.: Diffusionsprofile der Zustände S1-5 im Überblick.

Alle Diffusionsprofile wurden nach Harrisons Stadium-C-Kinetik ausgewertet. Durch Wahl der Diffusionsparameter wird davon ausgegangen, dass die Diffusion nur entlang der Korngrenzen stattfindet. Die Vorauslagerungstemperaturen haben sich für alle Proben unterschieden, die Diffusionstemperaturen waren aber in jedem Fall 400K für drei Tage. Diese Temperatur wurde gewählt, da hier, wie oben beschrieben, die Nicht-Gleichgewichtskorngrenzen noch nicht während der Diffusionsglühung komplett relaxieren. Die Korngrenzdiffusion wird als Volumendiffusion, ausschließlich in den Korngrenzen, betrachtet. Die Mikrostrukturuntersuchungen haben schon gezeigt, wie sich das Material nach der Auslagerung gegenüber dem Ausgangszustand verändert hat. Die größte Änderung hat zwischen 700 und 800 Kelvin stattgefunden. Es wäre zu erwarten, dass Diffusionskanäle, die von der besonderen Mikrostruktur der stark plastischen Verformung abhängig sind, so nicht mehr vorhanden sind. In der Realität zeigt sich

ein unerwartetes Verhalten. Während die Diffusion im 'as prepared'-Material von den bisherigen Ergebnissen nur leicht abweicht (siehe 4.10), erfährt das vorausgelagerte Material eine starke Erhöhung der Diffusionskoeffizienten. Dies betrifft allerdings nicht den gemessenen Wert für eine Auslagerung bei 700 Kelvin.

Am Wegprofil ist zu erkennen, dass die Eindringtiefen sich für keine der Proben unterscheiden, bis auf eben die bei 700 Kelvin ausgelagerte. Schon am Wegprofil ist aber zu erkennen, dass die 'as prepared'-Probe eine geringere Diffusivität aufweist.

Da die Entstehung neuer, schnellerer Diffusionspfade bereits postuliert wurde, kann dieses Ergebnis als Bestätigung gesehen werden. Es ist denkbar, dass sich die eine Probe zufällig entgegen der Erwartung verhält. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass die Formung neuer Diffusionskanäle in diesem Fall einfach noch nicht ausreichend angeregt wurde. Die Vorauslagerungszeiten waren mit drei Stunden absichtlich kurz gewählt worden. Eine Überprüfung der genauen Gründe konnte leider wegen fehlendem Probenmaterial nicht durchgeführt werden.

Die Ergebnisse für Diffusion im 'as prepared'-Zustand (schwarze Sterne in Abbildung 4.10) weichen von den bisher bekannten Werten für B_{c4} ECAP-Nickel der gleichen Reinheit ab. Die Steigung gleicht eher der des abknickenden Teils für $T > 400K$. Es scheinen schon bei $T < 400K$ die aktivierten Diffusionskanäle zur Verfügung zu stehen. Um den 'as prepared'-Zustand der beiden Proben vergleichen zu können, wurde eine vergleichende differenzkalorimetrische Messung durchgeführt.

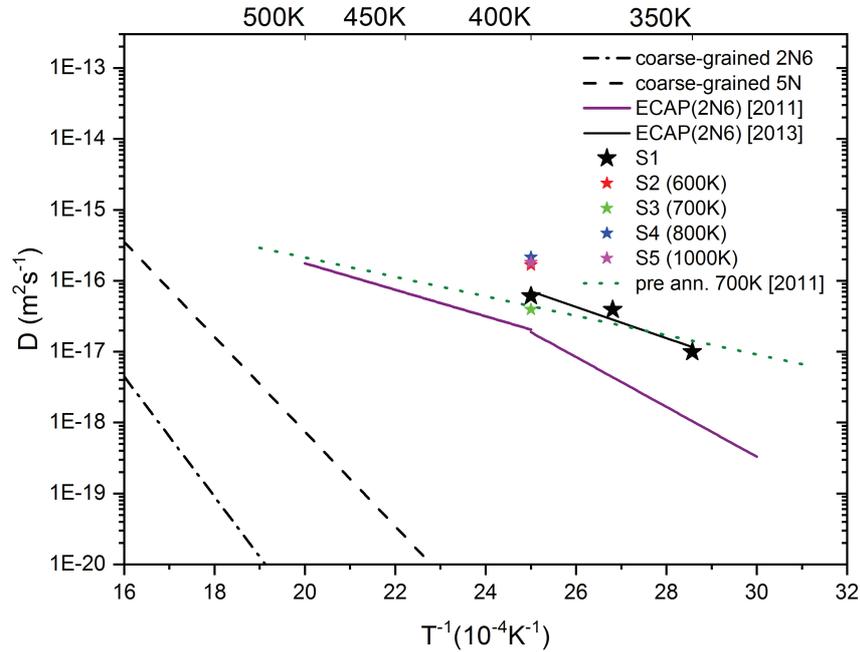


Abbildung 4.10.: Arrhenius-Beziehung der Diffusionskoeffizienten zu S1-5 im Vergleich zu denen in Nickel unterschiedlicher Reinheit grob- und feinkörnig.

| Sample | pre annealing | Diff. annealing | $D_{slow}(m^2s^{-1})$ | $D_{fast}(m^2s^{-1})$ |
|--------|---------------|-----------------|------------------------|------------------------|
| as p. | - | 350 K / 72 h | - | 9.89×10^{-18} |
| as p. | - | 373 K / 72 h | - | 3.90×10^{-17} |
| S1 | - | 400 K / 72 h | 8.67×10^{-17} | 5.91×10^{-17} |
| S2 | 600 K / 3 h | 400 K / 72 h | 5.77×10^{-18} | 1.73×10^{-16} |
| S3 | 800 K / 3 h | 400 K / 72 h | 4.61×10^{-18} | 4.23×10^{-17} |
| S4 | 800 K / 3 h | 400 K / 72 h | 7.94×10^{-18} | 2.29×10^{-16} |
| S5 | 1000 K / 3 h | 400 K / 72 h | 5.22×10^{-18} | 1.46×10^{-16} |

Tabelle 4.1.: tabellarische Übersicht der Diffusionsergebnisse zur Messreihe S1-5.

4.3. DSC

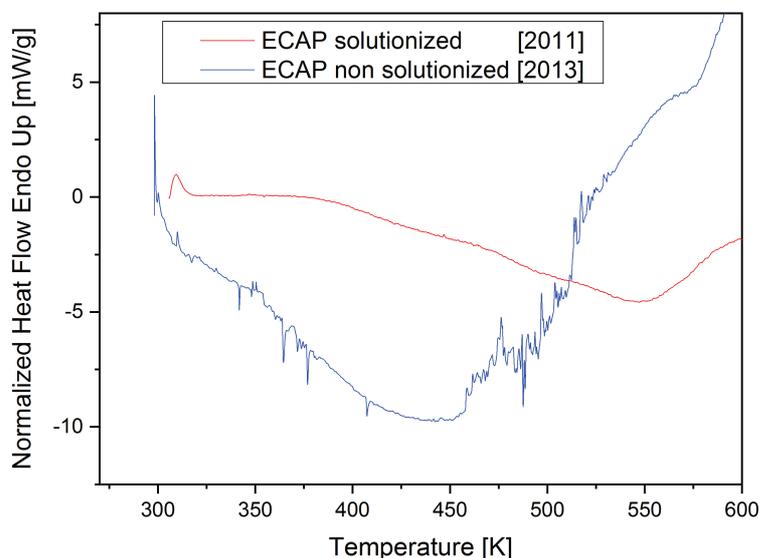


Abbildung 4.11.: Ergebnis Differenzkalorimetrie am vorliegenden ECAP-Ni im Vergleich zum ECAP-Ni untersucht durch G. Reglitz.

Die hier dargestellten DSC-Kurven zeigen beide die Differenz aus erstem und drittem Durchgang einer Messung mit $10\text{K}/\text{min}$ Heizrate. Das genauere Prozedere ist in 3.4 erklärt. Beide Messungen sind an 2N6-Nickel aus dem gleichen Ausgangsmaterial hergestellt worden. Beide sind in Australien in der gleichen ECAP-Anlage, unter den gleichen Bedingungen, in einer B_c4 -Route verformt worden. Trotzdem zeigt sich in der DSC-Messung ein signifikanter Unterschied zwischen beiden Messungen. Von leichten Schwankungen abgesehen zeigen beide Signale ein recht eindeutiges Minimum. Dieses sitzt für die rote Linie, die aktuelle Messreihe, wesentlich weiter links (bei niedrigeren Temperaturen) als für die blaue Linie, die älteren Messungen. Das Signal zeigt, bei welchen Temperaturen die erste Erholung einsetzt. Es wird also durch diese Messung gezeigt, dass die eine ECAP-Probe weniger temperaturstabil ist als die andere. Geht man davon aus, dass der ECAP-Prozess konstante und reproduzierbare Ergebnisse liefert, ist dies natürlich schwer zu erklären. Tatsächlich findet sich in der Herstellung beider Proben doch ein Unterschied, der aber bisher nicht unbedingt als signifikant angesehen wurde. Die 2011er ECAP-Proben wurden nach dem Schneiden aus dem Nickelblock und vor dem ECAP-Prozess bis zur vollständigen Erholung ausgelagert. Dabei wurde das Material für drei Tage bei über $1000\text{ }^\circ\text{C}$ im Ofen gelagert. Anschließend wurde der Ofen langsam heruntergekühlt ($\approx \frac{100\text{ }^\circ\text{C}}{\text{Tag}}$). Dieser Prozess wurde 2011 aus

Gründlichkeit des Experimentators durchgeführt. Für das 2013er Material wurde diese Erholung ausgelassen, sodass ein grobkörniges, aber weiter nicht definiertes Material für ECAP verwendet wurde. Bisher war davon ausgegangen worden, dass SPD in der Lage ist, dem Material einen definierten Endzustand beizubringen, ohne dass eine Abhängigkeit vom Ausgangszustand bestünde. Zu den gewünschten Ergebnissen wurden insbesondere das verfeinerte Gefüge und das damit einhergehende bessere plastische Verhalten, die Zugfestigkeit, gezählt. Dies wurde auch im vorliegenden Fall realisiert. Im 'as prepared'-Zustand unterscheiden sich die Mikrostrukturen nicht signifikant. Die Mikrostrukturstabilität bei thermischer Behandlung scheint hingegen stark von der Vorgeschichte des Materials abzuhängen.

4.4. Analyse und Diskussion

Es konnte gezeigt werden, wann und in welchem Maße sich das Gefüge erholt. Auffällig ist dabei insbesondere die heterogene Struktur, die sich bei partieller Erholung bei niedrigeren Temperaturen zeigt. Dabei wird zum Beispiel verdeutlicht, wie sich feine Körner, die zueinander in kleinwinkliger Missorientierung stehen, zu größeren Körnern zusammenschließen. Dies ist insbesondere am Vergleich der UGC- und IPF-Bilder zu erkennen. Die Verformungstextur vom ECAP-Prozess verschwindet ab Temperaturen von $T > 700K$, und dieser Temperaturbereich ist auch interessant, wenn man die Diffusion betrachtet. Die Diffusion weicht von den anderen Proben insofern ab, dass die Diffusivität der in 'as prepared'-Material entspricht.

Als wichtigste Erkenntnis kann aus diesen Experimenten mitgenommen werden, dass die thermische Stabilität der Mikrostruktur in signifikantem Maße von der Vorgeschichte abhängt. Anders als vermutet egalisiert die starke plastische Verformung den Ausgangszustand nicht vollkommen. Es lassen sich zwei Pfade der Probenherstellung gegenüberstellen, auch wenn diese aus dem gleichen Ausgangsblock 2N6-Nickel stammen. Das ist zum Ersten das Verformen per ECAP eines vollständig lösungsgeglühten Stücks Nickel. Dieser Ausgangszustand wird „solution annealed“ oder „lösungsgeglüht“ genannt. Beim zweiten Weg wird der ECAP-Prozess an einem Stück Nickel aus dem Ausgangsblock ohne weitere Behandlung durchgeführt. Dieser Ausgangszustand wird als 'as cast' beschrieben.

Bei der Untersuchung des ersten Zustands, ECAP am lösungsgeglühten Nickel, fällt auf, dass im 'as prepared'-Zustand keine Porosität im Material zu finden ist und die Nichtgleichgewichtskorn Grenzen erst nach einer weiteren Auslagerung innere Oberflächen oder poröse Kanäle zur schnellen Diffusion ausbilden.

Der zweite Zustand, 'as cast' deformiert, weist eine auffällig weniger stabile Mikrostruktur auf. Die Erholung beginnt bei niedrigeren Temperaturen, und es zeigen sich sofort schnelle Diffusionspfade, die schon im 'as prepared'-Zustand die Charakteristik poröser Diffusionskanäle aufweisen. Tatsächlich ist die Diffusivität im vorliegenden 2N6-Nickel, wie im Arrhenius-Plot 4.10 zu sehen, vergleichbar zu der in vorausgelagertem Nickel, welches im lösungsgeglühten Zustand verformt wurde. Die Vorauslagerung geschah nach dem Verformen und vor dem Diffusionsexperiment bei 700°C für 2 Stunden. Die weniger stabile Mikrostruktur scheint im vorliegenden Material schon bei einfachen Diffusionsexperimenten ohne vorheriges Auslagern neue Diffusionskanäle zur Verfügung zu stellen.

Zum Thema Diffusion in ECAP-Material sind bisher durch Divinski et al. einige wichtige Kenntnisse hervorgegangen. Ein besonders wichtiges Phänomen ist dabei die Änderung des Diffusionsverhaltens nach Vorauslagerung. Dabei ist insbesondere eine Änderung des Diffusionsverhaltens bei Vorauslagerungstemperaturen unter beziehungsweise über 400 K zu beobachten.

Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass nach Vorauslagerung über 400 Kelvin ein anderes Diffusionsverhalten als im 'as prepared'-Zustand zu beobachten ist. Insbesondere bei anschließenden Diffusionsversuchen mit Temperaturen unter 400 Kelvin wird auffällig, dass die Vorauslagerung eine signifikante Veränderung der Diffusionskanäle erwirkt hat. Die Diffusion findet bei diesem Zustand stark beschleunigt statt (siehe dazu 4.12). Es kann aber für verschiedene Diffusionstemperaturen ein linearer Zusammenhang im Arrheniusdiagramm erkannt werden.

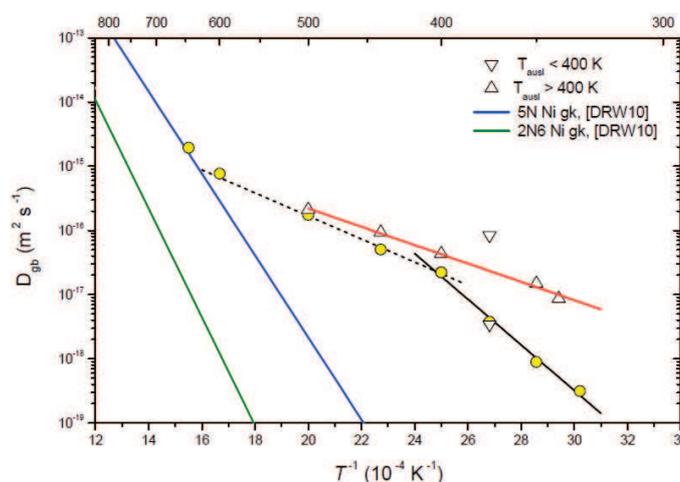


Abbildung 4.12.: Arrheniusdiagramm nach Vorauslagerung bei Temperaturen um 400 Kelvin, von G. Reglitz. [Reg13]

Diese Messungen lassen den Rückschluss zu, dass innere Oberflächen entstanden sind

welche eine schnellere Diffusion erlauben. Dieser Rückschluss fußt zum einen auf der Bestimmung der Aktivierungsenthalpie auf $Q \approx (27 \pm 1) \text{kJ/mol}$. Dies ähnelt der in anderen Experimenten bestimmten Enthalpie für die Oberflächenselbstdiffusion von Nickel (bestimmt zu $Q \approx (36 \pm 4) \text{kJ/mol}$ [TG80]). Es konnte zum anderen gezeigt werden, dass diese Messung nicht auf der bloßen Penetration von Tracer mittels perkolierender Porosität beruht. Dies ist evident in der Tatsache, dass die Diffusivität eine offensichtliche Temperaturabhängigkeit aufweist. Bevor der Mechanismus der Entstehung dieser Kanäle weiter beschrieben wird, soll die Abgrenzung zu den Experimenten nach Vorauslagerung bei 400 Kelvin erfolgen.

Bei Vorauslagerung bei 400 Kelvin und anschließender Diffusion bei 373 Kelvin wurden zwei Beiträge zum Diffusionsprofil gefunden, welche zum einen auf die typische Korngrenzdifffusion zurückgeführt wurden. Der andere Anteil ist ein Produkt von perkolierender Porosität und der damit verbundenen Tracerpenetration. Dies kann nicht als klassische Diffusion beschrieben werden, da sie die Geschwindigkeit der Oberflächendiffusion weit überschreitet.

Dies legt die Vermutung nahe, dass sich bei Temperaturen von 400 Kelvin grundlegend unterschiedliche Prozesse abspielen. Durch das Heranziehen von Kalorimetrie-messungen lässt sich zeigen, dass bei den Vorauslagerungen bei 400 Kelvin insbesondere Leerstellen und eventuell Leerstellen-Verunreinigungs-Cluster mobil sind. Diese sind laut der herangezogenen DSC-Messung zwar erst bei 431 Kelvin, oder 480 Kelvin für die Cluster, mobil, aber ein solcher Unterschied kann durch die einerseits isotherme Temperaturbehandlung beim Vorauslagern und die dynamische Behandlung im DSC (Heizrata 5 K/min) erklärt werden. Versetzungen sind ab 526 Kelvin mobil und annihilieren, womit sie zum DSC-Signal beitragen. Sind bei niedrigeren Temperaturen nur die Leerstellen mobil, können diese akkumulieren und so poröse Kanäle erzeugen. Dies könnte zum Beispiel an Tripellinien geschehen, wodurch gewährleistet wäre, dass Kanäle durch größere Teile des Materials möglich wären.

Wenn Versetzungen mobil werden, treffen diese früher oder später auf Leerstellen, wodurch sie weitere Mobilität erhalten und Versetzungsklettern ermöglicht wird. Dabei benutzte Leerstellen werden allerdings vernichtet und können so nicht mehr zu Tripellinien migrieren und dort poröse Kanäle erzeugen. Die Entstehung der inneren Oberflächen mit erhöhter Diffusivität ist vermutlich eine Kombination aus Hochenergiekorngrenzen und migrierten Versetzungen.

Wenn man diese Deutung der Prozesse auf die Messungen dieser Arbeit überträgt, besteht bereits im 'as prepared'-Zustand ein Netzwerk aus inneren Oberflächen. Der hier vorliegende ECAP-Zustand, welcher sich lediglich über die thermische Behandlung vor

dem ECAP-Prozess unterscheidet, verfügt also über einen Korngrenzzustand, welcher bereits über ausreichende Defekte verfügt, diese Diffusionspfade zur Verfügung zu stellen. Diese zerfallen aber in allen vorliegenden Zuständen außer bei einer Temperatur (S3 bei 700 Kelvin) in echte poröse Kanäle. Für den 'as prepared'-Zustand ist das gleiche temperaturabhängige Verhalten zu erkennen wie für Reglitz' über 400 Kelvin vorausgelagerte Proben.

An den EBSD-Messungen ist zu erkennen, dass in Zustand S3 eine Teilerholung stattfindet, welche das Gefüge in einem stark bimodalen Zustand hinterlässt. Es wäre denkbar, dass in diesem Fall eben genug Umstrukturierungen im Gefüge stattgefunden haben, um die vorher vorhandenen Kanäle nicht in perkolierende Porosität umzuwandeln, sondern mehrere erholungsbedingte Hindernisse in Form großer Körner entstehen zu lassen, was ein zu tiefes Eindringen des Tracers verhindert.

Im Zusammenhang mit dieser Messreihe galt es die Frage zu beantworten, ob der Ausgangszustand beim SPD eine große Rolle spielt. Dazu ist ein Verweis auf die Arbeiten von Straumal et al. ([SMB⁺12] & [SKK⁺16]) angebracht, der das Konzept der „effective temperature“ benutzt, um zu erklären, dass dies eben nicht der Fall wäre, der Ausgangszustand aufgrund dieses Konzepts also keine Rolle spielt. Straumal basiert dieses Konzept auf Arbeiten von G. Martin aus 1984 [Mar84], in denen er Phasendiagramme für Nichtgleichgewichtszustände anhand von bestrahltem Material diskutiert. Straumal sagt, die stark plastische Verformung ermögliche Prozesse, ähnlich einer entropiegetriebenen Diffusion, bis hin zu Phasenumwandlungen. Dabei benötigt der Prozess niedrigere Temperaturen, als der Werkstoff im Gleichgewicht benötigen würde, und die effektive Temperatur ermöglicht eine Annäherung der ablaufenden Prozesse über klassische Phasendiagramme im Gleichgewicht bei einer höheren, effektiven Temperatur. Die Atombewegung wird in diesem Fall durch die plastische Verformung induziert, und diese Bewegung findet, analog zur Volumendiffusion, im gesamten Gefüge statt, kann aber auch vereinzelte Lokalisierungen in Korngrenzen haben. Wenn die Verformung ähnlich einer Diffusionsfront durch das Material wandert und die Matrix wie die Korngrenzen betroffen sind, sollte eine gewisse Egalisierung des Ausgangszustands vorliegen und eine totale Durchmischung erfolgen, welche in alleiniger Abhängigkeit von der Art der stark plastischen Verformung definierte Endzustände erzeugt, sogenannte „equi-final states“. Dem widerspricht zumindest in diesem speziellen Fall das vorliegende Ergebnis. Die 'as prepared'-Zustände, die durch das ECAP an lösungsgeglühtem und as cast 2N6-Nickel erzeugt wurden, erscheinen auf den ersten Blick identisch. Die Gefüge beider Zustände ähneln sich im Hinblick auf Korngröße und Defekte hinreichend. Erst thermische Behandlung offenbart die Unterschiede und zeigt, dass lösungsgeglühtes,

stark plastisch verformtes Material erst bei höheren Temperaturen Erholungsverhalten zeigt. Die Homogenisierung, die eine Lösungsglühe im Material bewirkt, konnte durch die plastische Deformation nicht allein bewirkt werden. Die Untersuchungen zur Diffusion zeigen Unterschiede in den kinetischen Eigenschaften der Korngrenzen in den beiden 'as prepared'-Zuständen. Im weniger stabilen 'as cast'-ECAP findet bei niedrigen Temperaturen eine Diffusion statt, die bei lösungsgeglühtem ECAP erst durch Vorauslagern erzielt werden konnte. Dies lässt die Vermutung zu, dass die Korngrenzen ohne Lösungsglühe nach dem ECAP bereits innere Oberflächen zur Diffusion zur Verfügung stellen. Diese inneren Oberflächen waren im lösungsgeglühten ECAP-Material erst nach einer Vorauslagerung verfügbar, weil Defekte zur Korngrenze diffundieren mussten, um hier freies Volumen für diese Kanäle zur Verfügung zu stellen. Wenn die Korngrenzen im 'as cast'-Material schon Defekte akkumuliert hatten, schaffte es die anschließende Deformation nicht, diese wieder über das Gefüge zu verteilen oder sogar auszuheilen, wie es in einer Lösungsglühe der Fall gewesen wäre. Wenn eine deformationsgetriebene Atombewegung durch das Gefüge propagiert, kann nicht davon ausgegangen werden, dass jede Art von Korngrenze eine vergleichbare Umformung erfährt. Der erzeugte Zustand ist nicht eindeutig und basiert auf der spezifischen Gefügestruktur im Prä-SPD-Zustand.

5. Heterogene Mikrostruktur und Zwillinge in Harmonic Nickel

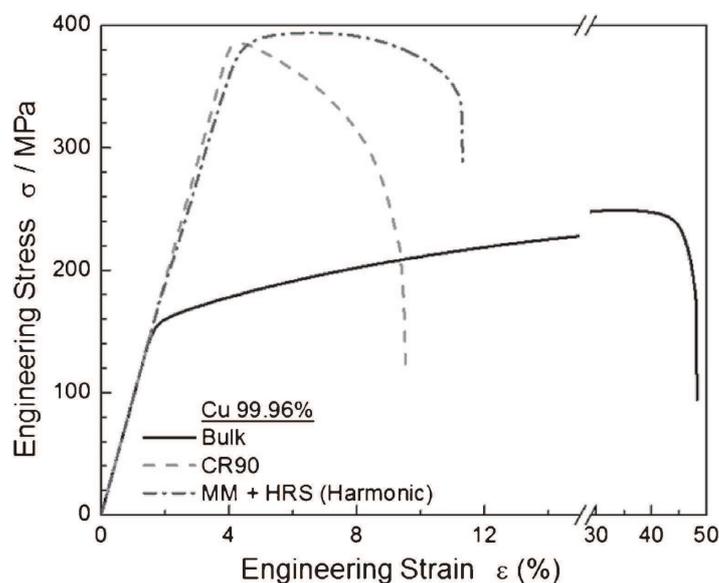


Abbildung 5.1.: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von gewalztem, grobkörnigem und harmonischem Kupfer. [OFA13]

Harmonisches Nickel zeichnet sich durch seine auffällige Mikrostruktur aus. Diese entsteht durch einen mehrstufigen Herstellungsprozess, welcher in 3.1.3 genauer beschrieben wird. Die Mikrostruktur zeichnet sich durch klar begrenzte feinkörnige und grobkörnige Bereiche aus. Dabei umschließen die feinkörnigen Bereiche in einer wabenähnlichen Struktur die grobkörnigen. Die feinkörnigen Bereiche bilden somit ein Netz, welches das gesamte Material durchdringt. So besteht die Möglichkeit, dass die Korngrenzen der deformierten, und damit feinkörnigen, Zonen voll zur makroskopischen Diffusion beitragen können. Durch das Sintern erfährt das Gefüge eine thermisch aktivierte Erholung und befindet sich somit in einem teilentspannten Zustand. Für diese Arbeit ist „Harmonic Nickel“ ein interessantes Material, um zu untersuchen, welches Potenzial in solchen Korngrenzen gespeichert ist und ob sich Diffusion in einer vergleichbaren Geschwindigkeit wie in SPD-Material finden lässt. Die Wabenstruktur der

bimodalen Mikrostruktur ist der Grund für die speziellen mechanischen Eigenschaften harmonischer Materialien. Wie in der Einleitung erklärt ist ein Kompromiss aus hoher Zugfestigkeit und guter Duktilität, obwohl erwünscht, nur schwer zu realisieren. Harmonisches Nickel kombiniert durch seine bimodale Struktur das Beste aus beiden Welten. Abbildung 5.2 zeigt ein Modell, nach dem die Längung eines harmonischen Festkörpers auf der Verformung der Netzstruktur basiert. Die grobkörnigen Bereiche können mehr Defekte aufnehmen, was zu einer Verlängerung des plastischen Bereichs in der Spannungs-Dehnungs-Kurve in Abb. 5.1 führt. Es ist ersichtlich, dass die Zugfestigkeit der einer gewalzten, und damit homogen verformten, Probe gleicht. Im harmonischen Nickel beginnt die Einschnürung erst bei höherer Dehnung, außerdem sind Bruchdehnung und Zugfestigkeit nochmals erhöht. Ein unterschiedliches Fließverhalten erzeugt zudem eine andere Kurvenform.

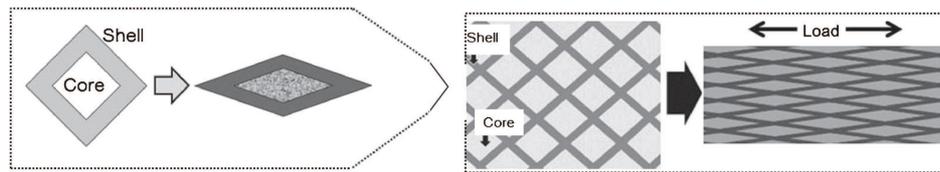


Abbildung 5.2.: Modell, wie ein harmonisches Gefüge verformt.[OFA13]

Zur allerersten Charakterisierung bietet sich eine kalorimetrische Messung mittels DSC an. Man würde erwarten, dass die stark geordnete Struktur des harmonischen Nickels unter Temperatureinfluss in ein regelloses Gefüge zerfallen würde. Diese Erholung wäre in einem DSC-Signal zu sehen, ebenso wie das Ausheilen niedrigdimensionaler Defekte. Die DSC-Messungen Abb. 5.3 deuten auf jeden Fall darauf hin, dass sehr wenige ein- und zweidimensionale Defekte in den Proben gespeichert werden. Selbstverständlich stellt die bimodale Mikrostruktur keine thermisch stabile Konfiguration dar, aber bis zu einer Temperatur von 400°C oder 673K ist kein Signal messbar, welches darauf schließen ließe, dass das Material sein Gefüge homogenisierte. Die Defekte, die mit der Mikrostrukturfeinung einhergehen, könnten also tatsächlich bereits beim Sintern annihiliert worden sein. Die Erfahrung zeigt, dass zumindest Leerstellen bei niedrigen Temperaturen mobil werden und nicht davon auszugehen ist, dass diese in großer Zahl in den Proben existieren. Die nächste Frage ist dann, wie sich Harmonisches Nickel in der Mikrostruktur unter thermischer Behandlung verändert und ob die Korngrenzen ein auffälliges Diffusionsverhalten zeigen.

Dass Harmonisches Nickel und Kupfer in Zugversuchen ein verbessertes Verhalten als gewalztes Material zeigen ist bereits bekannt [OFA13]. Da dies einer der erwünschten Effekte bei der SPD-Behandlung von Materialien ist und mit der verfeinerten

Mikrostruktur im starken Zusammenhang steht, ist es naheliegend, die anderen Eigenschaften zu vergleichen.

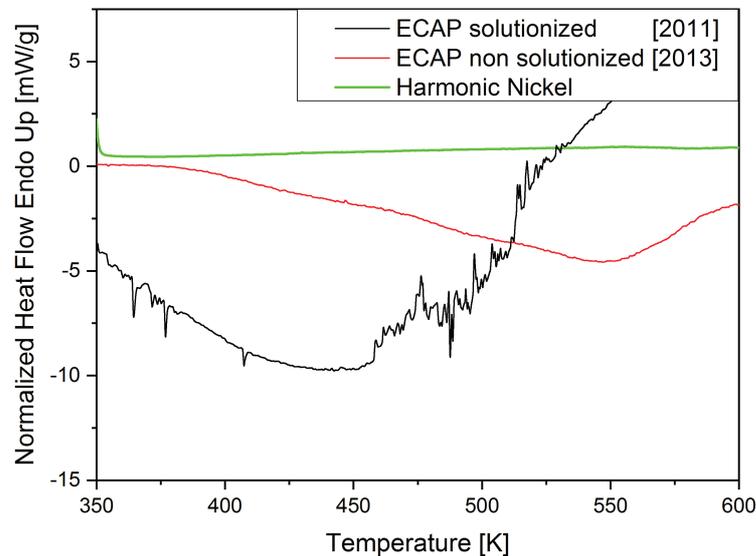


Abbildung 5.3.: DSC-Signal für Harmonisches Nickel; Differenz aus erstem und zweitem Signal. Probenmasse 101 mg. Endotherm oben. Im Vergleich, ECAP-Nickel von G. Reglitz [Reg13] (gemessen 2011) und aus eigener Arbeit (2013).

5.1. Diffusion

Alle Diffusionsmessungen an Harmonischem Nickel wurden von einem Porositätencheck (siehe Kapitel 3.2.1) begleitet, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Tracerpenetration nicht der Anwesenheit von Porositäten zugrundeliegt. Ergebnis eines solchen Diffusionsexperiments ist ein Nullprofil, welches in Abbildung 5.4 zu sehen ist. In diesem Profil wird eine Schicht ohne nennenswerte Aktivität durch einen leeren Kreis dargestellt. Da die Aktivität logarithmisch aufgetragen wird, werden zur besseren Lesbarkeit alle Werte ≤ 0 auf $1 = 10^0$ gesetzt. Die Nullprofile zeigen das Abfallen der Aktivität nach wenigen Mikrometern. Für die ersten Punkte kann der sogenannte „Grinding in Effekt“ verantwortlich gemacht werden. Dabei wird die hohe Oberflächenaktivität, die mit der Anfangsätzung nicht vollständig entfernt werden kann, leicht in die ersten

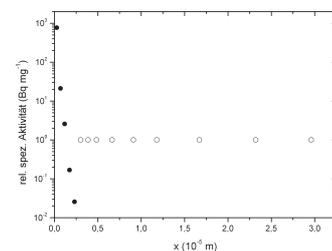


Abbildung 5.4.: Nullprofil der Silbertracermessung zum Nachweis nicht vorhandener Porositäten.

Schichten verschleppt. Dies ist einer der Gründe, weswegen die ersten Schichten sehr dünn gewählt werden sollten, um möglichst keinen Tracer in die relevanten Schichten zu verschleppen.

Im Wegprofil 5.5 ist gut zu erkennen, dass mit der Diffusionstemperatur die Eindringtiefe steigt. Auffällig ist außerdem ein Plateau in der Messung bei 600K. Diese Auffälligkeit könnte einen einfachen Grund haben. Die Tiefe, ab der das bekannte Diffusionsprofil beginnt, beträgt knapp $30\mu\text{m}$ (vgl. blaue Punkte Abbildung 5.5). Dies ist vergleichbar mit dem Durchmesser eines grobkörnigen Bereichs. Es wäre denkbar, dass in den grobkörnigen Bereichen oder in Angrenzung an die feinkörnige Matrix ein nicht perkolierender poröser Kanal existiert, durch welchen Tracer eindringen konnte und anschließend aus einer unter der Oberfläche liegenden Quelle weiter in die Probe diffundieren konnte.

Interessant ist nun, wie sich die Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu Messungen in ECAP-Nickel der Reinheit 2N6 einsortieren. Wie im Arrhenius Plot in Abbildung 5.6 sichtbar gibt es insbesondere für die 500K- und 600K-Messungen eine sehr gute Übereinstimmung. Es existiert also eine stark beschleunigte Diffusion in Harmonischem Nickel. Dies ist insofern relevant, da die bisherigen Kenntnisse nicht darauf schließen lassen, dass Harmonisches Nickel eine ähnliche Korngrenzstruktur enthält. Die in ECAP beschriebenen Nichtgleichgewichtskorngrenzen sind in Harmonischem Nickel nicht zu erwarten, schon wegen der Tatsache, dass sich das Material laut DSC-Messung in einem stabilen Zustand befindet, bei Temperaturen, in denen Nicht-Gleichgewichtskorngrenzen sonst zerfallen würden. Die Gemeinsamkeit liegt neben dem gemeinsamen Element Nickel, in der verfeinerten Mikrostruktur, die in Harmonischem Nickel eine Wabenstruktur besitzt. Die einkörnigen Bereiche umschließen die grobkörnigen komplett und bilden so ein Netzwerk, welches die gesamte Probe durchdringt. Es ist somit denkbar, dass dieses Netzwerk aus feinen Körnern einen Pfad für die beschleunigte Diffusion liefert. In feinkörnigem Nickel bekannter stark plastischer Verformungsprozesse sind die schnellen Diffusionspfade das Ergebnis starker Defektkoagulationen, welche zum Teil erst aktiviert werden müssen. Damit ist gemeint, dass sich erst durch Vorbehandeln bei Temperaturen unterhalb der Diffusionstemperatur Leerstellen an Korngrenzen zusammenfinden, um Potenzial und innerer Oberflächen für Diffusion zur Verfügung zu stellen. Wie im vorangegangenen Kapitel herausgestellt wurde, ist 400 Kelvin eine wichtige Grenze für die Voraussagerung von ECAP-Nickel und der anschließenden Diffusionseigenschaften. Insofern ist es erwähnenswert, dass in Harmonischem Nickel ausgerechnet die Diffusion bei dieser Temperatur so deutlich von der in ECAP-Nickel abweicht, während die Diffusionskoeffizienten bei 500 und 600 Kelvin erstaunlich gut

übereinstimmen. Aufbauend auf die vorangegangenen Messungen kann wohl gesagt werden, dass die Diffusion für diese Temperaturen dann ebenfalls auf der Diffusion entlang innerer Oberflächen geschieht. Dies ist nach wie vor klar abzugrenzen von der Penetration durch perkolierende Porositäten. Wenn das auffällige Wegprofil bei 600 Kelvin seine Form durch Einsickern des Tracers entlang eines kurzen porösen Pfads erhält, ist dies auch ein weiterer Hinweis, dass die relativ hohe Diffusivität bei 400 Kelvin nicht auf einer solchen Erscheinung basiert. Im Wegprofil ist ein Abfallen der Diffusivität zu erkennen. Die Eindringtiefe des Tracers bei 400 Kelvin ist mit ca. $22\mu\text{m}$ vergleichbar mit der in ECAP-Nickel bei gleicher Temperatur. Sollte der Diffusionsmechanismus dem in ECAP gleichen und auf inneren Oberflächen beruhen, kann es sein, dass einige Defekte bei dieser Temperatur noch einen positiven Beitrag leisten und so die leichte Erhöhung erklären.

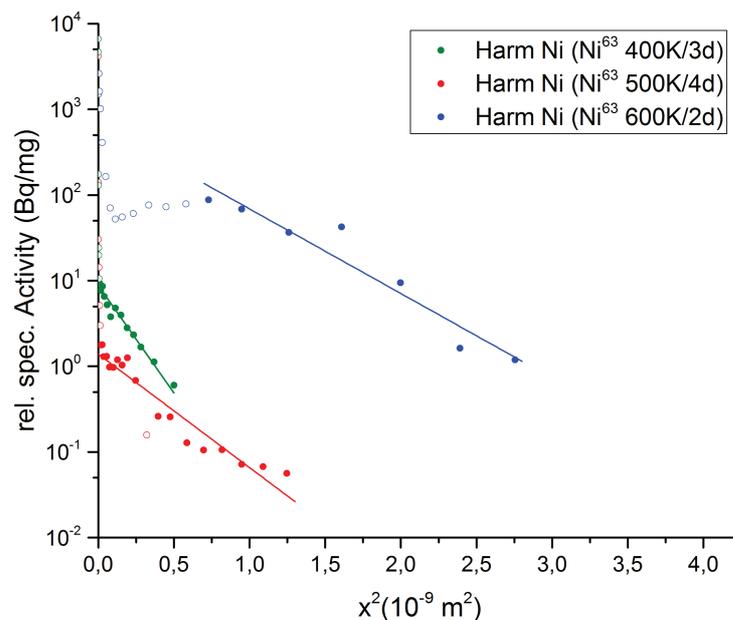


Abbildung 5.5.: Penetrationsprofile in Harmonischem Nickel bei den Temperaturen 400 K, 500 K und 600 K bei unterschiedlichen Diffusionszeiten.

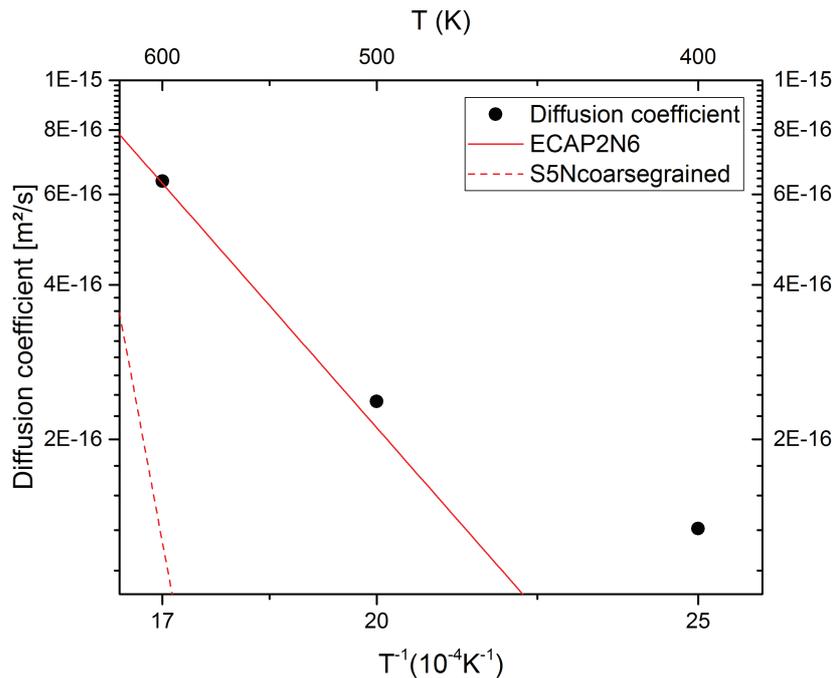


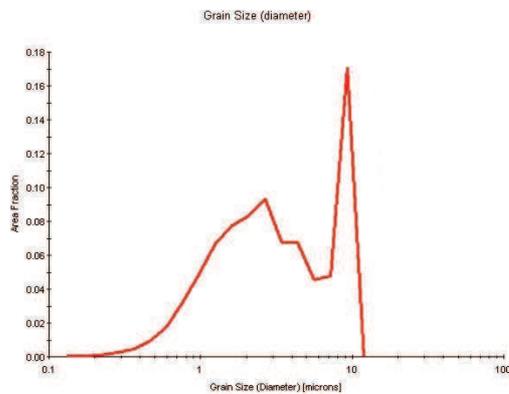
Abbildung 5.6.: Arrhenius-Diagramm zu den Diffusionskoeffizienten in Harmonischem Nickel bei 400 K, 500 K und 600 K im Vergleich mit 2N6er ECAP-Nickel aus B_c4 -Route und grobkörnigem, hochreinem 99,999% Nickel. [Reg13]

5.2. Mikrostruktur

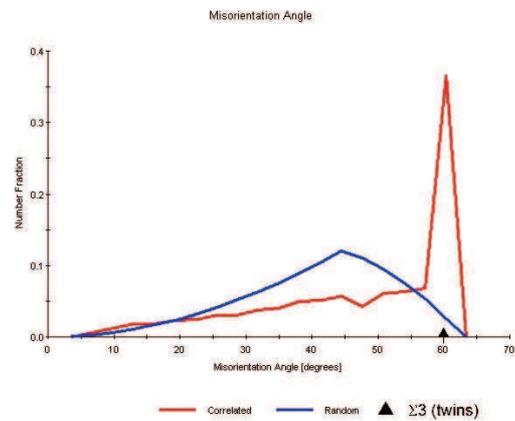
Da die bimodale Mikrostruktur die definierende Eigenschaft von harmonischen Materialien ist, wurde diese selbstverständlich vielfältig untersucht und publiziert [MKS⁺14] [ZVOA14]. Die Angabe des Ameyama Lab, in dem die Proben hergestellt wurden, zur Korngröße der grobkörnigen Bereiche der 'as prepared'-Proben war im Durchschnitt $12,6\mu m$. Für die feinkörnigen Bereiche im 'as prepared'-Zustand war die Angabe $3,6\mu m$. Der Anteil der feinkörnigen Mantelregion am Gesamtvolumen beträgt auf $\approx 21,4\%$.

Um den Ausgangszustand gut zu verstehen und die Veränderung der Mikrostruktur durch Auslagerung zu analysieren, haben wir selbst weitere EBSD-Aufnahmen gemacht. Die bimodale Struktur (5.7 (a)) ist in Abbildung 5.8 sofort zu erkennen. Darüber hinaus sind im fein- wie grobkörnigen Bereich viele Zwillinge zu finden, was sich in der Missorientierungsverteilung (5.7 (b)) widerspiegelt.

Die großen Körner sind von klaren Linien begrenzt, haben stellenweise eine annähernd sphärische Form und erwecken nicht zuletzt wegen der Zwillinge den Eindruck eines erhaltenen Gefüges. Es ist keine Substruktur zu erkennen, also kein Orientierungsgradient innerhalb der großen Körner. Eine starke Verspannung dieser Körner wäre auch

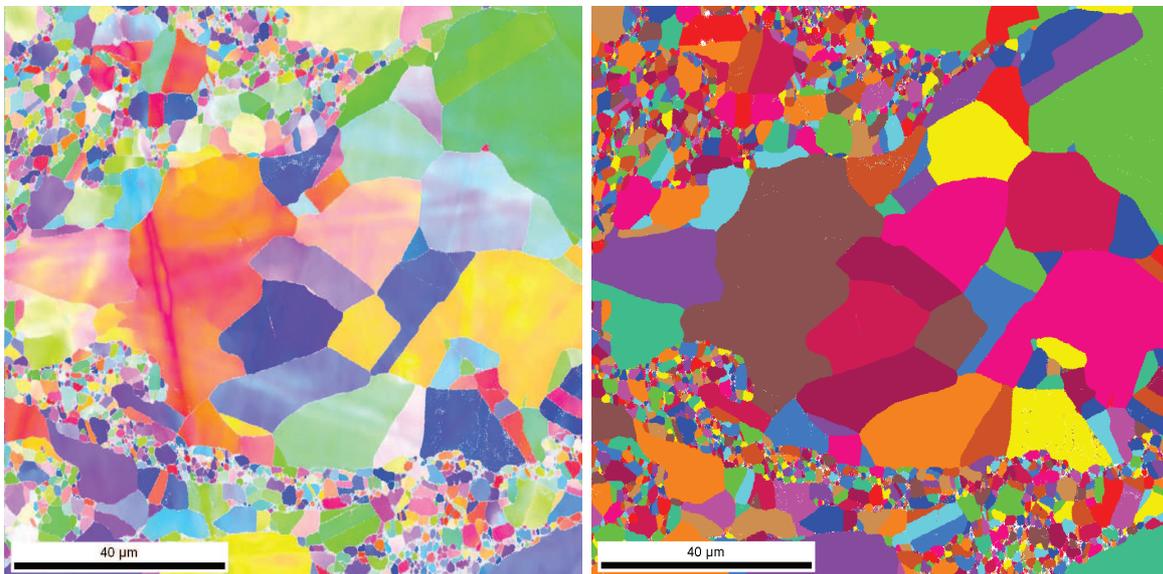


(a) Korngrößenverteilung



(b) Misorientierungsverteilung

Abbildung 5.7.: Statistische Ergebnisse der EBSD-Aufnahmen in Harmonischem Nickel im 'as prepared'-Zustand. Auffällig ist die hohe Zahl der Zwillingskorngrenzen.



(a) IPF

(b) UGC

Abbildung 5.8.: EBSD-Aufnahmen in Harmonischem Nickel im 'as prepared'-Zustand. Zum Vergleich stehen die 'inverted pole figure'-Darstellung und die 'unique grain colour'-Darstellung zur Verfügung.

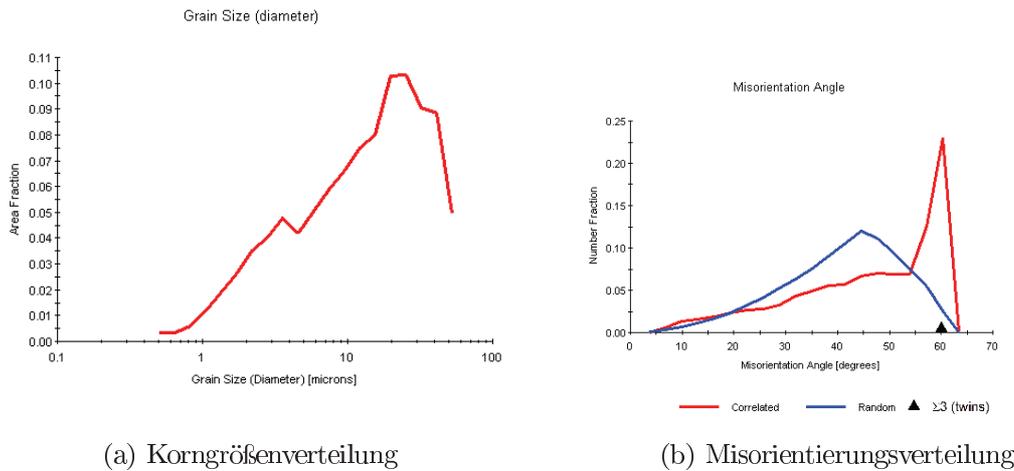


Abbildung 5.9.: Statistische Ergebnisse der EBSD-Aufnahmen in Harmonischem Nickel nach Auslagerung bei 600 Kelvin für 2 Tage.

nicht zu erwarten gewesen. Auch die kleineren Körner haben, wie erwähnt, häufig eine Zwillingsstruktur. Dies deutet darauf hin, dass die vom Kugelmühlen verformten und verfeinerten Bereiche sich beim anschließenden Sintern erholt haben.

Die Diffusionsmessungen sind bei Temperaturen bis zu 600K durchgeführt worden. Deswegen war es von Interesse, sich die Mikrostruktur nach der gleichen Auslagerung anzusehen. In den Abbildungen 5.10 sind die Aufnahmen in einer IPF- und einer UGC-Map abgebildet. Für die Aufnahme wurde ein größerer Bereich gewählt als für die 'as prepared'-Probe.

Die Korngrößenverteilung 5.9 (a) zeigt einen gleichmäßigeren Anstieg hin zu größeren Körnern. Das Maximum liegt nach wie vor in etwa bei $20\mu m$, wobei der kleinere Rahmen der 'as prepared'-Messung eine schlechtere Statistik zulässt. Es scheint in jedem Fall ein leichtes Kornwachstum in den feinkörnigen Bereichen zu geben. Es ist jedoch nicht der Fall, dass die Auslagerung bei 600K für zwei Tage die bimodale Mikrostruktur stark verändert. Es macht den Eindruck, als sei die Mikrostruktur von Harmonischem Nickel einigermaßen inert gegen thermische Behandlung, eine Annahme, die durch die DSC-Messung unterstützt wird. Was beim Betrachten des Gefüges der ausgelagerten Proben auffällt, ist das Verhältnis der feinkörnigen Mantelbereiche zu den grobkörnigen Kernbereichen. Die teilweise schmalen Mantelbereiche sind nach wie vor miteinander verbunden und erhalten so die vorher beschriebene Wabenstruktur aufrecht. Die grobkörnigen Kernbereiche haben keine annähernd sphärische Begrenzung, wie es bei dem Herstellungsprozess zu erwarten wäre. Diese scheinen in den 'as prepared'-Proben eher sichtbar (3.4 und 5.8). Natürlich kann ein solcher Eindruck auch ausschließlich anhand der gewählten Aufnahme entstehen, diese wurde aber repräsentativ für die beobachtete

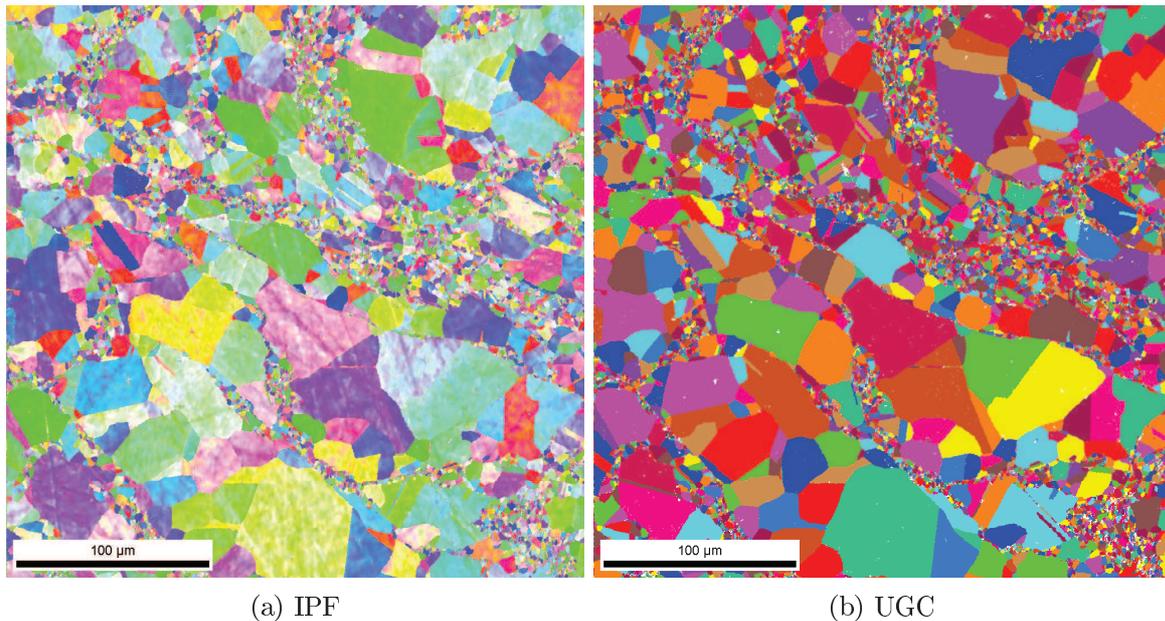


Abbildung 5.10.: EBSD-Aufnahmen in Harmonischem Nickel nach Auslagerung bei 600 Kelvin für 2 Tage.

Mikrostruktur gewählt.

Zur Untersuchung der feinkörnigen Bereiche und der Korngrenzen, die für die schnelle Diffusion verantwortlich sind, eignet sich das Transmissionselektronenmikroskop besonders gut. Dabei wurde die in Abschnitt 3.3.2 ausführlich erklärte Methode STEM im MAADF besonders ergiebig eingesetzt. Die Sensitivität der Messungen ermöglicht kleinste Fehler in der Kristallstruktur abzubilden. Wenn die Korngrenzen in ihrer Struktur gestört sind, muss dies in den Messungen zu erkennen sein.

Es ist in allen Aufnahmen gut zu erkennen, dass sich viele Zwillinge im Gefüge befinden. Dies ist auch der Missorientierungsverteilung zu entnehmen. Diese Zwillinge spielen bei der thermischen Stabilität eine wichtige Rolle, da sich im erhaltenen Gefüge keine Abnahme der vielen Zwillingskorngrenzen zeigt. Die größeren Körner bleiben mit ihren Zwillingen trotz thermischer Aktivierung bei 600 K unverändert. Es zeigen sich jedoch weitere Gebiete feinkörniger Struktur, welche die Zwillinge stärker umgeben als zuvor. In den feinkörnigen Bereichen geschieht auch ein Großteil des Kornwachstums, wie aus den Korngrößenverteilungen entnommen werden kann. Hier wird vermutlich ein großer Teil der thermischen Energie umgesetzt. Die DSC-Messungen deuten jedoch darauf hin, dass dabei nicht unbedingt eine Annihilation der Defekte passiert. Tatsächlich finden sich auch im thermisch behandelten Gefüge weiterhin viele Defekte.

Aufgrund ihrer Häufigkeit wurde den Zwillingen eine höhere Aufmerksamkeit mittels TEM und STEM gewidmet.

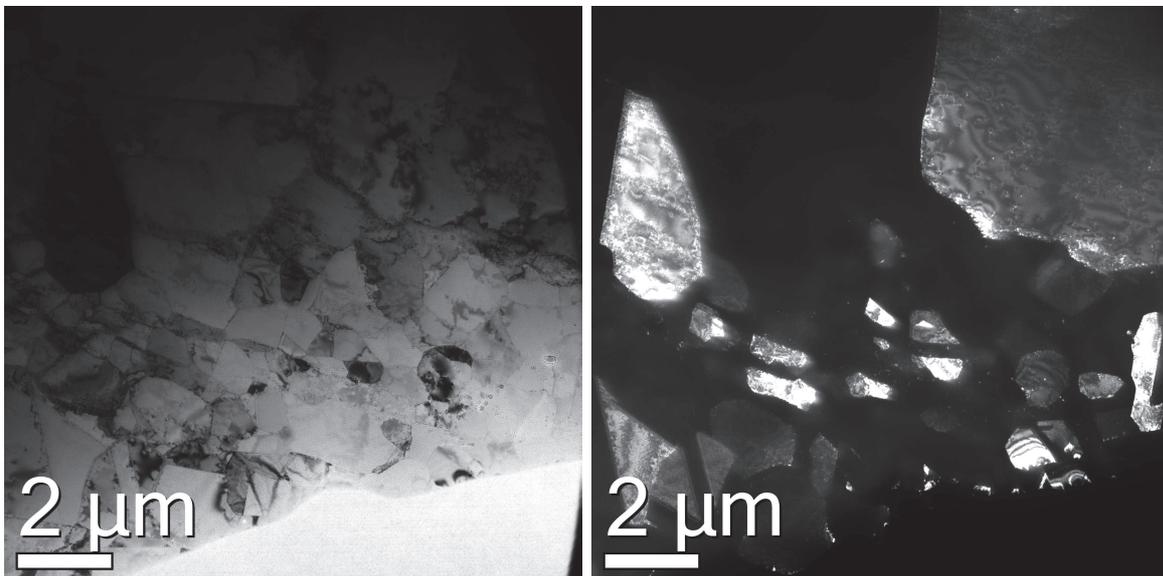
Die Hell- Dunkelfeld-Analyse ermöglicht es sehr gut, Zwillinge genauer zu identifizieren. Bei günstig orientierten Zwillingen kann für die DF-Aufnahme der Beugungsreflex eines Zwillings isoliert werden, was diesen hell erscheinen lässt, siehe Abbildung 5.13 (c).

Mittels der Winkel und Abstände können anschließend die Reflexe identifiziert und zugeordnet werden wie in Abbildung 5.16 geschehen.

Der STEM-Modus des Elektronenmikroskops liefert eine sensitive Methode zum Abbilden von Defekten, da kleinste Störungen der Matrix bereits einen Kontrast verursachen. Damit ein solcher Kontrast sichtbar wird, müssen die Atomlagen der ungestörten Matrix jedoch auch eine ungestörte Transmission ermöglichen. Dazu muss ein gleichmäßig dünner Bereich über einem korrekt orientierten Korn existieren und gefunden werden. Gelingt dies, erhält man aufschlussreichen Einblick in die Anordnung der Defekte in einem Korn, seinen Korngrenzen und in unserem Fall auch in die Zwillingskorngrenzen (siehe Abbildungen 5.14).

Schon in den Hellfeldaufnahmen war auffällig, wie gerade die Zwillingskorngrenzen verlaufen. Jedoch sind ebenfalls Stufen in einer dieser geraden Korngrenzen zu finden, welche im STEM noch bedeutend an Struktur gewinnen. Hier ist zu erkennen, wie eine Zwillingskorngrenze, möglicherweise um einen Defekt zu umgehen, in nahezu rechtwinkligen, versetzungsreichen Stufen näher an die andere Zwillingskorngrenze rückt, nur um anschließend in exakt der gleichen Richtung weiter zu verlaufen. Der umwanderte Defekt ist dabei von einer relativ ungestörten Matrix umgeben. Der Bereich zwischen den parallelen Zwillingskorngrenzen ist jedoch durchsetzt von Versetzungen. Eine Abschätzung der Dichte der Versetzungen in Abbildung 5.14 (c) erfolgt über einen mittleren Abstand zwischen zwei Versetzungen. Dieser Abstand beträgt ungefähr $75 - 150\text{nm}$ und führt zu der folgenden Dichte:

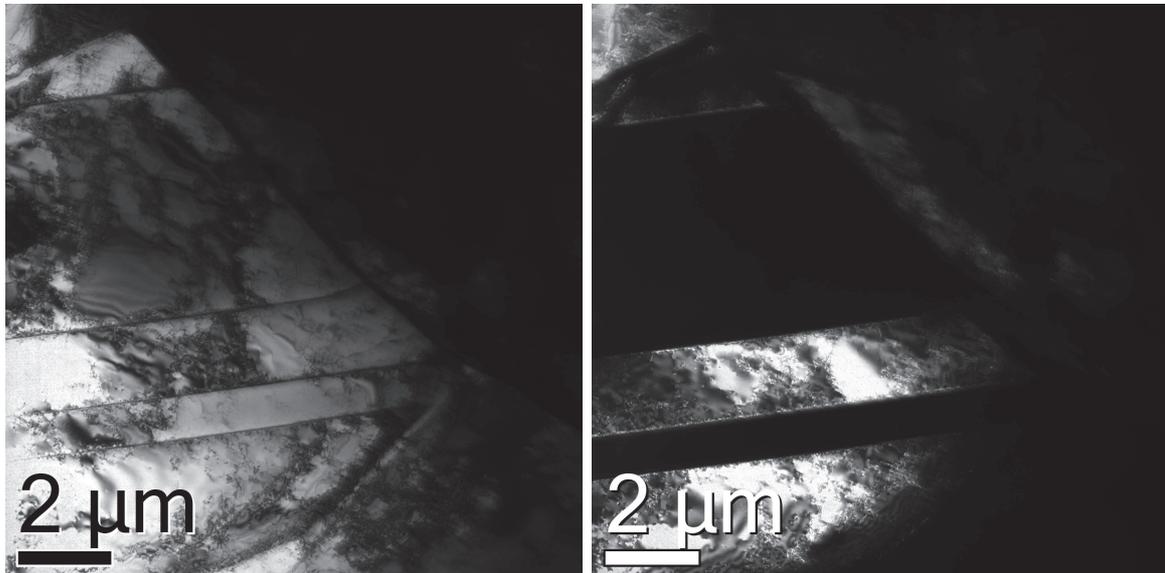
$$\begin{aligned}
 L &= 75 - 150\text{nm} = 1/\sqrt{\rho} \\
 \Rightarrow \rho &= \frac{1}{L^2} = \frac{1}{(75 - 150\text{nm})^2} \\
 &\approx 0,4 - 1,7 \times 10^{14}\text{m}^{-2} \\
 &0,04 - 0,17 \times 10^{15}\text{m}^{-2}
 \end{aligned}
 \tag{5.1}$$



(a) Hellfeldaufnahme

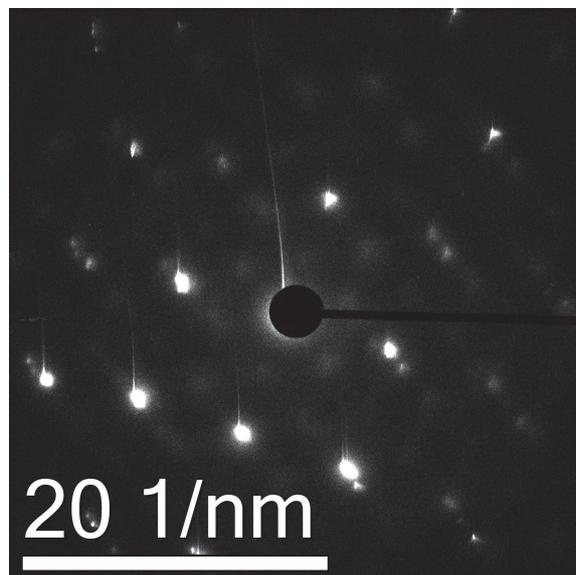
(b) Dunkelfeldaufnahme

Abbildung 5.11.: Aufnahmen im Transmissionenmikroskop einer zufälligen Stelle im „as prepared“-Harmonic Nickel mit CA2-Blende bei einer Spannung von 15eV .



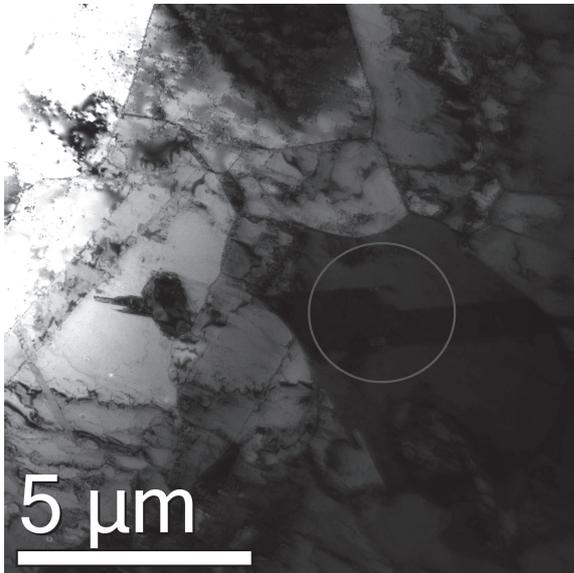
(a) Hellfeldaufnahme

(b) Dunkelfeldaufnahme

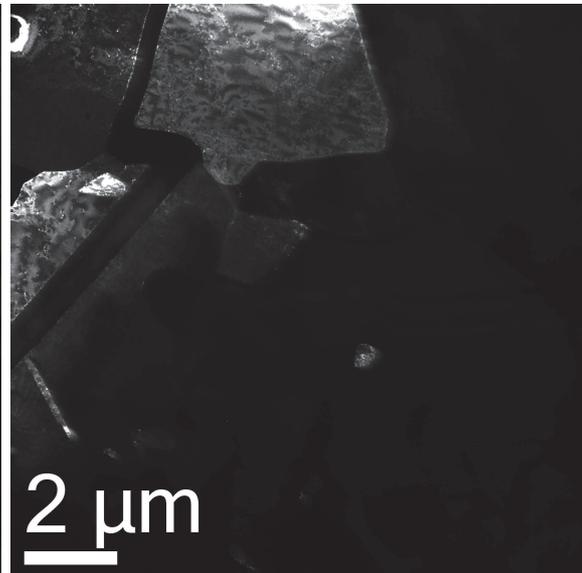


(c) Beugungsbild

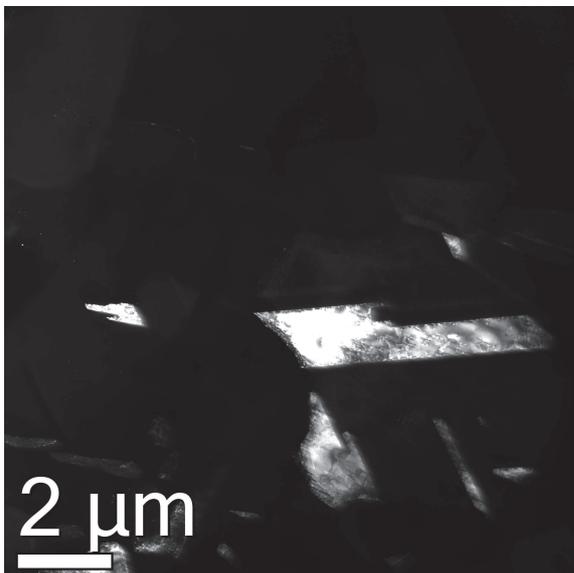
Abbildung 5.12.: TEM-Aufnahmen einer Zwillingslamelle. CA2-Blende bei einer Spannung von 15eV.



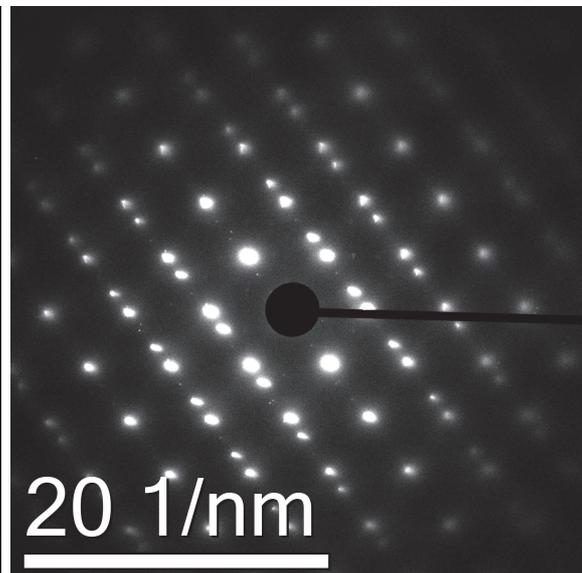
(a) Hellfeldaufnahme



(b) Dunkelfeldaufnahme 1

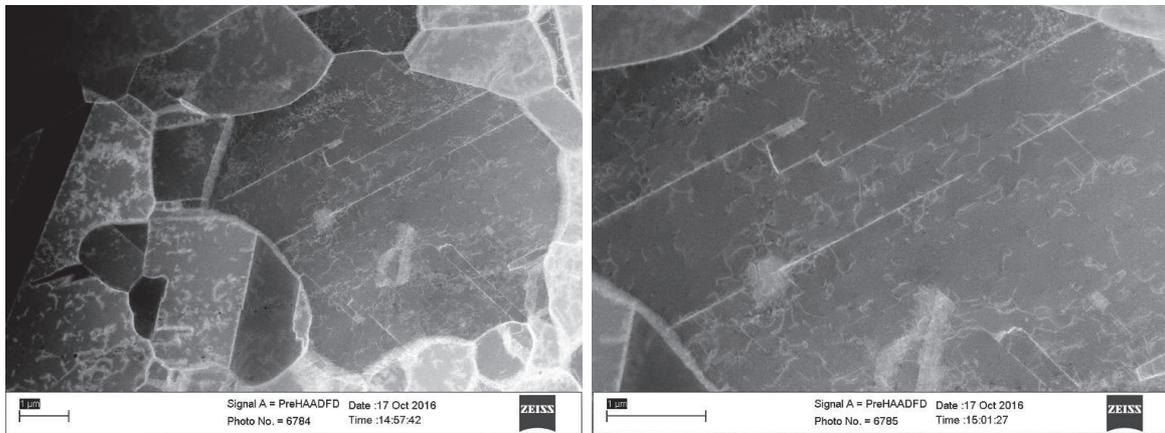


(c) Dunkelfeldaufnahme 2



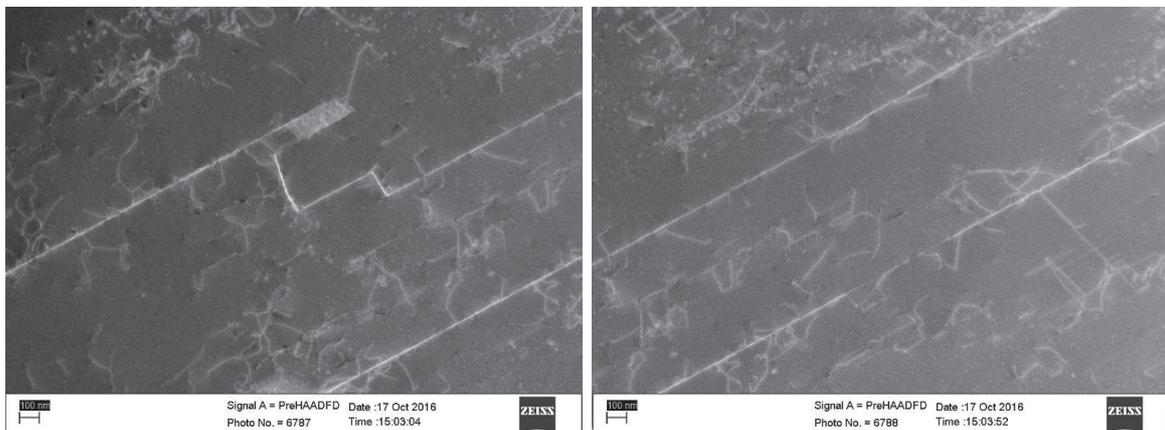
(d) Beugungsbild

Abbildung 5.13.: TEM-Aufnahmen eines besonders günstig orientierten Zwillingskorns. Dabei wurden zwei verschiedene Reflexe für die Dunkelfeldaufnahme gewählt.



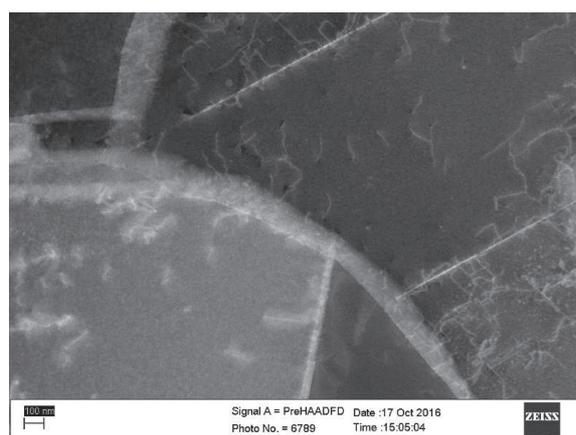
(a) Überblick

(b) Zwillingskorngrenze



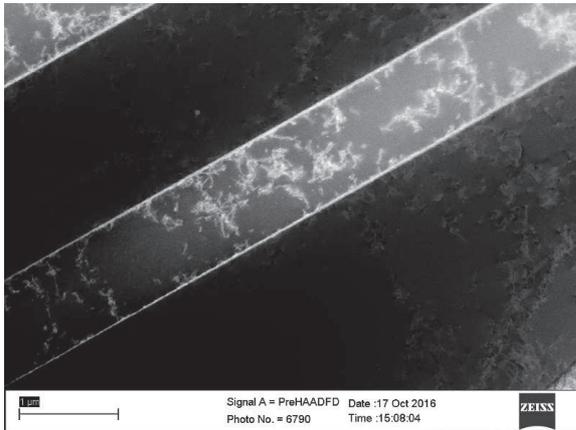
(c) Stufen in Zwillingskorngrenze.

(d) Zwillingskorngrenze vergrößert.

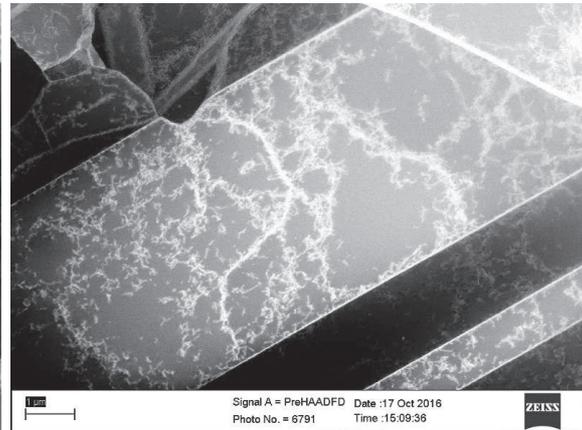


(e) Tripelpunkt aus Zwillingsgrenze und Korngrenze zum Nachbarkorn.

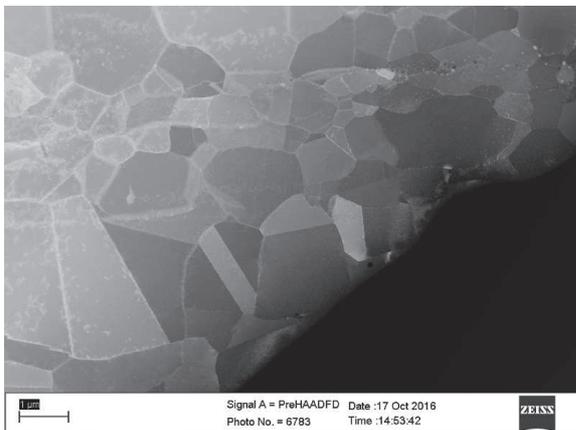
Abbildung 5.14.: STEM-Aufnahmen derselben Region wie in 5.13.



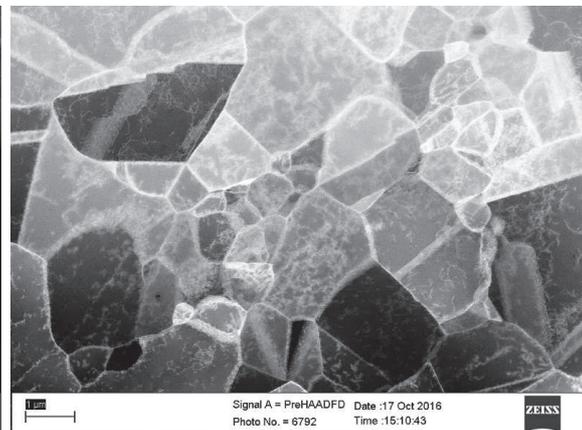
(a) STEM-Aufnahme einer Zwillingslamelle. Versetzungen klar sichtbar.



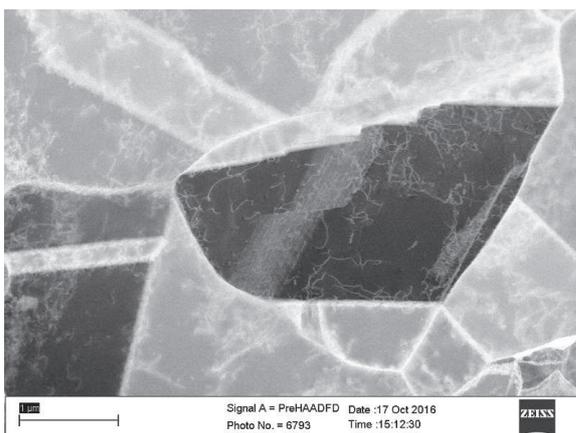
(b) STEM-Aufnahme, detaillierte Ansicht.



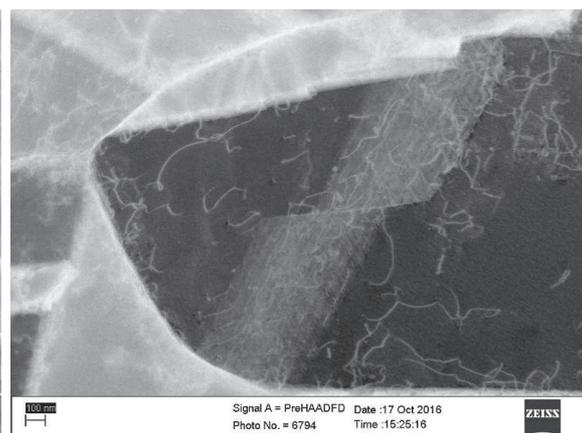
(c) STEM-Aufnahme umliegendes Gefüge.



(d) STEM-Aufnahme umliegendes Gefüge.



(e) STEM-Aufnahme Grobkorn mit inneren Versetzungen und weiterem Defekt.



(f) STEM-Aufnahme Grobkorn mit inneren Versetzungen und weiterem Defekt.

Abbildung 5.15.: STEM-Aufnahme der Zwillingslamelle aus 5.12 und der umliegenden Region.

5.3. Analyse und Diskussion

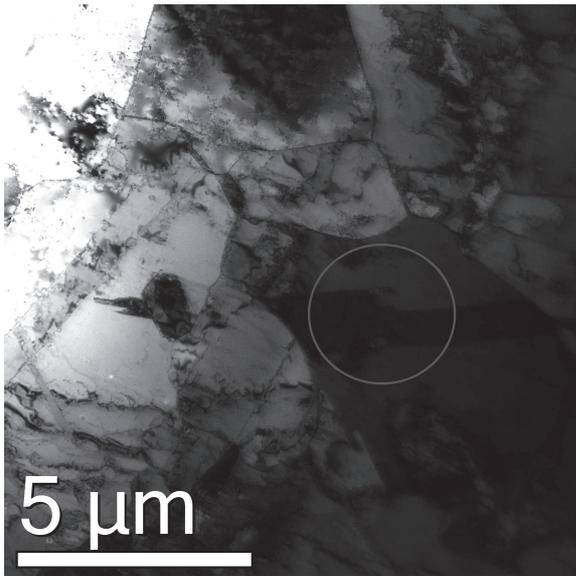
Besondere Aufmerksamkeit hat in dieser TEM-Analyse eine Zwillingsstruktur bekommen. Die Orientierung von Matrix und Zwilling war an einer Stelle besonders günstig für eine detaillierte Untersuchung der Zwillingsstruktur mittels Hellfeld, Dunkelfeld, Beugungsmuster und STEM-Aufnahmen. Wie in der Theorie beschrieben gibt es mit STEM im „Medium angle annular darkfield“ (MAADF) eine sehr sensitive Methode zum Detektieren von Fehlern im Kristall.

Dabei zeigt sich insbesondere durch die hohen STEM-Kontraste an den Korngrenzen die dort stark erhöhte Defektdichte. Die Zwillingskorngrenzen sind ebenfalls besetzt von vielen Defekten, die auf den Bildern weiß erscheinen. Besondere Aufmerksamkeit verdienen dabei die Defekte, welche die Zwillingskorngrenzen miteinander zu verbinden scheinen. Die Bereiche zwischen den Zwillingsgrenzen sind extrem stark von Versetzungen durchzogen. Es erscheint möglich, dass derart hohe Defektdichten in der Lage sind, Kanäle für beschleunigte Diffusion zur Verfügung zu stellen. Die starken Verzerrungen der Matrix durch die Defekte könnten außerdem zu einer Bildung freien Volumens führen, welches dann als Diffusionskanal zur Verfügung stünde.

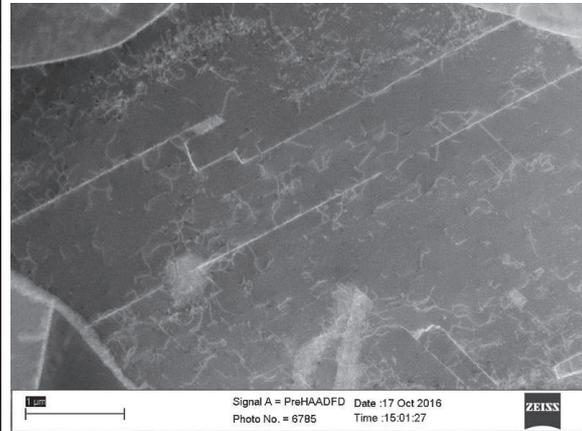
Zur Rolle der Diffusion in zwillingsreichen Gefügen liefern z.B. Wang et. al. relevante Erkenntnisse [BWLWD08]. Es konnte gezeigt werden, dass Diffusionsgeschwindigkeiten entlang defektbeladener Zwillingskorngrenzen bis zu 5-fach schneller sein können als in relaxierten Korngrenzen eines grobkörnigen Vergleichsmaterials. Üblicherweise sind Zwillingskorngrenzen wegen ihres niedrigen Koinzidenzfaktors und des damit einhergehenden niedrigen Überschussvolumens keine Kanäle stark beschleunigter Diffusion. Es wurde jedoch durch die Diffusion in SMAT-Schichten unterschiedlicher Korngrößen und Korngrenzzustände gezeigt, dass durch entsprechend hohe Defektdichten eine beschleunigte Diffusion entlang dieser speziellen inneren Oberflächen möglich ist.

Die im Experiment beobachtete Diffusion lässt sich gut mit den Ergebnissen in ECAP-Nickel vergleichen, wie in Abbildung 5.6 eingezeichnet. Bei diesem Material ist die Theorie, dass sich durch thermische Behandlung nach dem Verformen Diffusionspfade bilden, wobei die Mikrostruktur in einen metastabilen Zustand verfällt. Im Falle von Harmonischem Nickel scheint das Gefüge jedoch wesentlich stabiler gegen thermische Anregung zu sein. Die Mikrostruktur bleibt zumindest bis 600 Kelvin insofern stabil, dass der bimodale Charakter erhalten bleibt. Das DSC zeigt in jedem Fall kein aussagefähiges Signal.

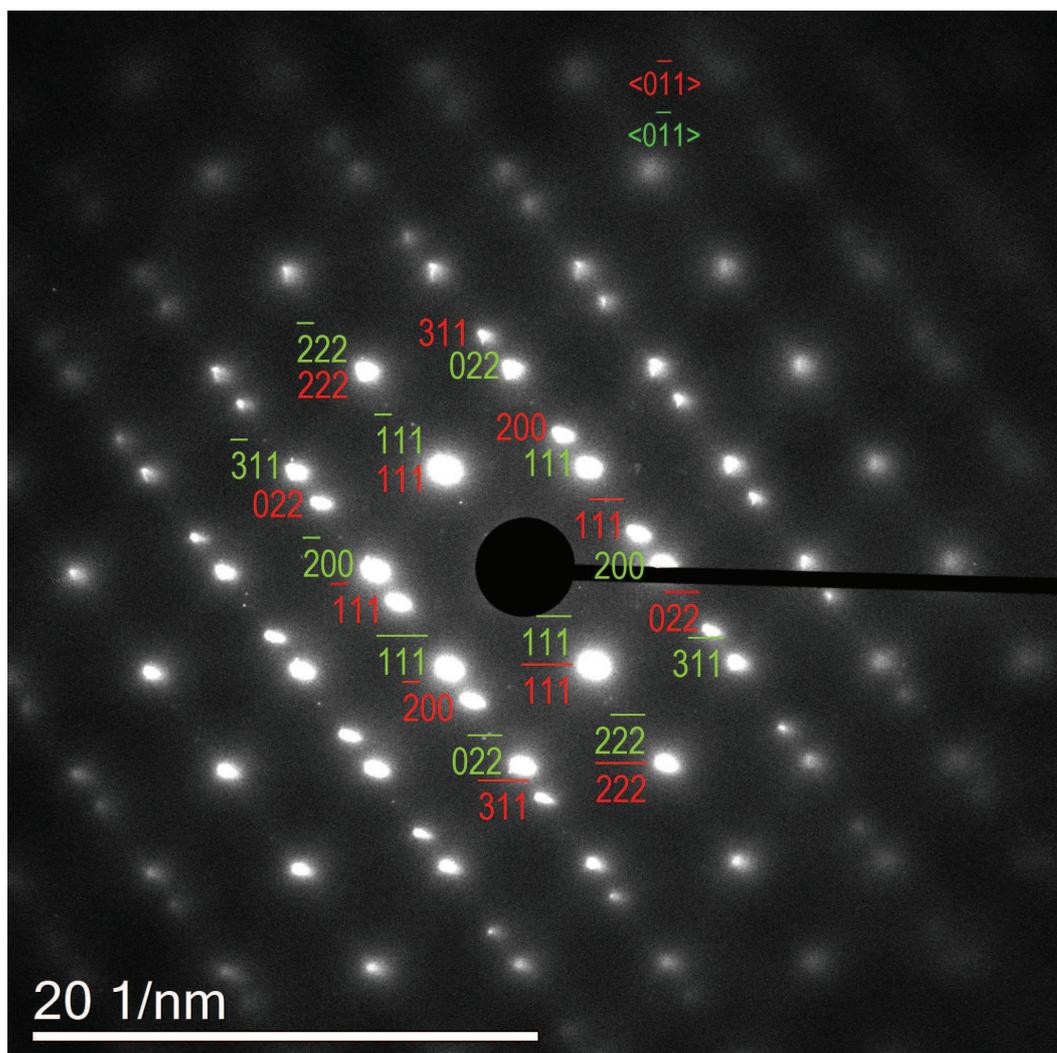
Dazu muss gesagt werden, dass die Korngrenzen durch klare Linien begrenzt sind und weniger Defekte enthalten als die in ECAP-Nickel. Allerdings sind insbesondere die Korngrenzen in Nähe der Zwillinge und die umgebenden Bereiche stark von Versetzun-



(a) Hellfeldaufnahme.



(b) STEM-Aufnahme.



(c) Beugungsmuster mit identifizierten Reflexen.

Abbildung 5.16.: Aufnahmen an Zwillingskorngrenzen mit Stufen. Selbe Region wie in 5.13.

gen und weiteren Defekten belegt. Die Versetzungsnetzwerke durchziehen die Zwillinge in einer solchen Dichte, dass sie die Zwillingskorngrenzen miteinander verbinden. Wenn man die Ergebnisse von Wang et. al. hinzuzieht, erhärtet sich der Verdacht, dass hier Diffusion entlang von Zwillingskorngrenzen stattfinden könnte.

Es ist zu vermuten, dass die stark lokale begrenzte Deformation des Kugelmahlens und der anschließende Einfluss des Sinterns diese Zwillinge erzeugt, welche in sich lokal hohe Defektdichten speichern. Gespeicherte Defekte, insbesondere wenn sie sich an Korngrenzen ansammeln, sind eine Ursache für hohe Diffusivitäten. Dies ist ein Hinweis, dass in Harmonischem Nickel Nichtgleichgewichtskorngrenzen existieren. Man würde davon ausgehen, dass diese durch die feinkörnigen Bereiche verlaufen. Die hohen Versetzungsdichten in Nähe der Zwillinge, welche sich vermehrt in den grobkörnigen Bereichen wiederfinden, könnten aber auch eine Rolle spielen bei der Bildung der ultraschnellen Diffusionspfade. Wenn die Versetzungsnetzwerke um die Zwillinge Defekte in den Grenzbereich zum feinkörnigen Gefüge abgeben, bilden sich hohe lokale Defektdichten in diesem Grenzbereich, welche die hohen Diffusionsgeschwindigkeiten ermöglichen, wie man sie aus stark plastisch deformiertem Nickel kennt. Im Fall der Diffusion bei 600 Kelvin hat sich die Grenzfläche so weit geöffnet, dass offenen Porositäten das Eindringen des Tracers bei Raumtemperatur ermöglicht haben.

6. Defektanalyse an gewalztem Nickel mit ultraschnellen Diffusionspfaden

Die Beobachtungen zu ultraschneller Diffusion in stark plastisch deformierten Metallen führen zu der Frage, ab welchem Grad der Deformation dafür notwendige Korngrenzen auftreten. Neben der Verformungsrate spielt der Verformungsmechanismus hier eine große Rolle. In den vorangegangenen Kapiteln wurde ECAP- und HPT-verformtes Nickel als Material mit besagten Eigenschaften für dieses Phänomen herangezogen. Gerade in industrieller Anwendung ist das Walzen jedoch die bekannteste und meistgenutzte Form der plastischen Verformung. Gewalzte Metalle zeigen eine Reihe von Eigenschaften, die auch an anderen SPD-Metallen geschätzt werden. Insbesondere wird eine Zunahme der Zugfestigkeit, und die damit einhergehende Änderung der übrigen mechanischen Eigenschaften, beobachtet. Es wird eine erhebliche Anzahl an Defekten in das Material eingebracht, was einerseits ein Hindernis für weitere Deformationsprozesse darstellt und andererseits Potenzial für ultraschnelle Diffusionskanäle in Korngrenzen bereitstellt. Diese schnellen Diffusionspfade sind in kaltgewalzten Metallen nur bedingt zu finden. Um eine Verformungsvariante zu finden, welche komplexer ist als das einfache Walzen, aber eine ähnliche stark verformte Zielstruktur erzeugt, fällt in diesem Kapitel die Aufmerksamkeit auf das „accumulative roll bonding“ kurz ARB.

In stark plastisch verformten Metallen kann häufig ultraschnelle Diffusion beobachtet werden. Ein beliebter Erklärungsansatz hierfür sind Nichtgleichgewichtskorngrenzen (engl. non-equilibrium grain boundaries). Insbesondere in ECAP- und HPT- prozessierten Materialien sind Diffusionsraten schneller als gewöhnliche Korngrenzseldiffusion zu beobachten [DRG⁺¹⁵], [PKM⁺¹⁵]. In kalt gewalztem Material ist eine stark erhöhte Diffusivität bisher nicht beobachtet worden [SKR⁺¹⁵]. Es stellt sich die Frage, ab welchem Grad oder durch welche Art der Deformation eine ausreichende Änderung der Korngrenzen erfolgt, um ultraschnelle Korngrenzdifffusion zu ermöglichen. Beim 'Accumulative roll bonding', kurz ARB, lässt sich Material per Walzen bei hohen Ver-

formungsraten prozessieren, trotzdem erhält man ein Endprodukt mit einer dem Ausgangszustand ähnlichen Dimensionierung. Bei einer genügend starken Walze ließe sich dieser Prozess theoretisch beliebig lange fortsetzen. In der Praxis steht beim ARB eine Herausforderung dieser Theorie im Weg. Die Details der Herstellung lassen sich Kapitel 3.1.2 entnehmen. Das verwendete Material war Nickel der Reinheit 99,6%, welches mit dem Material aus den HPT- und ECAP-Experimenten in Kapitel 4 gleicher Reinheit exakt übereinstimmt.

6.1. EBSD

Die EBSD-Aufnahmen dieser Arbeit wurden einem Bereinigen (cleaning) unterzogen. Es wurden nur Körner als solche identifiziert, die aus fünf guten Datenpunkten oder mehr bestehen. Gute Datenpunkte waren nur welche mit einem CI (confidence index) größer 0,1. Der CI gibt an, mit welcher Sicherheit ein Datenpunkt einem Kikuchi-Muster zugeordnet und damit die Orientierung bestimmt werden kann. Beim Starten einer Messung wurde jedoch darauf geachtet, dass der durchschnittliche CI wesentlich besser ist. Somit fallen insbesondere die Datenpunkte an verschmutzten oder verkratzten Stellen heraus. Mittels EBSD lässt sich ein guter Eindruck der Mikrostruktur gewinnen. Walzen erzeugt, wie viele SPD-Prozesse, eine stark charakteristische Mikrostruktur. Die Körner werden insbesondere quer zur Walzrichtung verfeinert und erhalten so eine flache und verlängerte Form. Diese Anisotropie ist der Grund, warum die Orientierung der Bilder relativ zum Walzvorgang besonders zu berücksichtigen ist. In allen Abbildungen ist, wenn nicht anders deklariert, die Diffusionsrichtung vertikal. Je nach Bild ist die Walzrichtung horizontal oder normal zum Bild (6.1).

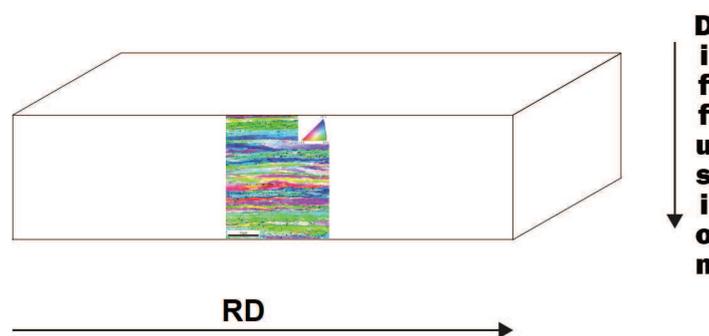


Abbildung 6.1.: Skizze der Lage der meisten EBSD-Aufnahmen.

Diese Querschnitte der Proben erlauben eine Sicht auf die für die Diffusion relevanten Korngrenzen. Einige wenige Aufnahmen, Bilder 6.2 und 6.3, zeigen die Oberfläche der Proben, Diffusionsrichtung senkrecht zum Bild. Dieser Blickwinkel gibt jedoch weniger

relevante Einblicke in die Mikrostruktur der Proben. In Bild 6.2 ist skizziert, an welcher Stelle die Top-Ansicht Aufnahmen gemacht wurden. Der Vergleich von IPF- und UGC-Aufnahme zeigt, welche Orientierungsgradienten innerhalb von als Körner identifizierten Bereichen möglich sind. Die Aufnahmen zeigen nicht die direkte Oberfläche. Vielmehr wird durch Schleifen und Polieren ein leicht unter der Oberfläche liegender Bereich freigelegt. Die sichtbare Verspannung der Körner ist also eine Eigenschaft der gesamten Mikrostruktur und nicht nur ein Oberflächenartefakt.

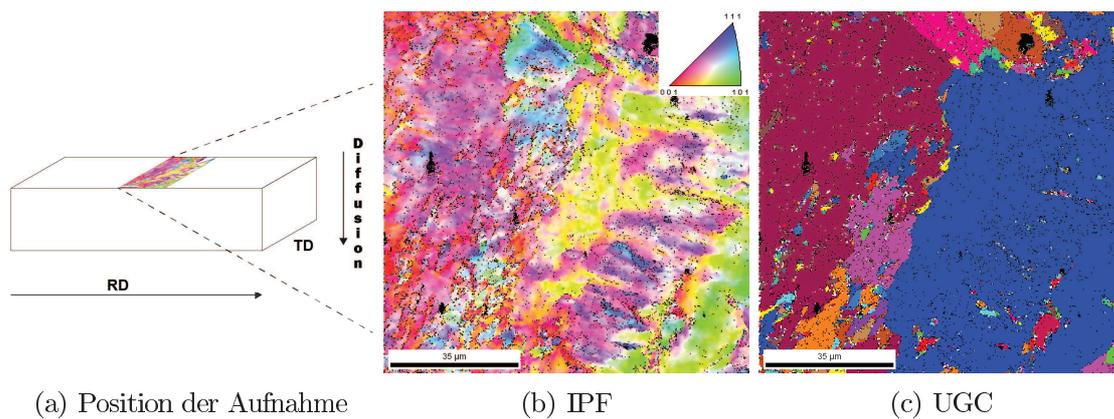


Abbildung 6.2.: ARB 1.1 IPF- und UGC-Top-Ansicht, Walzrichtung in Bildebene.

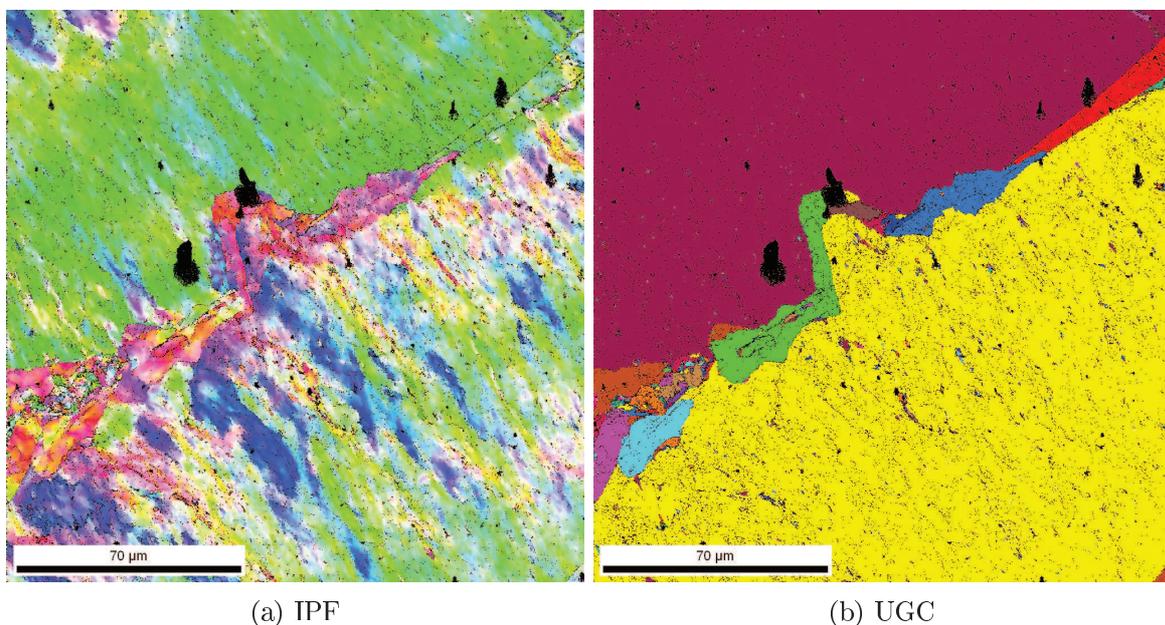


Abbildung 6.3.: ARB 2.1 IPF- und UGC-Top-Ansicht, Walzrichtung in Bildebene.

Die Bilder 6.2 und 6.3 zeigen, warum ein gutes Verständnis der Mikrostruktur eine Seitenansicht verlangt. Man sieht die Oberfläche, auf die der Radiotracer für die Dif-

fusionsexperimente in Kapitel 6.5 aufgebracht wurden. Zu sehen ist eine Korngrenze zwischen größeren Körnern mit kleineren Körnern dazwischen. Außerdem sind Verspannungsartefakte senkrecht zur Korngrenze in der IPF-Aufnahme sichtbar. Diese Korngrenzen ermöglichen das Eindringen der Tracer in die Probe. Darüber hinaus ist die Information in diesen Aufnahmen sehr beschränkt. Eine gute Idee über die Mikrostruktur und deren Evolution geben die folgenden EBSD-Aufnahmen quer zur Walzrichtung und in Walzrichtung.

EBSD-Aufnahmen wurden für die beiden gewählten Prozesse ARB 1 und 2 im 'as prepared' 1.1 bzw. 2.1 und ausgelagerten Zustand 1.2 und 2.2 gemacht. Hierbei wird der Einfluss der Auslagerung auf die Mikrostruktur in mehreren Details ersichtlich. Hierzu sollten jedoch zuerst die 'as prepared'-Bilder beschrieben und analysiert werden. Die Aufnahmen der 'as prepared'-Proben zeigen in beiden Fällen die nach dem Walzen erwartete Kornstruktur.

Die Aufnahmen zu den Proben 1.1 6.4 und 2.1 6.5 zeigen eine für das Walzen typische Mikrostruktur. Große Körner haben durch das Walzen eine elongierte Form. Die Breite der Körner überschreitet dabei die Bildbreite von $50\mu\text{m}$. Die statistische Korngrößenverteilung aus der Auswertungssoftware ist deswegen keine verwertbare Information. Da die durchschnittliche Korngröße des vollständig erhaltenen Ausgangsmaterials ca. $50\mu\text{m}$ ist, wäre eine obere Abschätzung für die Länge eines $10\mu\text{m}$ dicken Kornes (siehe 6.4 (b)) $l \approx 250\mu\text{m}$. Die Breite mancher Körner ist für die schnelle Diffusion, wie die Ergebnisse aus Kapitel 5 zeigen, nicht unbedingt notwendig. Die Frage ist, ob sich genügend Pfade in Diffusionsrichtung zur Verfügung stellen, um den Atomtransport zu ermöglichen. Im Falle der vorliegenden Mikrostruktur verlaufen wenige Korngrenzen streng von oben nach unten, sondern nehmen Umwege um die großen Körner. Die Struktur des Harmonischen Nickels zeichnet sich gerade durch die immer miteinander verknüpften feinkörnigen, korngrenzreichen Gebiete aus.

Die Aufnahmen zur zweiten ARB-Methode 6.5 zeigen keine großen Unterschiede zur ersten. Wie in ARB 1.1 sind große, elongierte Körner von kleinen Körnern $D_{\text{mittel}} \approx 1\mu\text{m}$ umgeben. Eine Eigenschaft, die in beiden Proben zu sehen ist, betrifft den Orientierungsgradienten innerhalb der großen Körner. Dabei ist ein leichter Gradient an allen Stellen zu sehen, ein auffällig starker Kontrast jedoch nur an manchen Stellen. In der Top-Ansicht war schon zu beobachten, dass diese stark verspannten Bereiche stärker in Aufnahme 6.2 oder nur an einer Seite der Korngrenze 6.3 zu sehen sind. Die farbkodierten IPF-Bilder zeigen außerdem ein weiteres interessantes Feature. Nur wenige Bereiche zeigen eine 001-Orientierung, 111- und 101-Orientierungen sind häufiger zu beobachten. Da die $\langle 110 \rangle$ -Richtungen die Gleitrichtungen sind, ist dies ein zur

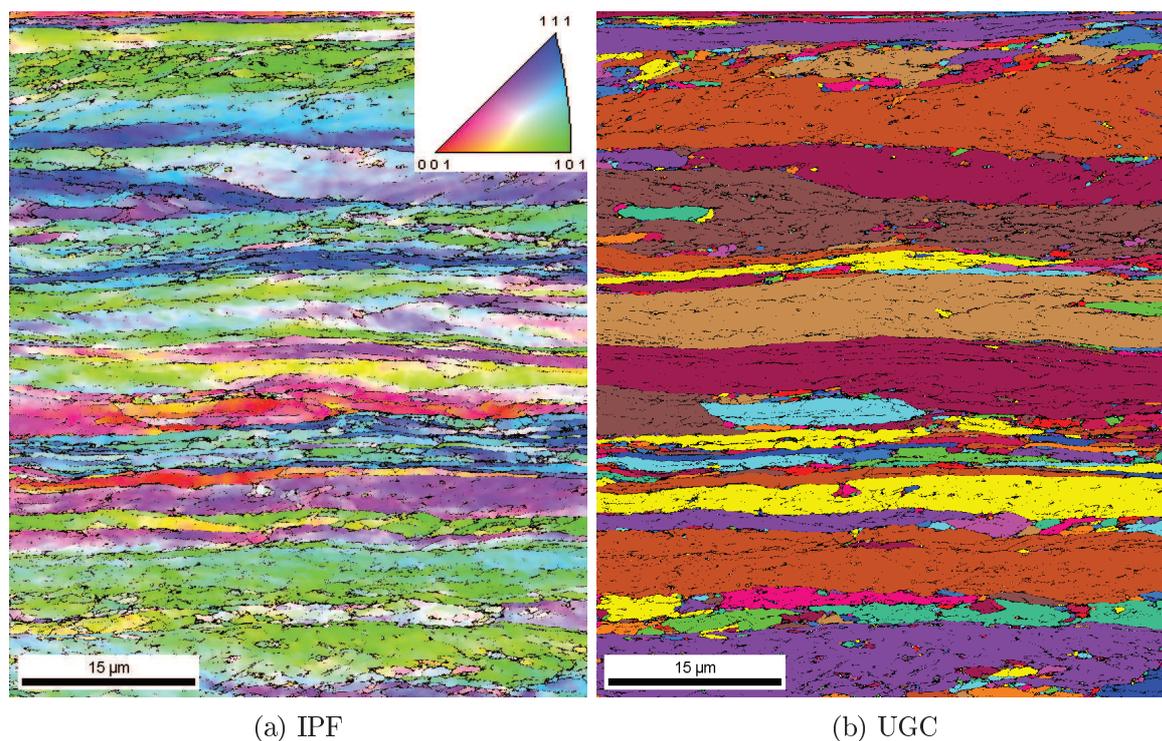


Abbildung 6.4.: ARB 1.1 IPF- und UGC-Seitenansicht, Walzrichtung von links nach rechts in Bildebene.

Walztextur passendes Ergebnis.

Die Bilder 6.6 und 6.7 zeigen die Proben nach der Auslagerung bei 600 Kelvin für 40 Stunden. Die Walztextur bleibt zum größten Teil bestehen, und auch intrinsische Verspannungen sind nicht vollständig aus den Körnern entfernt worden. Abbildung 6.6 zeigt keinerlei rote Färbung (001-Orientierung) mehr. In der unteren Hälfte dieser Abbildung verlaufen die großen Korngrenzen fast ausschließlich quer, während sich im oberen Bereich mehr feinkörnige Bereiche gebildet haben. Die Korngrenzen verlaufen hier regelloser. Eine sichtbare Erholung hat stattgefunden. Abbildung 6.7 bestätigt den Eindruck, dass mehr Körner mittlerer Größe entstanden sind, deren Form nicht ausschließlich in Walzrichtung orientiert ist.

Nach Auslagerung bestehen die Proben in einem leicht erholten Zustand. Es sind jedoch nicht ansatzweise alle Anzeichen der Verformung verschwunden. Die Proben zeigen weiterhin ein typisches Walzgefüge und die Orientierungsgradienten innerhalb der Körner weisen auf deren Verspannungen hin.

Eine weitere interessante Perspektive bietet der Blick in Walzrichtung. Während die bisherigen EBSD-Aufnahmen Proben im 'as prepared' und ausgelagerten Zustand gezeigt haben, sind die folgenden Aufnahmen zusätzlich an den exakt gleichen Stellen vor und nach Auslagerung gemacht worden. Mittels einer Markierung konnte die Stelle nach

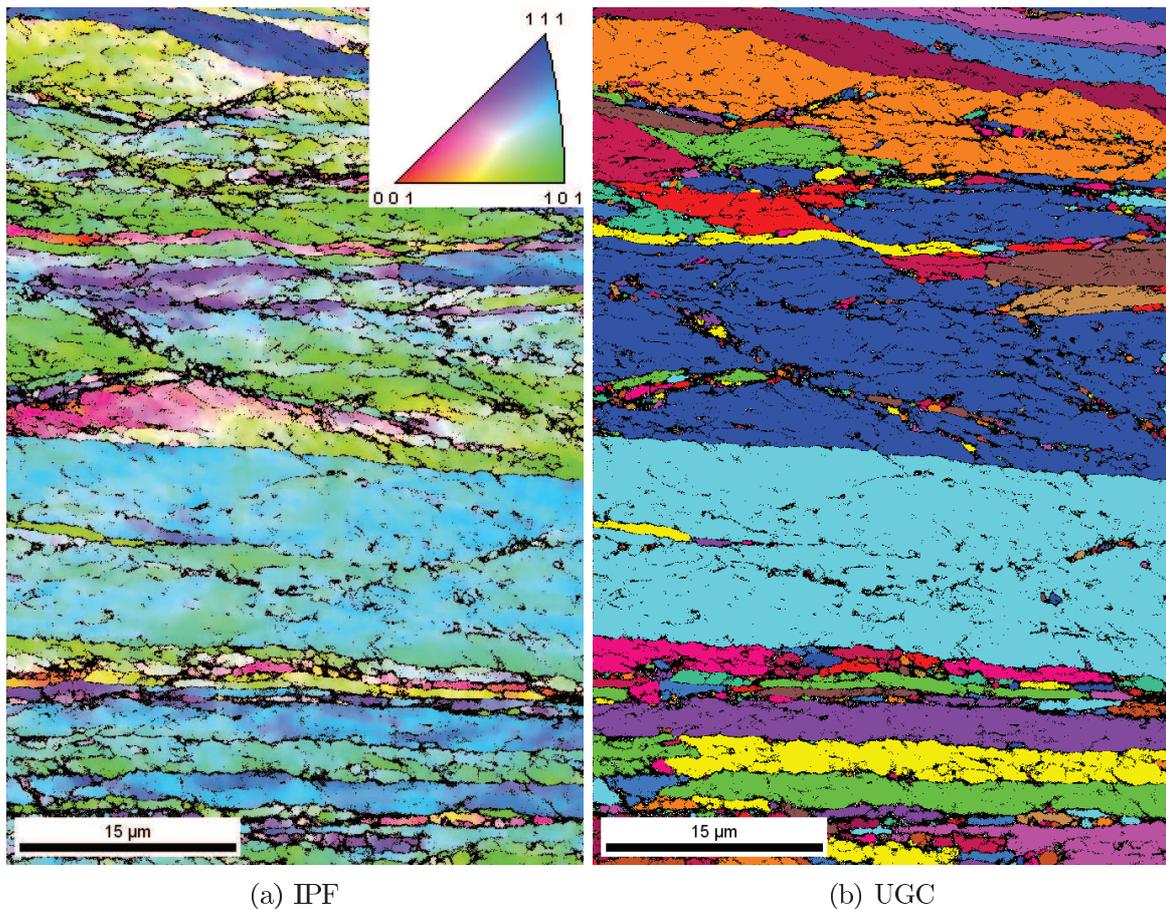


Abbildung 6.5.: ARB 2.1 IPF- und UGC-Seitenansicht, Walzrichtung von links nach rechts in Bildebene.

dem Auslagern wiedergefunden werden. Nach der Auslagerung in Argon-Atmosphäre wurde die Oberfläche nur leicht mit OP-S nachpoliert, um sie für die EBSD-Aufnahmen zu präparieren. Dies geschah, um eventuelle Verunreinigungen wie Oxide zu entfernen. Ein großer Abtrag ist dadurch nicht zu erwarten.

Beim Vergleich der Bilder 6.8 (a) und (b), und 6.10 (a) und (b) fällt auf, dass die Umrisse der Körner und das eigentliche Gefüge bei der Auslagerung weitgehend erhalten bleiben. Es ist schon in der IPF-Aufnahme zu erkennen, dass innere Verspannungen, indiziert durch lokale Orientierungsgradienten (und deren Farbkodierung per IPF), durch die Auslagerung abgebaut werden. Die Körner entspannen und homogenisieren sich bezüglich ihrer Orientierung. Die Änderungen in der lokalen Orientierungsbeziehung kann in einer eigenen Auftragung visualisiert und dadurch deutlicher gemacht werden. Diese Auftragung ist zu sehen in den Abbildungen 6.9 und 6.11. Die Farbkodierung und die Anteile der Intervalle an der gesamten lokalen Orientierungsverteilung sind Tabelle 6.1 zu entnehmen. Das Verhalten der Werte nach Auslagerung überrascht

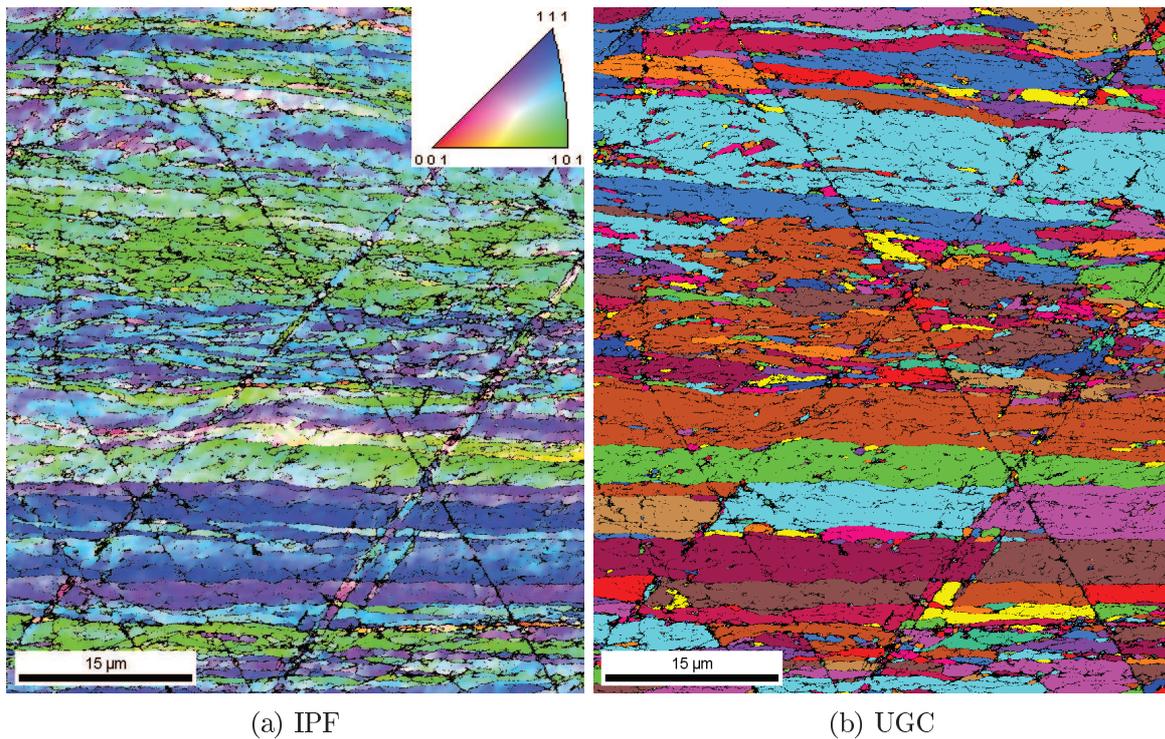


Abbildung 6.6.: ARB 1.2 IPF- und UGC-Seitenansicht, Walzrichtung von links nach rechts in Bildebene.

insofern nicht, da der Anteil der kleinen Orientierungsunterschiede steigt, während die größeren Anteile alle sinken. Es ist also eine Verschiebung hin zu niedrigen Orientierungsunterschieden zu sehen. Innerhalb der Körner werden Gradienten abgebaut, wie auch in den Bildern zu erkennen ist. Leichte Unterschiede sind zwischen den Methoden ARB1 und ARB2 auszumachen, wobei diese auch an der Wahl des Ausschnitts festgemacht werden können. Der Anteil an stark lokal gestörten Bereichen ist insgesamt jedoch sehr hoch. Insbesondere die Tatsache, dass selbst nach Auslagerung starke Gradienten bestehen bleiben, ist signifikant. Einige Bereiche scheinen sich sogar stärker, wenn auch homogener, zu verspannen (Wechsel von blau zu grün). Man kann festhalten, dass die durch das Walzen eingebrachten Defekte zu starken Verspannungen führen, welche durch das Auslagern leicht, aber nicht vollständig abgebaut werden.

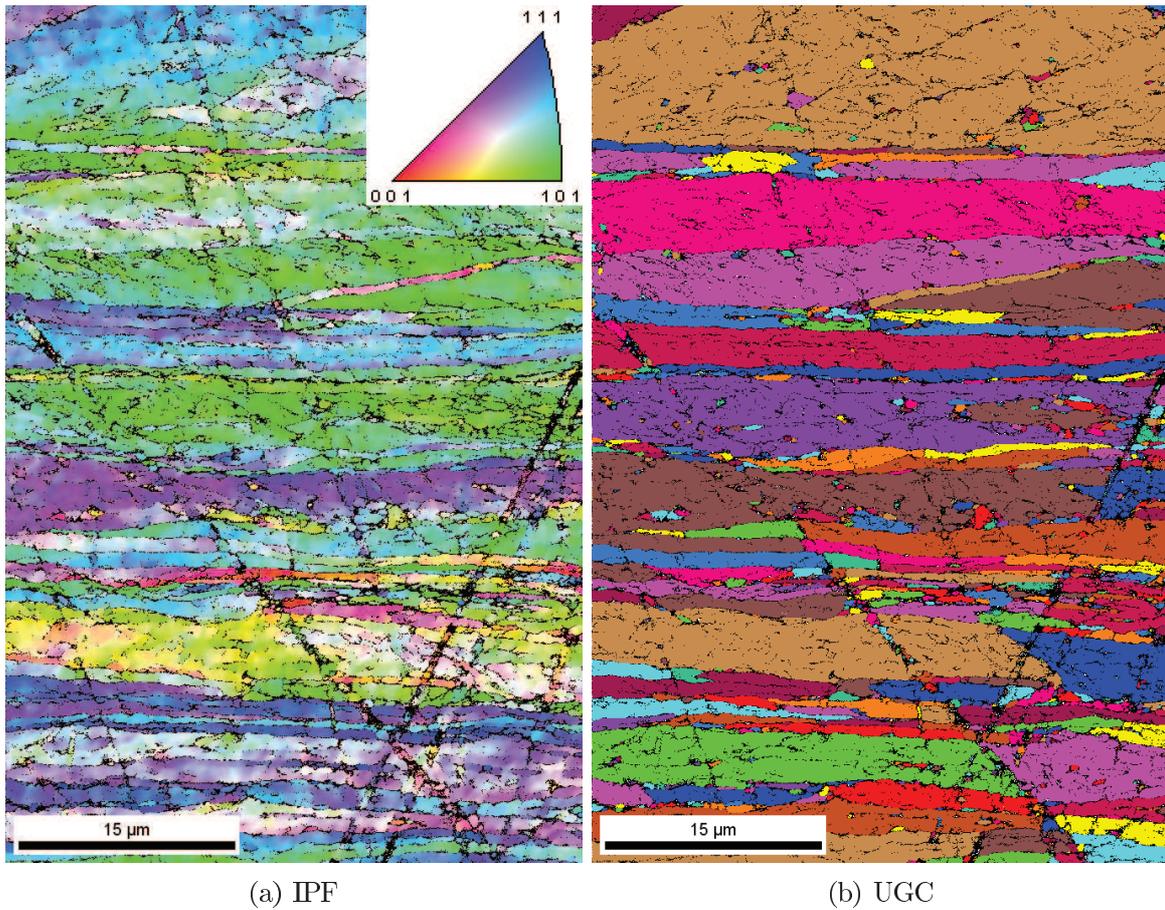


Abbildung 6.7.: ARB 2.2 IPF- und UGC-Seitenansicht, Walzrichtung von links nach rechts in Bildebene.

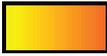
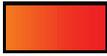
| GROD |  |  |  |  |  |  |
|---------|---|---|---|--|---|---|
| | [0;5] | [5;10] | [10;20] | [20;35] | [35;50] | [50;max] |
| ARB 1.1 | 0,264 | 0,369 | 0,255 | 0,070 | 0,036 | 0,004 |
| ARB 1.2 | 0,380 | 0,347 | 0,200 | 0,051 | 0,020 | 0,003 |
| ARB 2.1 | 0,197 | 0,285 | 0,197 | 0,185 | 0,114 | 0,017 |
| ARB 2.2 | 0,260 | 0,218 | 0,158 | 0,178 | 0,083 | 0,003 |

Tabelle 6.1.: Grain Reference Orientation Deviation (GROD), die lokalen Orientierungsunterschiede in den verschiedenen ARB-Proben. Die Zahl gibt den Anteil der gewählten Intervalle an.

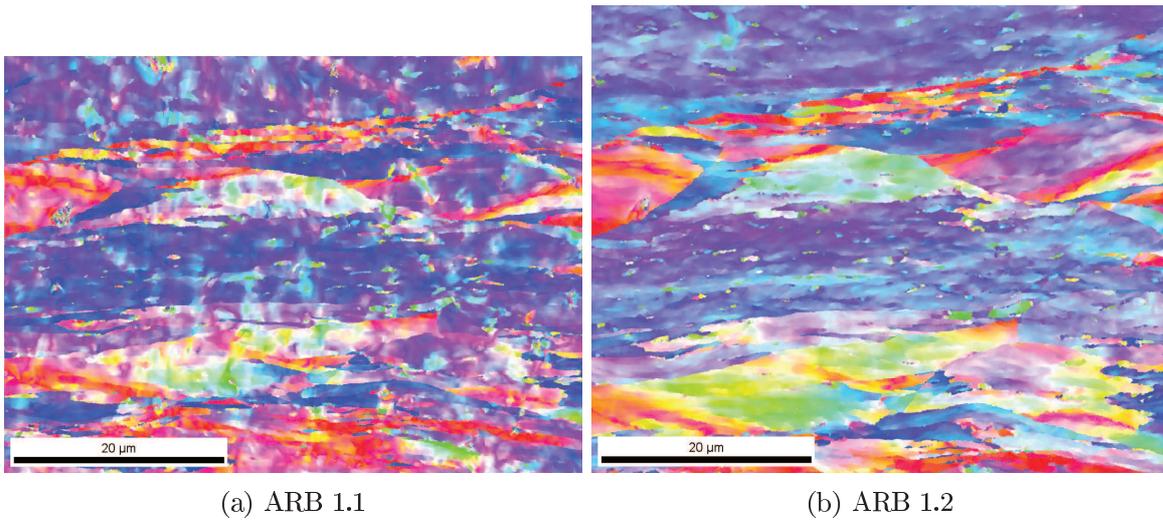


Abbildung 6.8.: Querschnitt IPF der ARB1. Walzrichtung normal zur Bildebene. Diffusion vertikal.

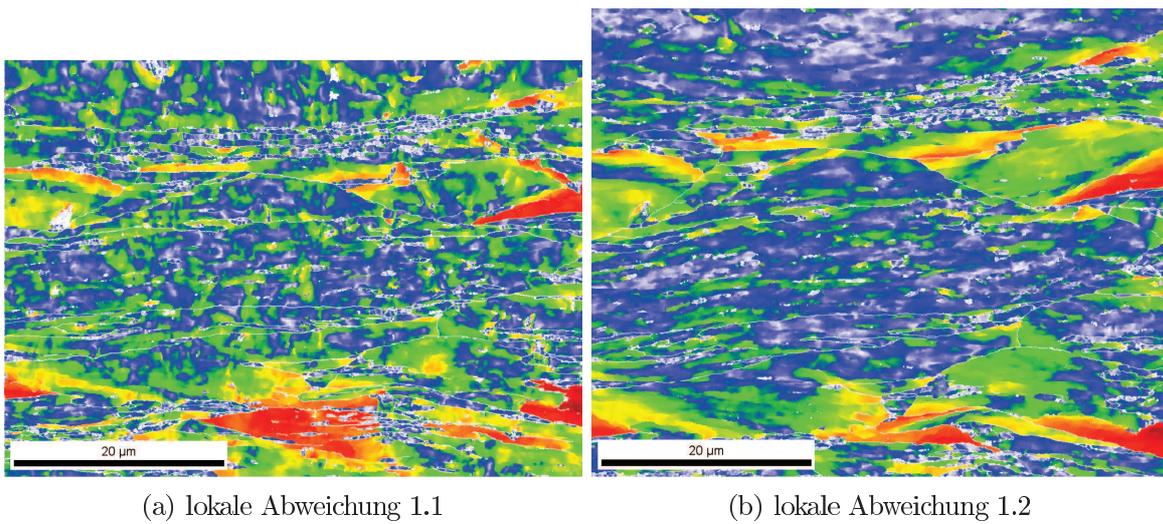


Abbildung 6.9.: lokale Abweichung der Orientierung zu ARB 1.1 in Walzrichtung

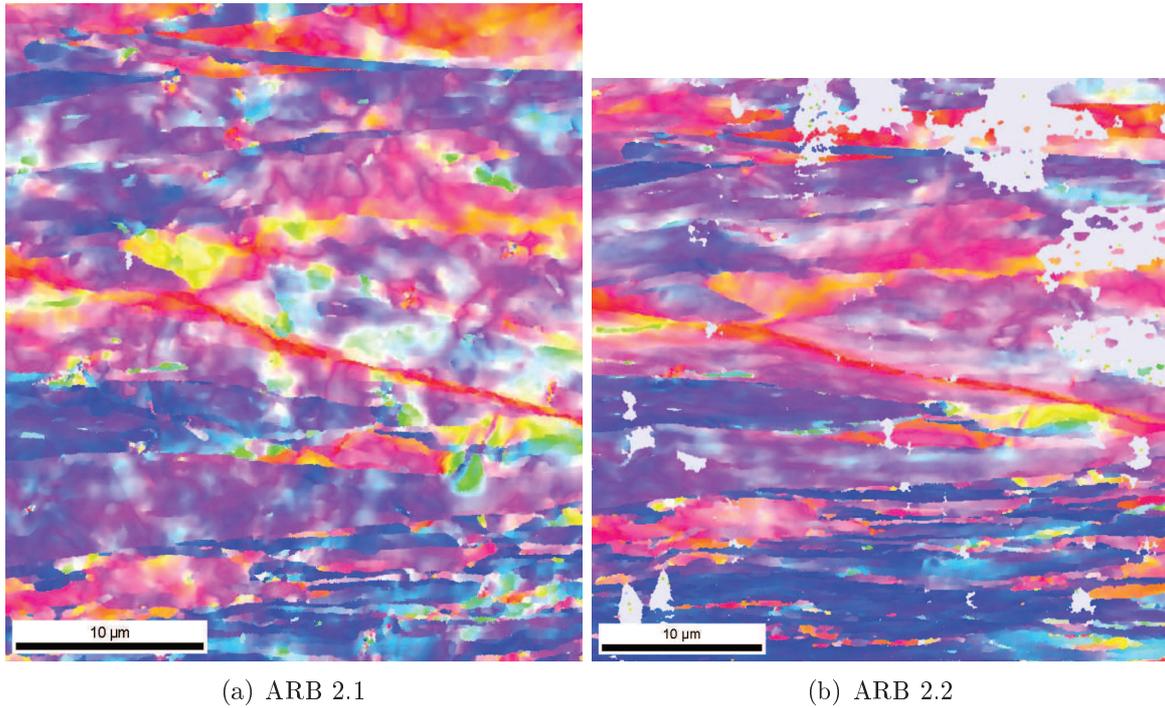


Abbildung 6.10.: Querschnitt IPF der ARB2. Walzrichtung normal zur Bildebene. Diffusion vertikal.

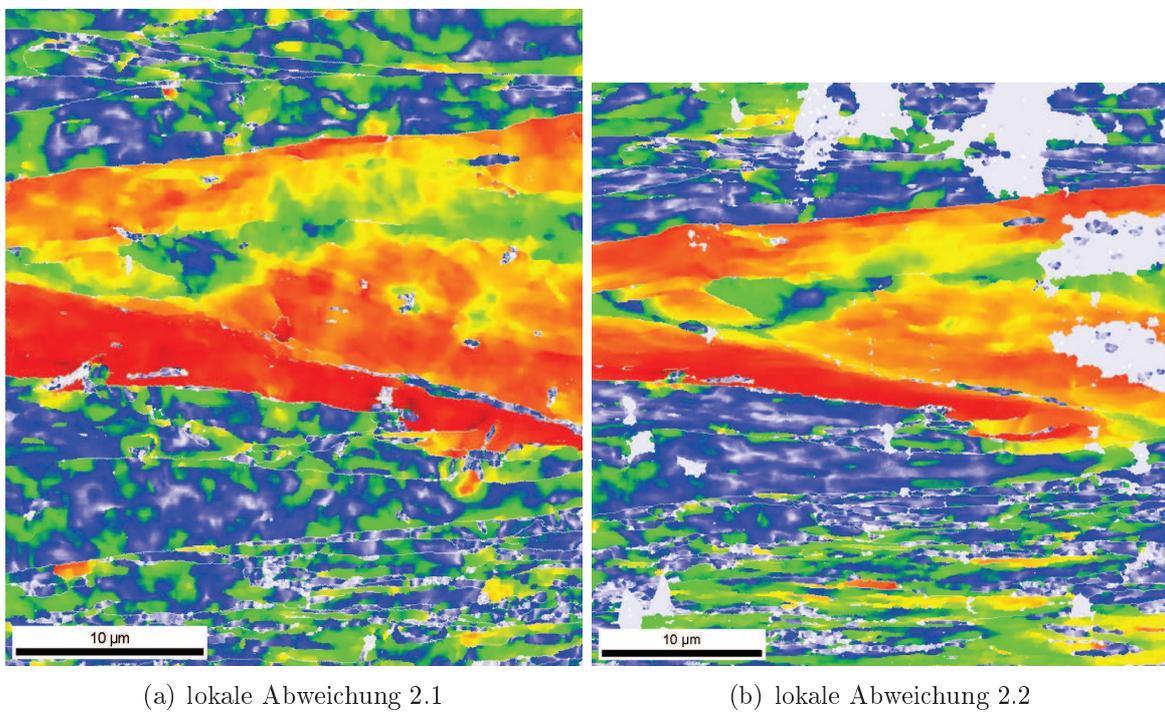


Abbildung 6.11.: lokale Abweichung der Orientierung zu ARB 1.1 in Walzrichtung

6.2. DSC

Die Evolution der Mikrostruktur bei isothermer Auslagerung konnte über die EBSD-Aufnahmen beobachtet werden. Die Erholung eines Materials kann verschiedene Ausprägungen annehmen und ist ein starkes Werkzeug, um den Ausgangszustand genauer zu charakterisieren. Kornwachstum ist ein Effekt, der beim Auslagern nicht relaxierter Proben nahezu immer beobachtet wird. Signifikant wird dieser Effekt bei hohen Temperaturen. In ECAP-Nickel (Kapitel 4) konnte dieser Effekt besonders stark für Temperaturen $T_{ausl} \geq 700K$ beobachtet werden. Die genaue Temperatur hängt aber mit Sicherheit von vielen Variablen wie der Reinheit und der Methode der plastischen Verformung ab. Ein nicht im energetischen Gleichgewicht befindliches Material wird unterhalb dieser Temperatur trotzdem eine Erholung erfahren. Punktdefekte wandern und löschen sich gegenseitig aus, Versetzungen werden abgebaut und Korngrenzen interagieren mit diesen Defekten, um ihre eigene Energie zu minimieren. Jeder dieser Prozesse folgt dem Ziel der Energieminimierung, und das Aufheizen liefert den nötigen Anreiz. Die Mobilität der Teilchen und Defekte wird erhöht und freiwerdende sowie aufgenommene Energie sollte charakteristisch für den Ausgangszustand der Probe sein. In einem Differenzkalorimeter sind diese Energieflüsse messbar, indem der Energiefluss bei einer konstanten Heizrate gemessen wird. Indem der gleiche Heiz- und Kühlzyklus mehrfach durchlaufen wird, ist es möglich, durch die Differenz der Signale den Energieinhalt der Erholung zu messen. In diesem Experiment ist der dritte Durchgang vom ersten Durchgang abgezogen worden. So kann man das Verhalten völlig relaxierten Materials der gleichen Zusammensetzung aus dem Signal entfernen. Die fertige Kurve ist in Abbildung 6.12 zu sehen. Dem gemessenen Graphen (schwarze Linie) sind einige weitere Kurven und Signale hinzugefügt worden, für einen Vergleich zum Beispiel in Dunkelrot die Kurve einer ECAP-Probe aus dem gleichen Ausgangsmaterial. Außerdem wurde dem Graphen ein Fit aus drei Gaußkurven angelegt. Die Theorie dahinter entstammt der Arbeit von Setman et. al. [SKSZ10].

Die drei Peaks werden der Auslöschung von Leerstellen, Versetzungsclustern und Versetzungen zugeordnet. Aus der Gaußkurve lassen sich mittels Formel 6.1 die Ergebnisse in 6.2 bestimmen.

$$\Delta H = \rho_{dis} \cdot \frac{G \cdot b^2}{2} \frac{1}{\rho_{Ni}} \quad (6.1)$$

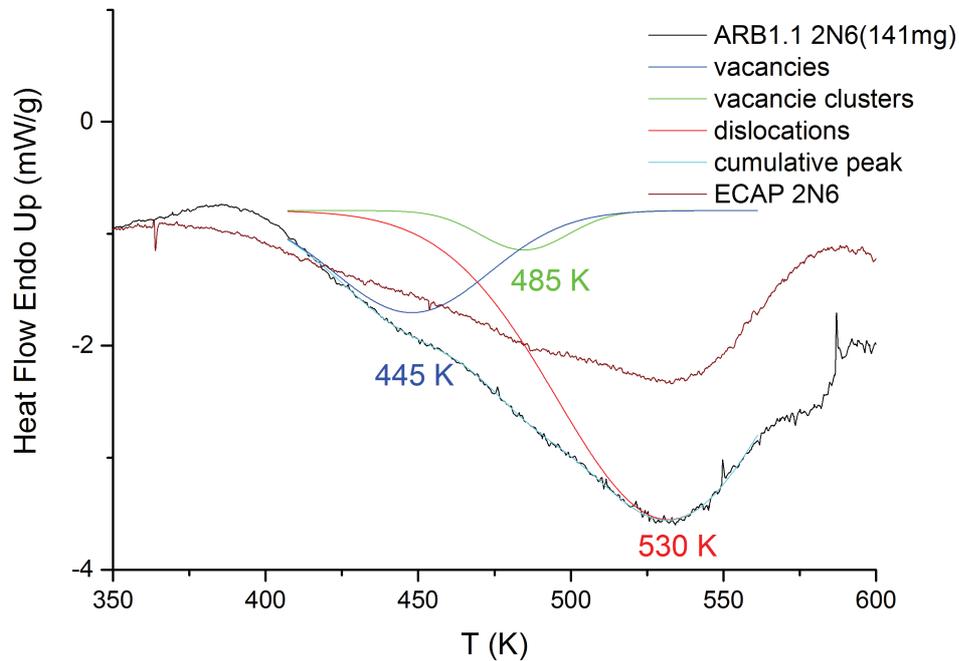


Abbildung 6.12.: DSC mit 3er Fit. ECAP-Signal als Referenz enthalten.

$$\begin{aligned}
 \text{ECAP: } \rho &= 4,69 \cdot 10^{15} \frac{1}{m^2} \\
 \text{ARB: } \rho &= 5,82 \cdot 10^{15} \frac{1}{m^2}
 \end{aligned}
 \tag{6.2}$$

Die Prozesse laufen demnach alle schon bei Temperaturen unter der Diffusionstemperatur von 600 Kelvin ab. Die Mobilität dieser Defekte steht im dringenden Verdacht, Anteil an der Formierung neuer Diffusionspfade zu haben. Die kalorimetrischen Ergebnisse stehen im Zusammenhang mit den folgenden Röntgenmessungen und den Mikrostrukturuntersuchungen. Eine Einordnung der Ergebnisse benötigt die verschiedenen Blickwinkel, um Aufschlüsse über die Prozesse in den Materialien zu geben. Eine entsprechende Diskussion folgt am Ende der Kapitel.

6.3. Röntgen

Die Defektanalyse mittels Röntgenstrahlung erlaubt mit viel Erfahrung das relativ genaue Bestimmen der Versetzungsdichte. Die Analyse besteht dabei aus mehreren wichtigen Komponenten. Zuerst müssen die Peakpositionen präzise bestimmt werden.

Messungen an Einkristallen werden als Referenz [KZS⁺11] verwendet, um den Einfluss von Versetzungen auf die Röntgenbeugung zu bestimmen. Die Peakverbreiterung beschränkt sich nicht auf Versetzungen, sondern wird von Verunreinigungen und Leerstellen ebenso beeinflusst. Das Modell muss somit gewährleisten, dass die verschiedenen Einflüsse getrennt deduziert werden können. Die Textur, die in gewalzten Proben stets zu finden ist, muss zusätzlich zu Korngröße und -form berücksichtigt werden. Aufnahmen der Mikrostruktur wurden vor der Auswertung der Röntgendaten zur Verfügung gestellt. Die Ergebnisse der Röntgenanalyse sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Zur Referenz sind 80%-kaltgewalzte und B_c4 -ECAP-Proben des gleichen Materials der Messreihe hinzugefügt worden. Die Versetzungsdichte scheint in starkem Zusammenhang mit der gewählten Route zu stehen, da die Versetzungsdichte ρ_{disl} für ARB 1.1 mit $2,3 \times 10^{15}$ wesentlich höher als für ARB 2.1 ($\rho_{disl} = 1,6 \times 10^{15}$) ist. Nach Auslagerung ist die Versetzungsdichte bei beiden Proben auf Werte von $(1,2-1,5) \times [10^{15} m^{-2}]$ abgesunken. Die im Vergleich hohe Versetzungsdichte im kaltgewalzten Nickel $\rho_{disl} = 2,1 \times 10^{15}$ sinkt nach der Auslagerung wesentlich stärker, was die Vermutung nahelegt, dass die eingearbeitete Defektstruktur thermisch weniger stabil ist.

| | x Area [nm] | \pm | ρ_{disl} [$10^{15}m^{-2}$] | \pm |
|-------------|----------------|-------|--------------------------------------|-------|
| ARB 1.1 | 63 | 2 | 2,3 | 0,15 |
| ARB 1.2 | 63 | 1 | 1,5 | 0,1 |
| ARB 2.1 | 66 | 2 | 1,6 | 0,1 |
| ARB 2.2 | 50 | 1 | 1,2 | 0,1 |
| CR 3.1 | 71 | 1 | 2,1 | 0,1 |
| CR 3.2 | 77 | 2 | 0,9 | 0,1 |
| ECAP B_c4 | 87 | 2 | 1,7 | 0,2 |

Tabelle 6.2.: Defektdichte bestimmt mittels Röntgen. x Area bezeichnet die kleinsten ungestörten Bereiche in nm und ρ_{disl} die Versetzungsdichte pro Fläche.

6.4. TEM

Das Transmissionselektronenmikroskop ermöglicht ein tieferes Verständnis der Mikrostruktur und der Korngrenzen. Es wird ersichtlich anhand der Bilder 6.14 6.15, dass die Korngrenzen keine klaren Begrenzungslinien sind. Sie sind vielmehr mit Defekten angereichert, von denen einige als Versetzungen identifiziert werden können. Überträgt man die Versetzungsdichte aus 6.3 auf das Bild für ARB 1.1 (Abmessung $1.5\mu m \times 1.5\mu m$), müsste man ≈ 5000 Versetzungen sehen können. Eine große Zahl dieser Versetzungen muss in den Korngrenzen stecken. Trotz mehrfacher Versuche war es leider nicht möglich, hochwertige Aufnahmen des ausgelagerten Zustands ARB 1.2 anzufertigen. Zusätzlich zu Ausfällen am Mikroskop selbst sind insbesondere diese Proben schwer zu kontrollierenden Präparationsfehlern zum Opfer gefallen. Die Proben die im Mikroskop betrachtet werden konnten, zeigten eine starke Überätzung, wie in Abbildung 6.13 zu sehen ist.

Im STEM-Modus werden manche Defekte noch besser sichtbar. Das liegt an der Sensitivität der Methode, erfordert aber auch ein wenig Glück bei der Präparation und dem Finden der richtigen Stelle. Es ist uns bei manchen Proben gelungen, die Aufnahmen im STEM an den exakt gleichen Stellen wie im klassischen Hellfeld zu machen.

Es ist gut zu sehen, dass insbesondere die Korngrenzen stark mit Fehlern besetzt sind. Vor allem sind viele Versetzungen an und um die Korngrenzen zu finden. In den Körnern sind größere ungestörte Gebiete zu finden, aber insbesondere die STEM-Aufnahmen zeigen, dass zumindest manche Stellen durchsetzt sind mit Versetzungsnestern.

Zur zweiten ARB Route existieren Aufnahmen von einem ausgelagerten Zustand, siehe Abbildung 6.21, und hier ist gut zu sehen, dass einige Körner stark Defekte abgebaut

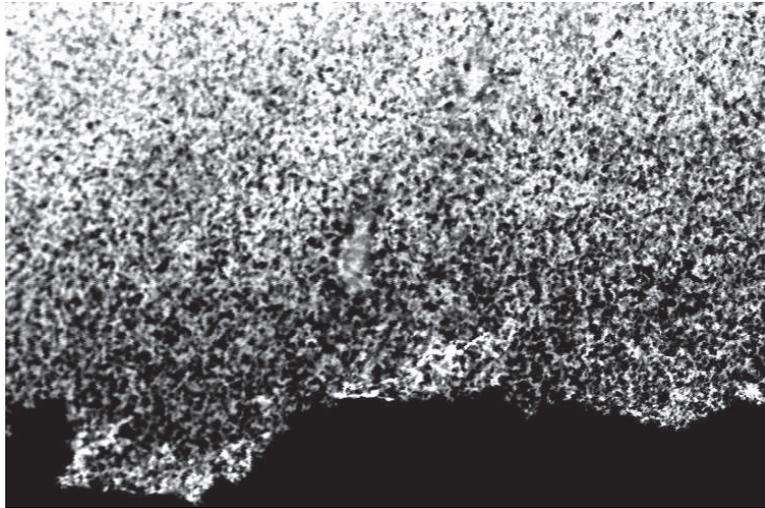


Abbildung 6.13.: Beim Elektropolieren verätzte TEM-Probe.

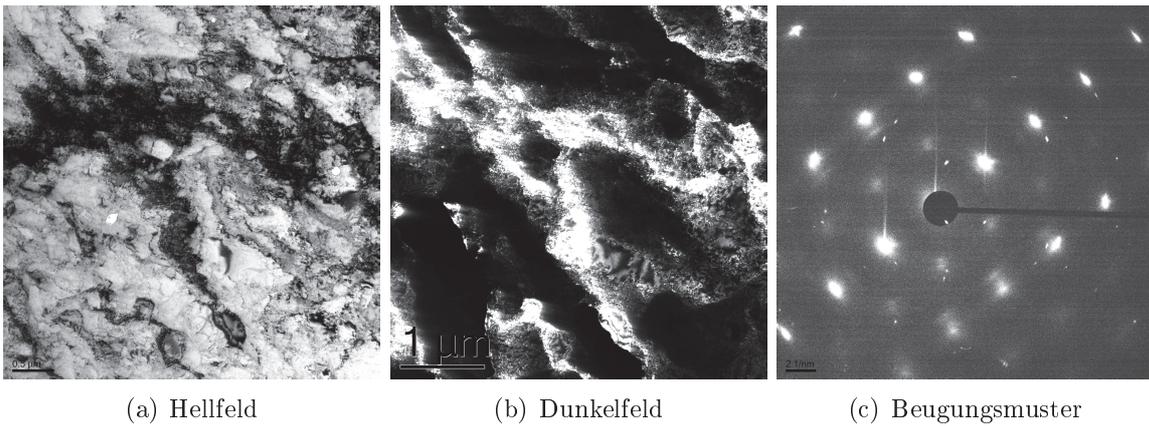


Abbildung 6.14.: Überblick ARB 1.1 TEM-Aufnahmen im Hell- und Dunkelfeld Blende: CA3 und SA2 (Beugungsbild) Spannung: 10 eV.

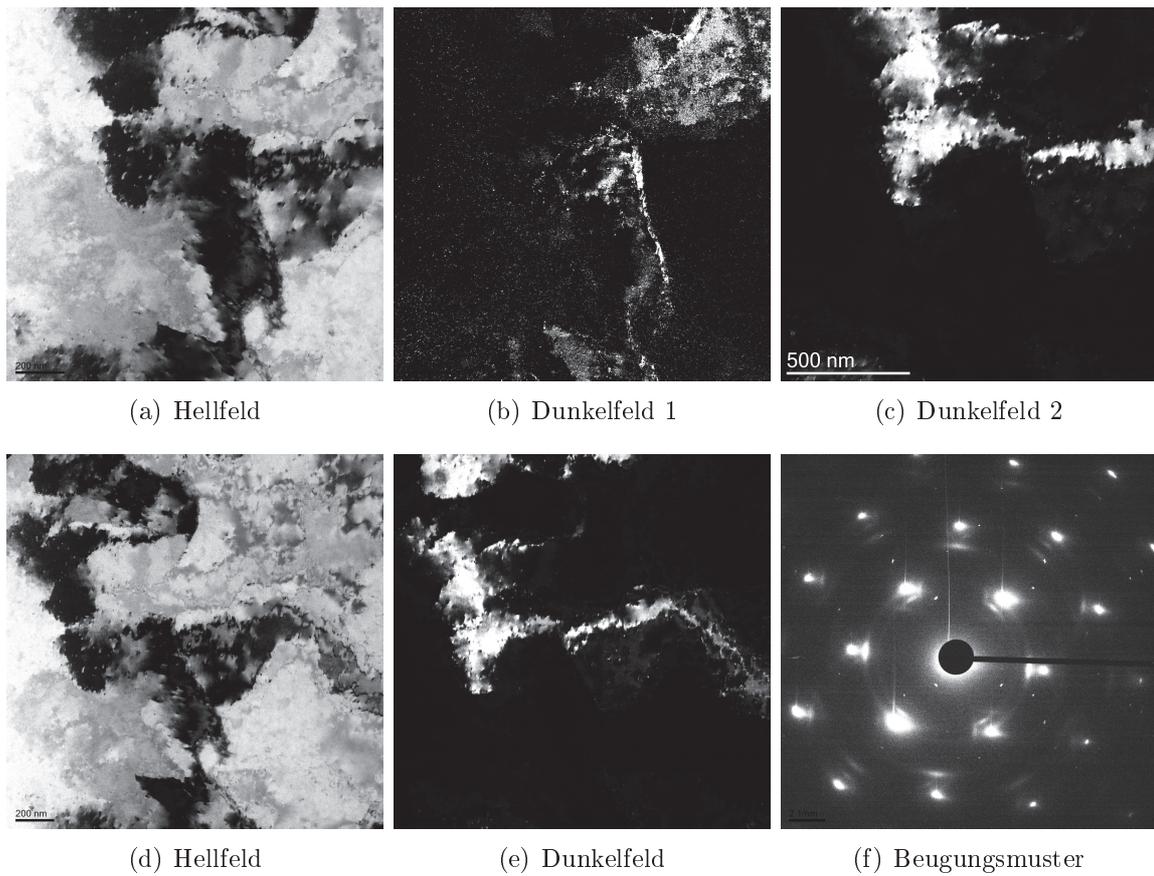


Abbildung 6.15.: ARB 1.1 TEM-Aufnahmen im Hell- und Dunkelfeld Blende: CA3 und SA2 (Beugungsbild) Spannung: 10 eV. (b) und (c) sind die Dunkelfeldaufnahmen zu (a), (d) zeigt die gleiche Stelle bei etwas weniger Vergrößerung mit (e) als zugehörigem Dunkelfeld. (f) ist das Beugungsmuster zu (d).

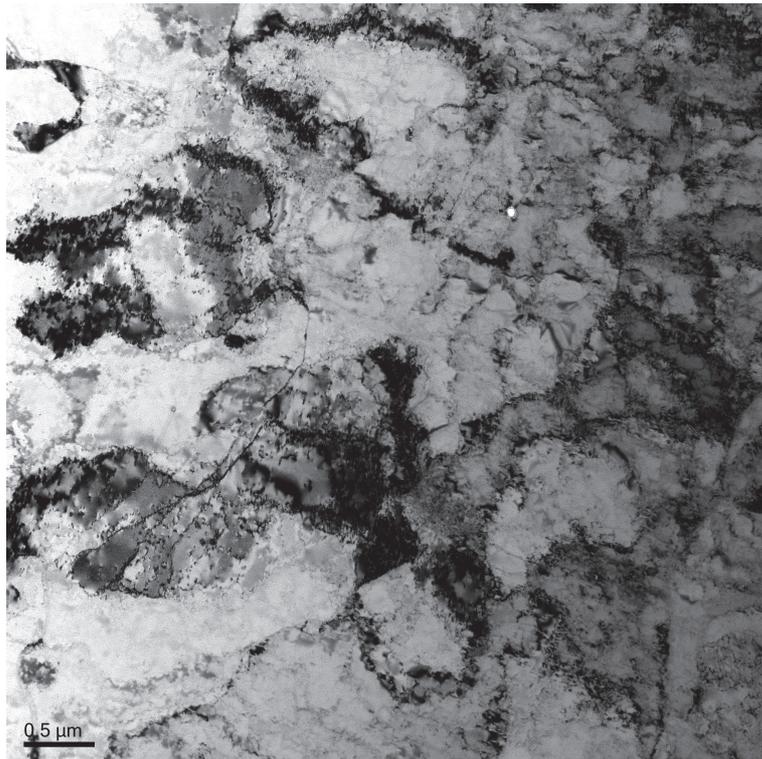


Abbildung 6.16.: Übersichtsaufnahme TEM-Hellfeld einer ARB 2.1 Probe. Blende: CA3
Spannung: 10 eV.

haben. Da sich nach wie vor stark gestörte Bereiche finden wie in 6.21 (a), ist ersichtlich, dass längst nicht alle Versetzungen abgebaut sind. Diese Beobachtung deckt sich gut mit den Ergebnissen der Röntgenmessung, die zeigt, dass die Defektdichten nach der Auslagerung nur gering sinken.

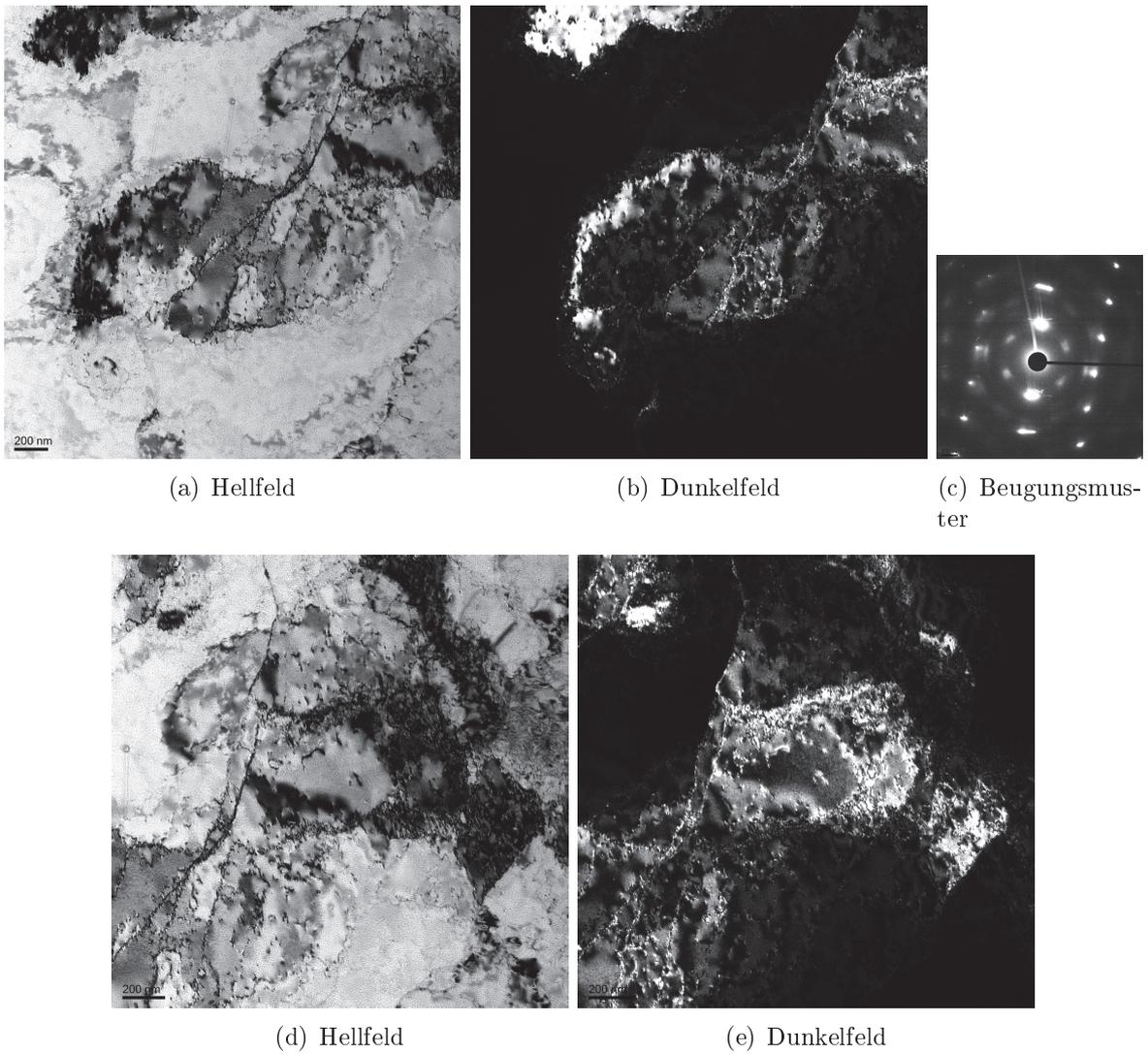
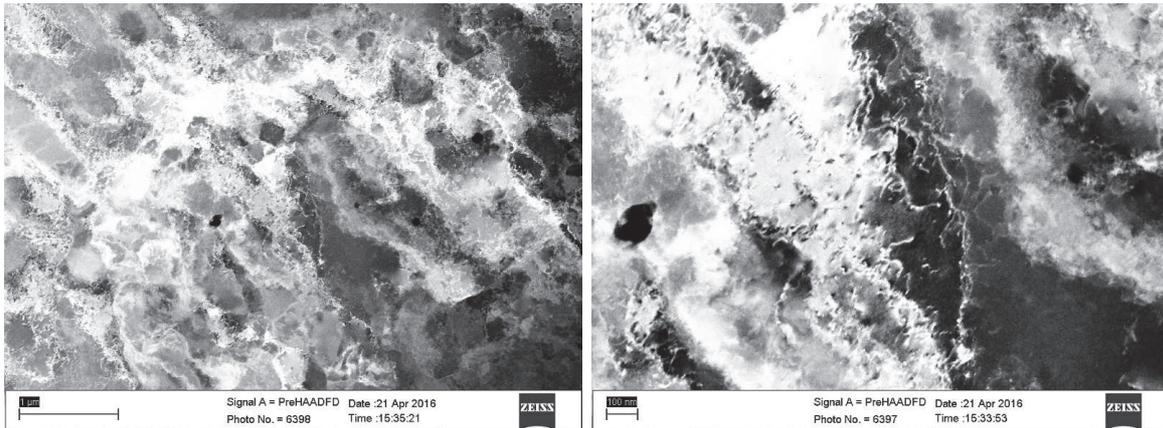
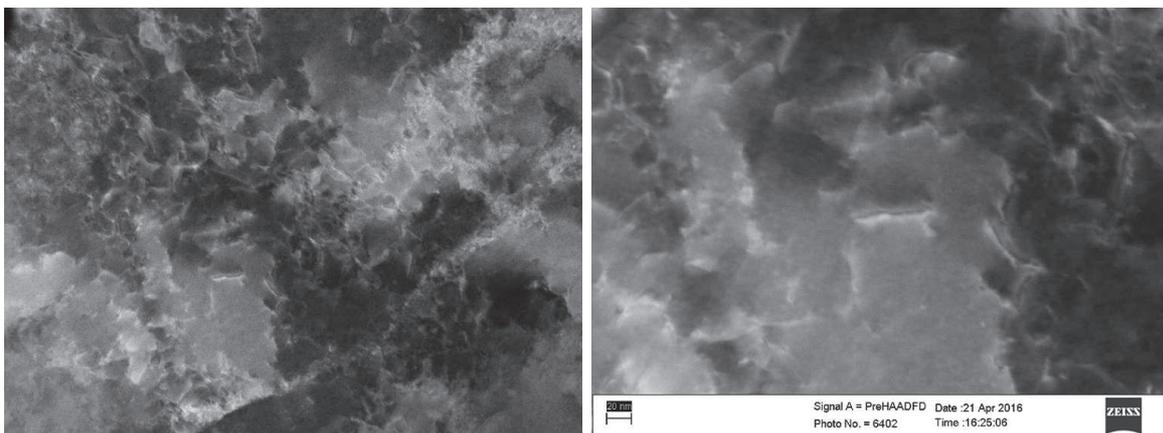


Abbildung 6.17.: ARB 2.1 TEM-Aufnahmen im Hell- und Dunkelfeld Blende: CA3 und SA2 (Beugungsbild) Spannung: 10 eV. (b) und (c) sind die Dunkelfeldaufnahmen zu (a), (d) zeigt die gleiche Stelle bei etwas weniger Vergrößerung mit (e) als zugehörigem Dunkelfeld. (f) ist das Beugungsmuster zu (d).



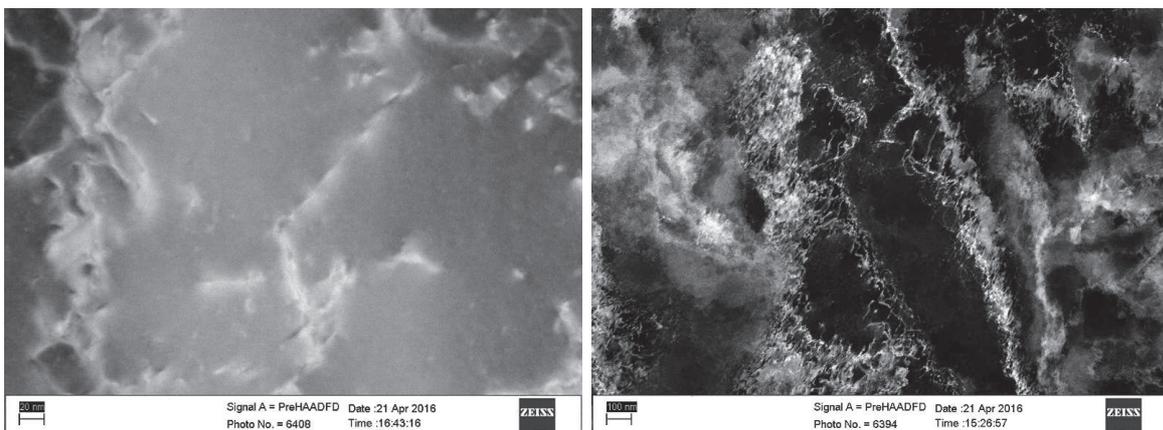
(a) STEM-Aufnahme; Überblick

(b) STEM-Aufnahme; Detailansicht defektreicher Bereich

Abbildung 6.18.: ARB 1.1 STEM-Aufnahmen im gleichen Gebiet wie 6.14.

(a) STEM; Überblick zu (b)

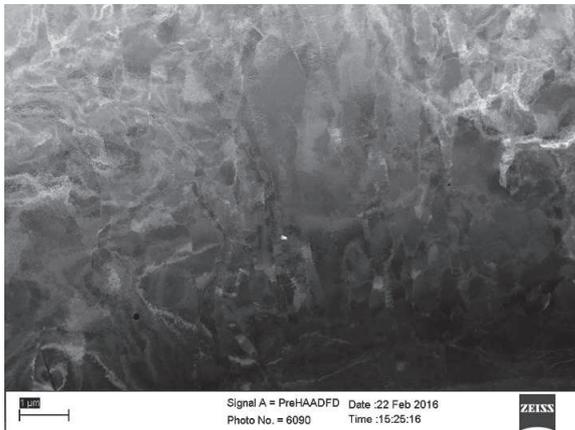
(b) STEM; Versetzungslinie in einem Korn, möglicherweise eine Frank-Read Quelle



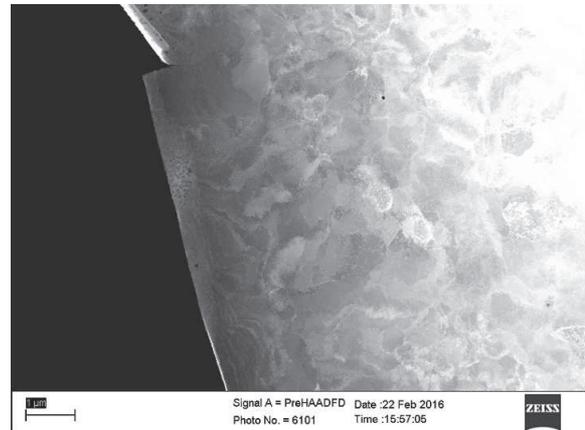
(c) STEM; nicht genauer identifizierbarer linienartiger Defekt mit hellen Reflexen.

(d) STEM; Korn mit hoher Defektdichte an den Korngrenzen.

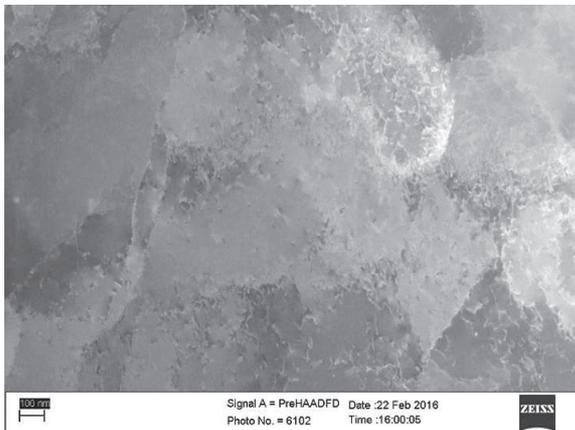
Abbildung 6.19.: Weitere interessante Aufnahmen



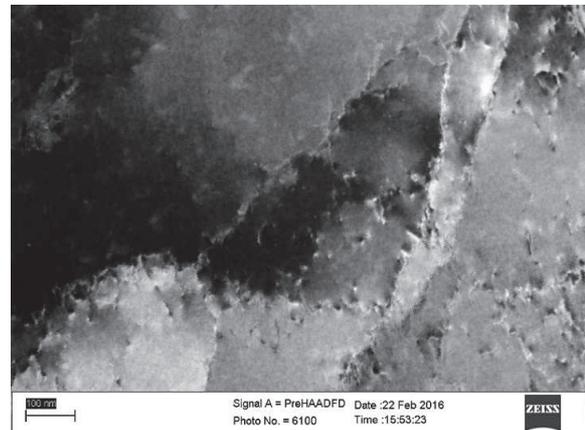
(a) STEM; Überblick, zeigt deutliche Vorzugsrichtungen in manchen Bereichen.



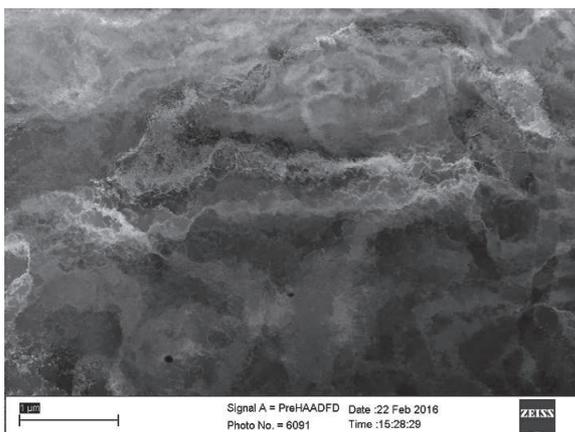
(b) STEM; Rand zum geätzten Loch. Der Rand ist so dünn, dass er sich wölbt.



(c) STEM; Mehrere Körner mit vielen Versetzungen an den Korngrenzen.



(d) STEM

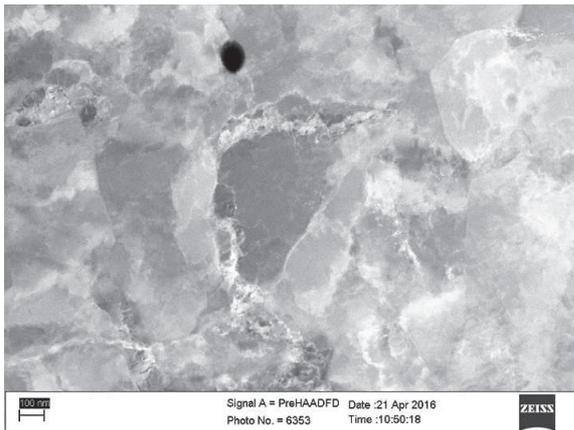


(e) STEM; dank optimaler Orientierung ist ein großes Korn sichtbar.



(f) STEM

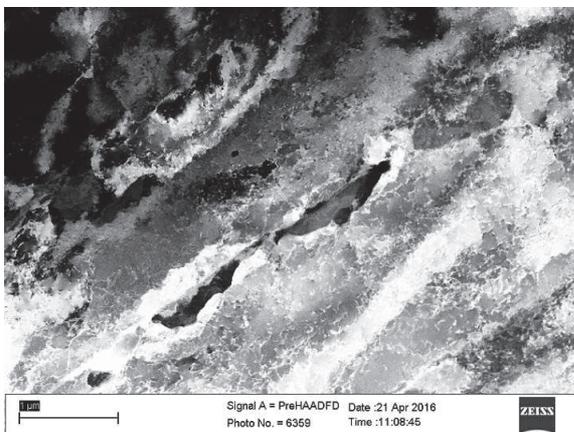
Abbildung 6.20.: ARB 2.1 STEM-Aufnahmen im gleichen Gebiet wie 6.16.



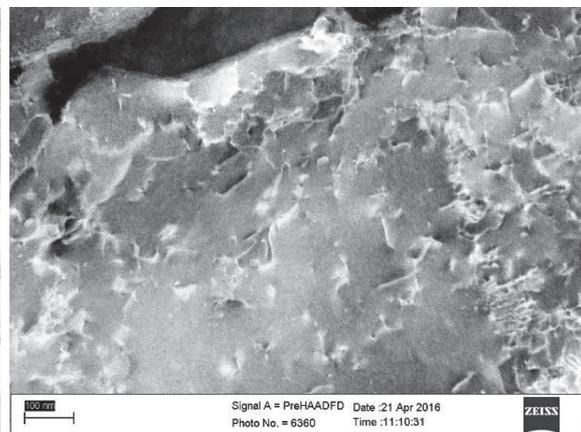
(a) Aufnahme mit Loch



(b) einige Korngrenzen sind gerade und scheinbar ungestört, andere noch mit Versetzungen besetzt.

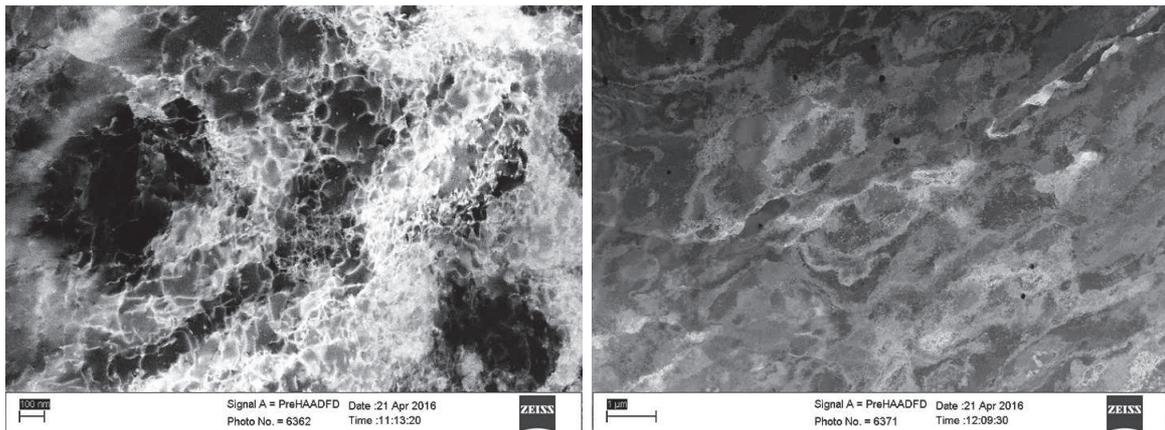


(c) stark mit Defekten durchsetztes Gefüge.



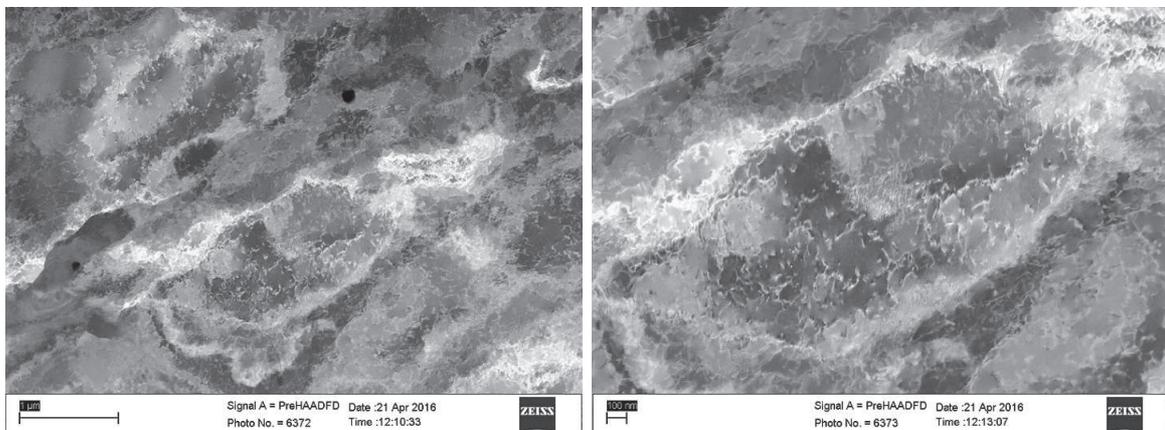
(d) Gepinnte Versetzungen in größerem Korn sichtbar.

Abbildung 6.21.: ARB 2.2 STEM-Aufnahmen.



(a) stark mit Defekten durchsetztes Gefüge.

(b) Überblick über das Gefüge. Teilweise sind Löcher sichtbar. Überblick zu (c).



(c) STEM; Überblick zu (d)

(d) STEM

Abbildung 6.22.: Weitere STEM-Aufnahmen.

6.5. Diffusion

Die Ergebnisse der Diffusionsmessungen lassen sich den Abbildungen 6.23 (Wegprofile) und 6.24 (Arrheniusplot) entnehmen. In Tabelle 6.3 sind die Ergebnisse zudem übersichtlich zusammengefasst. Im Wegdiagramm ist bereits ersichtlich, dass die Diffusion nach Vorauslagerung stark beschleunigt ist. Die roten und blauen Punkte, welche für die jeweils vorausgelagerten Proben stehen, zeigen ein Signal deutlich über dem Untergrund bei Eindringtiefen bis $20 \mu m$ und darüber. Die Diffusionsmessung an 'as prepared'-Proben hingegen zeigt eine stärker abfallende Aktivität bis zu einer maximalen Eindringtiefe von $10 \mu m$ (ARB 1.1) oder $13 \mu m$ (ARB 2.1). Die ultraschnelle Diffusion, üblicherweise der Korngrenzdifffusion zugeordnet, tritt also lediglich nach einer thermischen Vorbehandlung auf.

Diffusionskoeffizient für Volumenselbstdiffusion gemessen von Maier et al. [MMLS76]:

$$D_V = 9.2 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{(278 \frac{kJ}{mol})}{RT}\right) \frac{m^2}{s} \quad (6.3)$$

R ist die universelle Gaskonstante $R = 8,314 \frac{J}{molK}$ und T die absolute Temperatur. Die Diffusivitäten der verschiedenen Schichtenteilungsexperimente an den gewalzten Proben sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

| Sample | pre annealing | Diff. annealing | $D_{slow}(m^2s^{-1})$ | $D_{fast}(m^2s^{-1})$ |
|---------|---------------|-----------------|------------------------|------------------------|
| ARB 1.1 | - | 600 K / 24 h | 8.00×10^{-18} | - |
| ARB 1.2 | 600 K / 40 h | 600 K / 24 h | 9.35×10^{-18} | 5.46×10^{-16} |
| ARB 2.1 | - | 600 K / 24 h | 4.88×10^{-18} | - |
| ARB 2.2 | 600 K / 40 h | 600 K / 24 h | 6.64×10^{-18} | 2.54×10^{-16} |
| CR 3.2 | 600 K / 40 h | 600 K / 24 h | 3.09×10^{-17} | 9.30×10^{-16} |

Tabelle 6.3.: Diffusionsergebnisse ARB

Im Vergleich zu den vorhergegangenen Diffusionsmessungen an SPD-verformtem Nickel sind die Ähnlichkeiten in zwei Punkten besonders sichtbar. Die langsamen Anteile im Diffusionsprofil lassen sich mit den Ergebnissen an grobkörnigem, reinerem Nickel (99,999%) vergleichen. Die Erklärung hierzu ist, dass die Kornverfeinerung neue, reinere Korngrenzen erzeugt. Entlang dieser ist die Diffusivität schneller als in verunreinigten Korngrenzen. Wird ein Material durch den SPD-Prozess von einer durchschnittlichen Korngröße $d_{mittel} = 50 \mu m$ auf $d_{mittel} \approx 1 \mu m$ ¹ gefeint, nimmt die Zahl der zu einer

¹Die exakte Korngröße ist, wie in 6.1 erklärt, schwer zu bestimmen, aufgrund der starken bimodalen Verteilung und Elongation der Körner. Der Wert ist somit eine Abschätzung, da ein großer Teil der verfeinerten Korndurchmesser um diesen Wert gestreut ist.

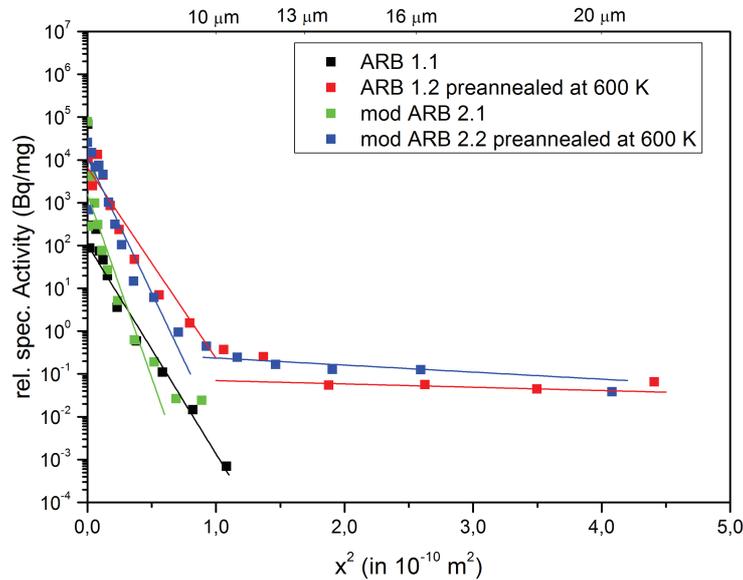


Abbildung 6.23.: Wegprofile zu Diffusionsmessungen in ARB-Nickel.

Korngrenze gehörenden Atome stark zu. Die Zahl lässt sich näherungsweise mit Formel 6.4 bestimmen.

$$f = \frac{3\delta}{d}. \quad (6.4)$$

Mit der experimentell bestimmten Korngrenzbreite $\delta = 0,5nm$ folgen für verschiedene Korngrößen und SPD-Prozesse die Ergebnisse in Tabelle 6.4

| SPD | d_{mittel} | f |
|----------------|--------------|---------------------|
| grobkörnig | $50\mu m$ | $3 \cdot 10^{-5}$ |
| ARB | $1\mu m$ | $1,5 \cdot 10^{-3}$ |
| HPT | $200nm$ | $7,5 \cdot 10^{-3}$ |
| ECAP Ni B_c4 | $300nm$ | $5 \cdot 10^{-3}$ |

Tabelle 6.4.: Bestimmung der Korngrenzatome nach 6.4 für verschiedene SPD-Materialien

Der Volumenanteil der Korngrenzatome steigt mit der sinkenden mittleren Korngröße stark an. Insbesondere Silizium und Phosphor, die häufigste Verunreinigung, segregiert stark in die Korngrenzen. Diese bisher im Material befindlichen Verunreinigungen sitzen in den „alten“ Korngrenzen fest, bis hohe Temperaturen sie auf alle „neuen“ Korngrenzen verteilen. Dies wurde insbesondere von Reglitz et. al. [Reg13] untersucht und besprochen.

Die schnellen Anteile der Diffusionsprofile passen, wie in 6.24 zu sehen ist, sehr gut zu den an vorausgelagertem ECAP-Nickel gemessenen Ergebnissen [DRG⁺15]. Das Diffusionsverhalten in ECAP-Nickel lässt sich durch zwei Prozesse erklären: Bei Temperaturen unter 400K sorgen die Nicht-Gleichgewichtskorngrenzen für die beschleunigte Diffusion. Diese metastabilen Korngrenzen zerfallen ab dieser Temperatur aber zu schnell um noch einen Beitrag zu leisten. Oberhalb von 400K werden die im SPD-Prozess erzeugten Defekte für die Formung neuerer Diffusionskanäle verantwortlich gemacht. Mobilisierte Leerstellen schließen sich mit den Verunreinigungen zu Clustern zusammen und pinnen die Versetzungen an ihren Aufenthaltsort. So erzeugtes freies Volumen bildet ein perkolierendes Netzwerk, welches einer inneren Oberfläche gleicht und somit ultraschnelle Diffusion ermöglicht.

Messungen an kaltgewalztem und ausgelagerten Nickel ergeben eine Diffusivität von $D_{slow} = 3,09 \times [10^{(-17)} m^2s^{(-1)}]$. Um die Ursache stark beschleunigter Diffusion besser eingrenzen zu können, haben wir den in Abschnitt 3.2.1 Porositätencheck eingeführt. Die Anwesenheit perkolierender Porosität würde schnelle Diffusion immer ausreichend erklären und die Analyse der eigentlichen Korngrenzdifffusion stark erschweren bzw. unmöglich machen. Der verwendete Tracer war im 'as prepared'-Material nicht in ausreichender Tiefe zu finden. Nach der gewählten Vorauslagerung war der Tracer jedoch in der Lage die Proben beider ARB-Pfade ohne Diffusionsglühung zu penetrieren. Die Kombination aus ARB und Vorauslagerung bei 600K für 40h ist also in der Lage, offene Porositäten in Nickel zu erzeugen.

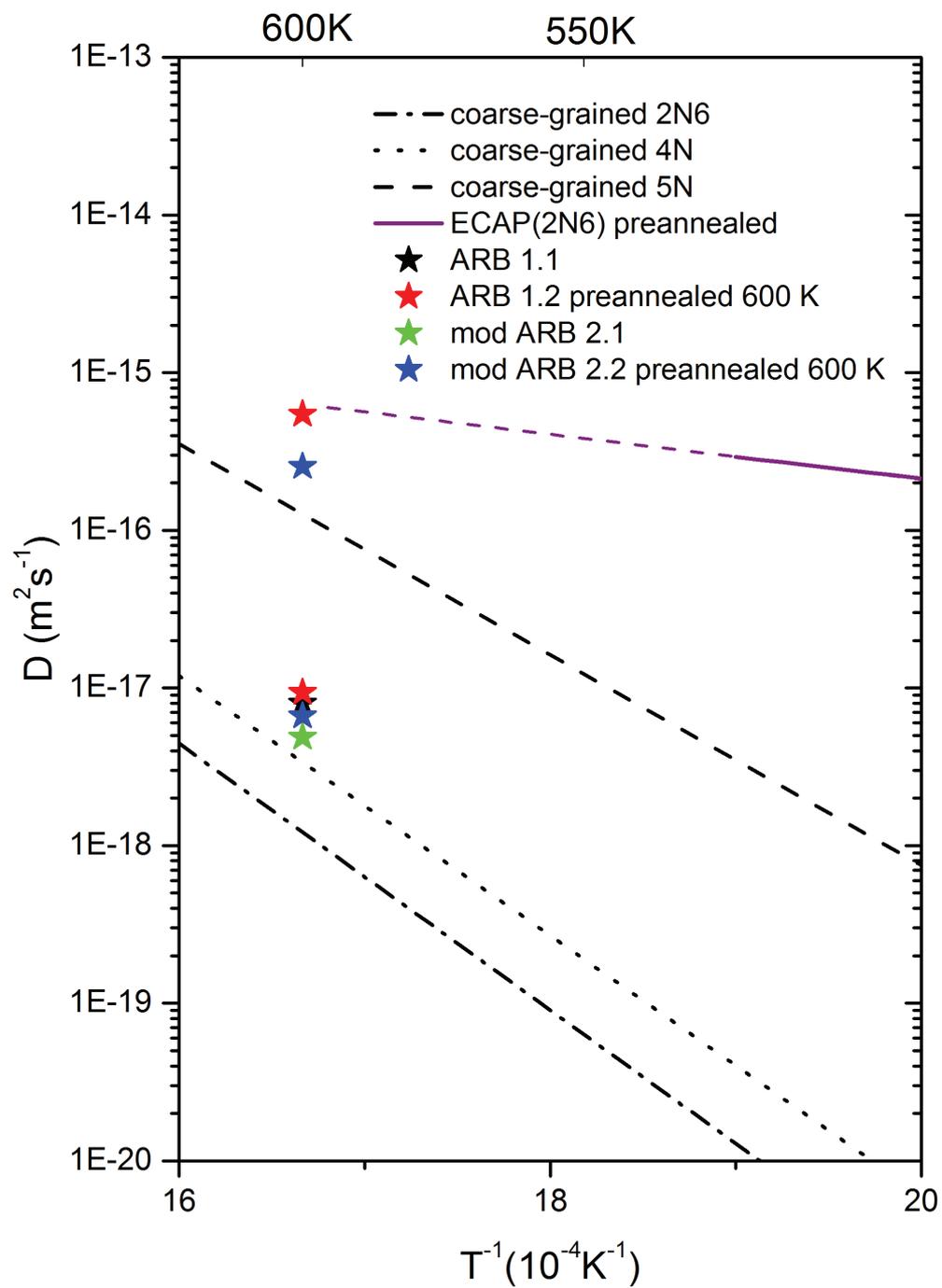


Abbildung 6.24.: Arrhenius-Diagramm zu Diffusion in ARB-Nickel.

6.6. Analyse und Diskussion

Analysiert man stark beschleunigte Korngrenzdifffusion und die zugrunde liegenden Mechanismen, kommt man um eine Diskussion von Nicht-Gleichgewichtskorngrenzen nicht herum. Häufig geht es um den richtigen Namen, Nicht-Gleichgewichts- oder Hochenergiekorngrenze, und manchmal auch um die generelle Existenz. Dabei gibt es genug Gründe, verschiedene Korngrenzzustände voneinander zu unterscheiden. Die von Nazarov postulierte Nicht-Gleichgewichtskorngrenze ist in seinen Publikationen [NRV93] mit bestimmten Eigenschaften beschrieben worden und somit definiert. Die von Divinski et. al. in Publikation [DRG⁺15] beschriebenen Ergebnisse in ECAP-Nickel stimmen mit dem postulierten Modell nicht komplett überein. Insbesondere nach Vorauslagerung ließen sich die Ergebnisse besser als eine Diffusion entlang innerer Oberflächen beschreiben. Dies ist ein Versuch, offene Porositäten von inneren Oberflächen zu unterscheiden, da diese eine thermisch aktivierbare Diffusion ermöglichen. Eine Penetration des Tracers bei Zimmertemperatur, ohne Diffusionsglühung, wurde hier nicht beobachtet, und die beschleunigte Diffusion trat erst nach vorgezogener Wärmebehandlung auf. Die von Nazarov beschriebenen Nicht-Gleichgewichtskorngrenzen bestehen bei den gewählten Temperaturen nicht ausreichend lang, um bei der Diffusion eine Rolle zu spielen.

Ein wichtiges Ziel dieser Messreihe war es, die Formierung dieser Diffusionskanäle zu verstehen. Zuerst würde man erwarten, dass Defekte und ihre Mobilität bei Wärmebehandlung dabei eine große Rolle spielen. Es war bekannt, dass einfach kaltgewalztes Nickel keine Korngrenzen produziert, die ultraschnelle Diffusion ermöglichen [SKR⁺15]. ARB wurde gewählt, da es eine komplexere Methode darstellt, die das Potenzial besitzt, mehr Defekte in die Probe und insbesondere in die Korngrenzen zu treiben. Wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben musste die ARB-Methode dem Ziel, Diffusionsmessungen durchzuführen, angepasst werden. De facto war der Prozess eine Variante des Kaltwalzens auf 87%-Verformung, bei dem das Walzstück nach jedem Durchgang oder nach definierten Verformungsgraden um 180° gedreht wurde. So konnte ein Material hergestellt werden, das, wie 80% kaltgewalztes Nickel, im 'as prepared'-Zustand keine stark beschleunigte Korngrenzdifffusion aufweist. Nach Vorauslagerung konnte diese ultraschnelle Diffusion gefunden werden, mit Diffusionskoeffizienten, die denen in ECAP-Proben der gleichen Reinheit bei gleicher Wärmebehandlung ausreichend ähneln, um auf vergleichbare Diffusionsmechanismen hinzuweisen. Es erscheint auch in Anbetracht der temperaturstabilen Defektdichten möglich, dass sich aus eben diesen Defekten Diffusionskanäle, oder innere Oberflächen, gebildet haben. Die Aufzeichnungen im Rasterelektronenmikroskop deuten ebenso wie die der EBSD-Messungen darauf

hin, dass trotz der stattfindenden Erholung bei der Vorauslagerung nur manche Gebiete Defekte komplett abbauen. Andere zeigen weiterhin eine extrem hohe Defektdichte und gestörte Korngrenzen.

Interessant sind in diesem Kontext die Untersuchungen von Srolovitz et al. [LTCH⁺17] und [ZHXS17] zum Thema Kornwachstum und einhergehende Korngrenzmigration. In ihren Publikationen versuchen sie die beobachtete Korngrenzmobilität unter Scherspannungen mit den bis dato einfachen Modellen zum Kornwachstum zu vereinen. In simplen, und häufig ausreichenden, Modellen wird nur davon ausgegangen, dass Korngrenzen zum Zentrum ihrer Krümmung streben. Die Geschwindigkeit dieser Bewegung ist hier

$$v = M\gamma\kappa, \quad (6.5)$$

und hat in M eine temperaturabhängige Komponente, γ ist die Korngrenzenergie und κ die mittlere Krümmung der Korngrenze. Für viele zu beobachtende Phänomene ist dieses Modell nicht ausreichend, und selbst die einfacheren Modelle, die von Srolovitz et al. gewählt wurden, zeigen schnell ein unterschiedliches Verhalten. Er zählt dabei spannungsinduziertes Kornwachstum, Kornrotationen, Korngrenzgleiten und unnatürliches Kornwachstum auf. Als komplexere Simulation zeigt er eine in nanokristallinem Nickel, bei der viele Eigenschaften einer Gefügerholung erkennbar sind. In den Bildern ist ein klares Kornwachstum erkennbar. Während dieses Kornwachstums entstehen zahlreiche Defekte im Gefüge, darunter Leerstellen, Versetzungen und Zwillinge, und die Entstehung der Defekte wird auf das Kornwachstum und die damit einhergehende Korngrenzmigration zurückgeführt. Die Bildung von Versetzungen und Zwillingen geschieht üblicherweise unter starken Spannungen und fungiert häufig als Mechanismus, um hohe Spannungen abzuführen. Es wird weiter beschrieben, dass parallel verlaufende Zwillinge durch die Bewegung von Tripellinien entstehen können. Tripellinien und Knotenpunkte höherer Ordnung sind als Treffpunkt der unter Spannung befindlichen Korngrenzen ganz besonderen Spannungen ausgesetzt. In den Grafiken 6.25 ist zu erkennen, wie Spannungen nicht nur hier, sondern ganz besonders da angreifen, wo die Zwillingsgrenzen auf die nächste normale Korngrenze treffen.

Auffällig ist die Beobachtung, dass lediglich manche Körner besonders starken Spannungen ausgesetzt sind, während andere wesentlich weniger stark unter Spannung stehen. Eine offensichtliche Auswirkung der Erholung ist eine Kornrotation, insbesondere im zentralen Korn der Simulation. Unter diesen Voraussetzungen ist es hoch wahrscheinlich, dass die Entstehung von Nichtgleichgewichtskorngrenzen, welche zu ultraschneller Diffusion neigen, erst durch eine kombinierte Einbringung von Defekten

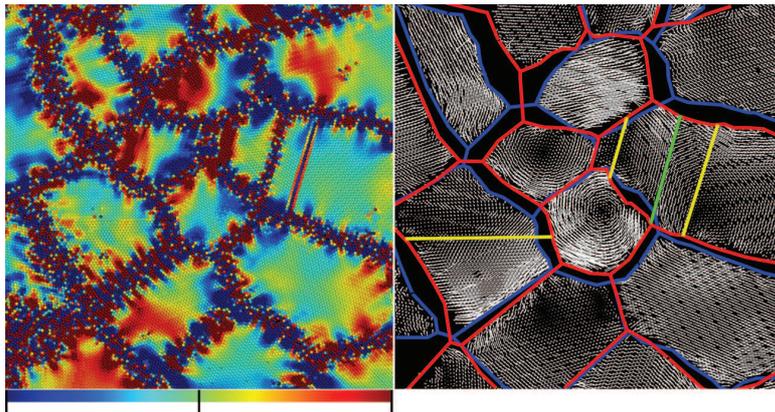


Abbildung 6.25.: „Stress generation and lattice rotation in MD polycrystalline grain growth., [LTCH⁺17]

mittels plastischer Verformung und thermisch induziertes Kornwachstum ermöglicht wird. Dies geschieht vermutlich durch die Korngrenzmigration beim Auslagern, wobei diese weitere Defekte aufsammeln, bewegen und durch Spannungen an Fixpunkten zusätzlich erzeugen kann. Die Kombination der beiden defekterzeugenden Mechanismen ist bei der Erzeugung von ultraschnellen Diffusionskanälen umso wichtiger, da beim reinen Walzen keine solchen Diffusionspfade nachgewiesen werden konnten. Dabei spielen die Fixpunkte im Gefüge wie z.B. Tripellinien eine wichtige Rolle, da sie als Hindernisse für die Korngrenzmigration die Stellen darstellen, an denen die Spannungen Defekte erzeugen und somit essenziell sein dürften für die Entstehung der Nichtgleichgewichtskorngrenzen.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Es konnten einige neue Erkenntnisse zur Diffusion in Korngrenzen verschiedener Struktur gewonnen werden, indem drei unterschiedliche Deformationspfade genutzt wurden, um Nickel zu deformieren. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den vorhergehenden Kapiteln detailliert erklärt und sollen hier noch einmal kurz zusammengefasst werden. Die Verformungen geschahen durch **ECAP**, einer mittlerweile gut untersuchten Methode der stark plastischen Verformung, Kugelmahlen im Falle von **Harmonischem Nickel**, und **ARB**, was in diesem Fall einem reversierenden Walzen ähnlich war. Es wurden also drei grundsätzlich unterschiedliche Varianten der Verformung gewählt, die interessantesten Ergebnissen wurden aber nicht nur zwischen diesen drei Experimentreihen gefunden, sondern auch zwischen älteren Experimenten sehr ähnlichen Aufbaus. So konnte unter anderem gezeigt werden, dass sich die Ergebnisse zu ECAP-Nickel wesentlich von denen von Gerrit Reglitz unterscheiden, obwohl nur wenige Details bei der Probenherstellung variiert wurden.

In der Einleitung sind drei Fragen genannt worden, deren Beantwortung in den drei vorangegangenen Kapiteln erfolgen sollte.

- Spielt bei der Entstehung von Nichtgleichgewichtskorngrenzen durch ein SPD-Verfahren die Vorgeschichte eine Rolle, oder egalisiert der SPD-Prozess die Vorgeschichte?
- Finden sich in einer kombinierten Mikrostruktur wie beim Harmonischen Nickel Hinweise auf Nichtgleichgewichtskorngrenzen, beziehungsweise findet eine beschleunigte Korngrenzdifffusion statt?
- Entstehen Nichtgleichgewichtskorngrenzen beim Walzen, welcher Verformungsgrad ist notwendig, damit diese auftreten, und welche weiteren Behandlungen sind notwendig, um ultraschnelle Korngrenzdifffusionspfade zu erzeugen?

Besonders aufschlussreich ist die Erkenntnis, dass Korngrenzen in ihrer Struktur stark unterschiedlich sein können, selbst wenn der Deformationsprozess nicht unbedingt differiert. Schlussendlich kann der Zustand des Gefüges und der Korngrenzen vor der Deformation nicht vollständig egalisiert werden, und auch nach starkem Eingriff auf die

grundlegenden Materialeigenschaften verbleibt ein Einfluss des Ausgangszustands. Dies äußert sich im Auftreten eindeutig poröser Diffusionskanäle, wo zuvor nur innere Oberflächen auftraten. Diese unterscheiden sich eindeutig von perkolierenden Porositäten, da eine thermische Aktivierung hierfür unbedingt notwendig ist. Das vor dem ECAP nicht lösungsgeglühte Nickel hatte eine wesentlich niedrigere thermische Stabilität und zeigte bereits im 'as prepared'-Zustand ein Diffusionsverhalten wie das lösungsgeglühte erst nach einer 400 Kelvin-Auslagerung vor der eigentlichen Diffusionsglühe. Diese Aussage steht im Konflikt mit dem Modell der „effective temperature“, nach dem die plastische Verformung Diffusionsprozessen bei höheren Temperaturen gleicht und eine Egalisierung des Gefüges und der Korngrenzzustände zu erwarten wäre. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Korngrenze sich an ihren Zustand vor der Verformung erinnert. Wie genau der Zustand der Korngrenze vor der plastischen Verformung aussieht, und wie er sich sonst noch auf das 'as prepared'-Material auswirkt, wäre ein mögliches Thema weiterer Untersuchungen.

Ein weiterer Hinweis zum Zustand des nicht lösungsgeglühten Nickels lässt sich Abbildung 7.1 entnehmen. Hier ist ersichtlich, dass dieses einen Bereich elastischer Verformung ausweist, wohingegen das lösungsgeglühte Material sofort plastisch verformt wird. Dies ist sicher eine Folge einer anderen Korngröße, was auch die höhere Bruchdehnung erklärt. Die absolute Zugfestigkeit ist in Ersterem nur leicht höher als im lösungsgeglühten Zustand. An den Kurven des ECAP-Nickels kann man sehen, dass sie ebenfalls einen, wenngleich höheren, elastischen Anteil besitzen. Dies kann man als Hinweis verstehen, dass sich auch im Gefüge des nicht lösungsgeglühten Materials bereits einige Defekte finden.

Interessant ist in diesem Zusammenhang die Diffusion in Harmonischem Nickel, welches sich durch seine bimodale Mikrostruktur auszeichnet. Hier können Diffusionspfade ausgemacht werden, welche durch eine starke Defektakkumulation selbst sonst eher diffusionsträge Zwillingskorngrenzen zu schneller Diffusion befähigen. Gegenstand weiterer Untersuchungen könnten ebendiese lokalen Defektakkumulationen sein, welche schließlich Diffusionskanäle darstellen können. Außerdem wäre es interessant, wie sich der Prozess des Harmonischen Nickels skalieren ließe, um mehr makroskopische Eigenschaften zu untersuchen wie z.B. das mechanische Verhalten.

In den ARB-Proben, welche durch reversierendes Walzen hergestellt wurden, konnten ebenfalls metastabile Korngrenzzustände erzeugt werden, welche erst durch ein weiteres Zwischenglühen zu hohen Diffusionsgeschwindigkeiten in der Lage waren. Dies ist insofern interessant, da herkömmlich gewalzte Nickelproben diese Charakteristik nicht aufwiesen.

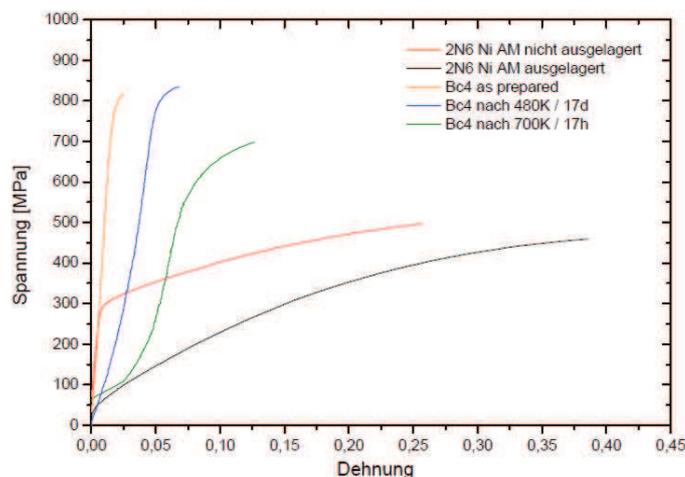


Abbildung 7.1.: Gemessen und publiziert durch G. Reglitz ([Reg13]): „Graphische Darstellung der Ergebnisse der Zugversuche. Neben dem vorausgelagerten (schwarz) und nicht vorausgelagerten Ausgangsmaterial (rot) wurde auch das stark deformierte Material im Zustand direkt nach der Deformation (orange) in Zugversuchen getestet. Deutlich ist im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien eine Steigerung der Zugfestigkeit festzustellen, wobei gleichzeitig ein Verlust an Duktilität auftritt. Eine außergewöhnliche Eigenschaftskombination aus gesteigerter Härte bei gleichzeitiger Zunahme der Duktilität ist nicht zu beobachten. Nachdem das stark deformierte Material bei 480 K vorausgelagert wurde (blau), ist ein leichter Anstieg der Zugfestigkeit zu erkennen, welcher sich auf die Erholung des Materials und die Neuorganisation der in dem Material vorhandenen Versetzungen zurückführen lässt. Nach einer Vorauslagerung bei 700 K sinkt die Zugfestigkeit deutlich ab, wobei eine Zunahme an Duktilität festzustellen ist. Dieses Ergebnis lässt sich durch die teilrekristallisierte Kornstruktur des so ausgelagerten Materials erklären.“

Der Unterschied zwischen Diffusionskanälen, welche lediglich durch plastische Deformation erzeugt wurden, und denen, die durch zusätzliche thermische Behandlung entstehen, scheint darin zu bestehen, dass thermische erzeugte ultraschnelle Diffusionskanäle die Natur innerer Oberflächen besitzen und somit eine Vorstufe zu porösen Kanälen darstellen oder im Einzelfall perkolierende Porosität gebildet haben.

Betrachtet man die sehr unterschiedlichen Versetzungsdichten, fällt insbesondere das Harmonische Nickel aus der Reihe. Dabei ist zu bedenken, dass dieser Wert lediglich auf einer Abschätzung anhand einer TEM-Aufnahme beruht. Eine wesentlich niedrigere Versetzungsdichte erklärt allerdings auch die Tatsache, dass im DSC nahezu keine Erholung gemessen werden konnte. Umso erstaunlicher ist dann der Umstand, dass an Harmonischem Nickel eine stark beschleunigte Diffusion gemessen werden konnte.

- ECAP: $1,7 \times 10^{15} m^{-2}$
- HarmNi: $0,04 \times 10^{15} m^{-2}$ (nur geschätzt, siehe Kapitel 5.2)
- ARB: $1,6 - 2,3 \times 10^{15} m^{-2}$

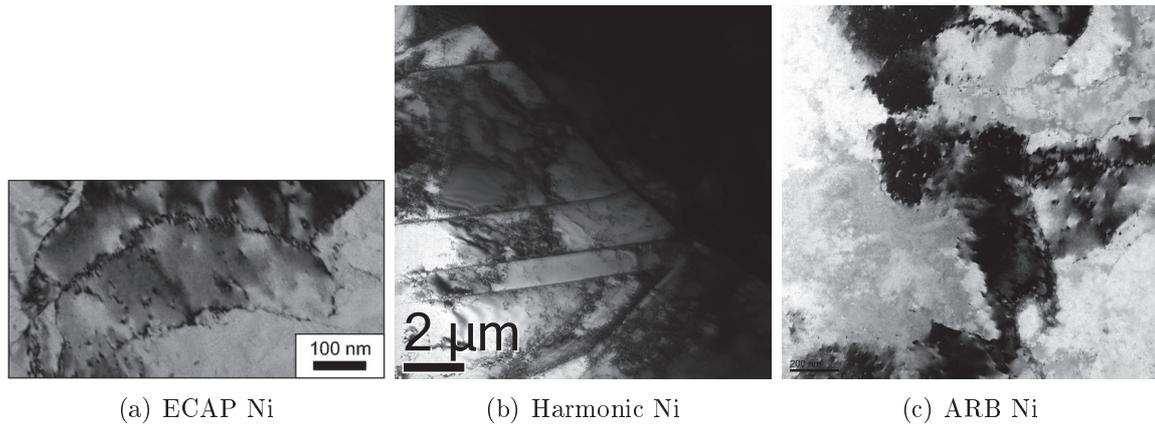


Abbildung 7.2.

Einen Ansatz könnten auch in diesem Fall die Ergebnisse von Srolovitz liefern, da auch die Herstellung von Harmonischem Nickel ein Prozess aus kombinierter Verformung und anschließender Erholung ist. Denkbar ist, dass die Korngrenzen zwischen großen Körnern und feinkörnigen Bereichen in der Erholung besonderen Spannungen ausgesetzt werden, da offensichtlich besonders häufig an Tripelpunkten erhöhte Spannungen auftreten und eine solche Grenzfläche gleich mehrere Tripelpunkte in Reihe enthält. Dieser Ansatz könnte durch weitere TEM-Untersuchungen oder auch Simulationen näher untersucht werden.

Ein sonderbarer Fall, der nicht weiter verfolgt werden konnte, war der folgende: In Harmonischem Nickel konnten die in 7.3 abgebildeten Artefakte beobachtet werden. Diese sind zwar nicht wiedergefunden worden, aber sie sind insofern erwähnenswert, da es sich wohl nicht um einen Messfehler handeln dürfte. Die Mikrostruktur changiert über kleine Abstände stark, ohne jedoch ein „matching“ der Kikuchi-pattern zu unterbinden, wie es bei stark gestörten Oberflächen der Fall wäre. Es ist natürlich denkbar, dass dieses Artefakt durch die Probenpräparation entstanden ist.

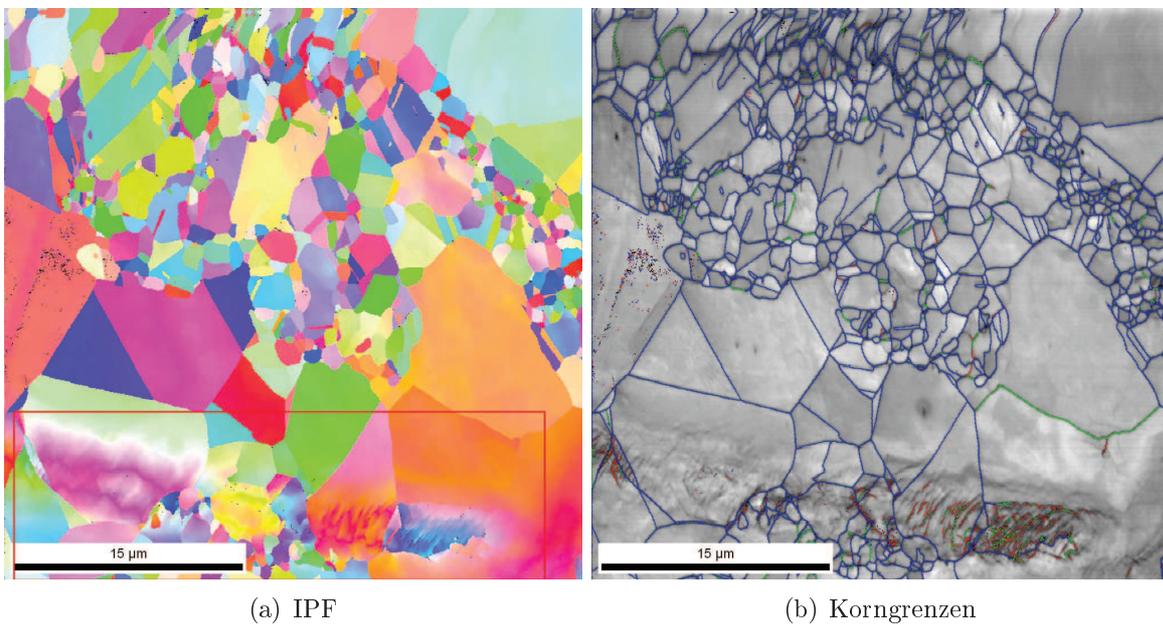


Abbildung 7.3.: Auffälliges Feature in Harmonischem Nickel 'as prepared'. In (b) sind die Korngrenzen anhand der Missorientierung zwischen benachbarten Regionen eingezeichnet. Blau beschreibt Großwinkelkorngrenzen. Grün beschreibt Kleinwinkelkorngrenzen. Rot beschreibt Orientierungsunterschiede unter 5° .

Literaturverzeichnis

- [BS05] Tibor BERE CZ and Péter J. SZABÓ. Misorientation between austenite and σ -phase in duplex stainless steel. *Periodica Polytechnica, Mechanical Engineering*, 2005.
- [BWLWD08] Z B. Wang, K Lu, Gerhard Wilde, and Sergiy Divinski. Toward the existence of ultrafast diffusion paths in cu with a gradient microstructure. *Applied Physics Letters - APPL PHYS LETT*, 93, 09 2008.
- [Cla63] A. D. L. Claire. The analysis of grain boundary diffusion measurements. *Brit. J. Appl. Phys. 14*, 14:351–356, 1963.
- [DG04] K. Durst and M. Göken. Nanoindentierung - Eine Sonde fuer die lokalen mechanischen Eigenschaften. *Journal of Materials Research*, -:-, 2004.
- [DRG⁺15] Sergiy V. Divinski, Gerrit Reglitz, Igor S. Golovin, Martin Peterlechner, Rimma Lapovok, Yuri Estrin, and Gerhard Wilde. Effect of heat treatment on diffusion, internal friction, microstructure and mechanical properties of ultra-fine-grained nickel severely deformed by equal-channel angular pressing. *Acta Materialia*, 82:11 – 21, 2015.
- [DRR⁺11] Sergiy V. Divinski, Gerrit Reglitz, Harald Rösner, Yuri Estrin, and Gerhard Wilde. Ultra-fast diffusion channels in pure ni severely deformed by equal-channel angular pressing. *Acta Materialia*, 59(5):1974 – 1985, 2011.
- [DRS⁺08] S.V. Divinski, J. Ribbe, G. Schmitz, Y. Amouyal, and Y. Estrin. -. *Mater. Sci. Forum.*, -(5):584 – 586, 2008.
- [DRW10] Sergiy V. Divinski, Gerrit Reglitz, and Gerhard Wilde. Grain boundary self-diffusion in polycrystalline nickel of different purity levels. *Acta Materialia*, 58(2):386 – 395, 2010.
- [Eic11] Phillip Eickholt. Zur Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften des Nickels von den Prozessparametern der Hochdrucktorsion, 2011.

- [EMDL08] Y. Estrin, A. Molotnikov, C.H.J. Davies, and R. Lapovok. Strain gradient plasticity modelling of high-pressure torsion. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 56(4):1186 – 1202, 2008.
- [FDR⁺11] Jochen Fiebig, Sergiy Divinski, Harald Rösner, Yuri Estrin, and Gerhard Wilde. Diffusion of ag and co in ultrafine-grained alpha-ti deformed by equal channel angular pressing. *Journal of Applied Physics*, 110(8):083514, 2011.
- [FHN⁺96] Minoru Furukawa, Zenji Horita, Minora Nemoto, Ruslan Z. Valiev, and Terence G. Langdon. Microstructural characteristics of an ultrafine grain metal processed with equal-channel angular pressing. *Materials Characterization*, 37(5):277 – 283, 1996. Novel Deformation Processes.
- [Fic55] Adolf Fick. Ueber diffusion. *Annalen der Physik*, 170(1):59–86, 1855.
- [Fie09] Jochen Fiebig. Untersuchungen zur Korngrenzelstdiffusion, ⁶³Ni- und ⁵⁹Fe-Korngrenzfremddiffusion in α -Ti und ⁴⁴Ti-Volumen- und Korngrenzdifffusion in NiTi. Master’s thesis, Westfälische Wilhelms Universität, 2009.
- [Fis51] J. C. Fisher. Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion. *Journal of Applied Physics*, 22(1):74–77, 1951.
- [Got07] Günter Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [Han11] Simon Hannibal. Mechanische Eigenschaften von stark plastisch deformiertem Nickel, 2011.
- [Har] E.W. Hart. On the role of dislocations in bulk diffusion. 5(10):597 –.
- [Har61] L. G. Harrison. Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides. *Trans. Faraday Soc.*, 57(0):1191–1199, 1961.
- [HG71] G.C. Hasson and C. Goux. Interfacial energies of tilt boundaries in aluminium. experimental and theoretical determination. *Scripta Metallurgica*, 5(10):889 – 894, 1971.
- [IWH⁺96] Yoshinori Iwahashi, Jingtao Wang, Zenji Horita, Minoru Nemoto, and Terence G. Langdon. Principle of equal-channel angular pressing for the

- processing of ultra-fine grained materials. *Scripta Materialia*, 35(2):143–146, 1996.
- [Kik28] S. Kikuchi. Diffraction of cathode rays by mica. *Nature* 121(3061):1019–102, 1928.
- [KMG95] I. Kaur, Y. Mishin, and W. Gust. *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion*. Wiley, 1995.
- [KZS⁺11] Michael B Kerber, Michael J Zehetbauer, Erhard Schaffler, Florian C Spieckermann, Sigrid Bernstorff, and Tamas Ungar. X-ray line profile analysis - an ideal tool to quantify structural parameters of nanomaterials. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 63(7):61–70, 2011.
- [LM60] H. S. Levine and C. J. MacCallum. Grain boundary and lattice diffusion in polycrystalline bodies. *Journal of Applied Physics*, 31(3):595–599, mar 1960.
- [LRW⁺16] Jörn Leuthold, Gerrit Reglitz, Matthias Wegner, Gerhard Wilde, and Sergiy V. Divinski. Local texture-microstructure correlation due to deformation localization in ecap-processed nickel. *Materials Science and Engineering: A*, 669:196–204, 2016.
- [LTCH⁺17] Spencer L. Thomas, Kongtao Chen, Jian Han, Prashant K. Purohit, and D.J. Srolovitz. Reconciling grain growth and shear-coupled grain boundary migration. *Nature Communications*, 8, 12 2017.
- [Mar84] G. Martin. Phase stability under irradiation: Ballistic effects. *Phys. Rev. B*, 30:1424–1436, Aug 1984.
- [MKS⁺14] Ota M, Shimojo K, Okada S, Vajpai SK, and Ameyama K. Harmonic structure design and mechanical properties of pure ni compact. *Journal of Powder Metallurgy & Mining*, 3(1), 2014.
- [MMLS76] K. Maier, H. Mehrer, E. Lessmann, and W. Schüle. Self-diffusion in nickel at low temperatures. *physica status solidi (b)*, 78(2):689–698, 1976.
- [Naz00] A. A. Nazarov. A revision of the models for the accommodation of extrinsic grain boundary dislocations. *Interface Science*, 8(1):71–76, 2000.

- [NRV93] A.A. Nazarov, A.E. Romanov, and R.Z. Valiev. On the structure, stress fields and energy of nonequilibrium grain boundaries. *Acta Metallurgica et Materialia*, 41(4):1033 – 1040, 1993.
- [NRV94] A.A. Nazarov, A.E. Romanov, and R.Z. Valiev. On the nature of high internal stresses in ultrafine grained materials. *Nanostructured Materials*, 4(1):93 – 101, 1994.
- [NRV95] A.A. Nazarov, A.E. Romanov, and R.Z. Valiev. Models of the defect structure and analysis of the mechanical behavior of nanocrystals. *Nanostructured Materials*, 6:775 – 778, 1995.
- [NRV96] A.A. Nazarov, A.E. Romanov, and R.Z. Valiev. Random disclination ensembles in ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation. *Scripta Materialia*, 34(5):729 – 734, 1996.
- [OFA13] Dmitry Orlov, Hiroshi Fujiwara, and Kei Ameyama. Obtaining copper with harmonic structure for the optimal balance of structure-performance relationship. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 54(9):1549–1553, 2013.
- [OP04] W.C. Oliver and G.M. Pharr. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*, 19:3–20, 0 2004.
- [PEWD13] D. Prokoshkina, V.A. Esin, G. Wilde, and S.V. Divinski. Grain boundary width, energy and self-diffusion in nickel: Effect of material purity. *Acta Materialia*, 61(14):5188 – 5197, 2013.
- [PKM⁺14] Daria Prokoshkina, Leonid Klinger, Anna Moros, Gerhard Wilde, Eugen Rabkin, and Sergiy V. Divinski. Effect of recrystallization on diffusion in ultrafine-grained ni. *Acta Materialia*, 69:314 – 325, 2014.
- [PKM⁺15] Daria Prokoshkina, Leonid Klinger, Anna Moros, Gerhard Wilde, Eugen Rabkin, and Sergiy V. Divinski. Persistence of ultrafast atomic diffusion paths in recrystallizing ultrafine grained ni. *Scripta Materialia*, 101:91 – 94, 2015.
- [RBSD09] Jens Ribbe, Dietmar Baither, Guido Schmitz, and Sergiy V. Divinski. Ultrafast diffusion and internal porosity in ultrafine-grained copper-lead

- alloy prepared by equal channel angular pressing. *Scripta Materialia*, 61(2):129 – 132, 2009.
- [Reg09] Gerrit Reglitz. Transportkinetik von Gleichgewichts- und Nicht-Gleichgewichtskorngrenzen in feinkörnigem Nickel. Master's thesis, Westfälische Wilhelms Universität, 2009.
- [Reg13] Gerrit Reglitz. *Korngrenzdominierte Eigenschaften von stark plastisch deformiertem Nickel*. PhD thesis, WWU, 2013.
- [RHR04] Anthony Rollett, F. J. Humphreys, and Gregory S. Rohrer. *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. PERGAMON PR INC, 2004.
- [Rib12] J Ribbe. *Atomarer Transport in ultrafeinkörnigen Legierungen*. Phd thesis, 2012.
- [RS50] W. T. Read and W. Shockley. Dislocation models of crystal grain boundaries. *Phys. Rev.*, 78:275–289, May 1950.
- [RSG⁺13] Jens Ribbe, Guido Schmitz, Dmitriy Gunderov, Yuri Estrin, Yaron Amouyal, Gerhard Wilde, and Sergiy V. Divinski. Effect of annealing on percolating porosity in ultrafine-grained copper produced by equal channel angular pressing. *Acta Materialia*, 61(14):5477 – 5486, 2013.
- [RSR⁺13] Jens Ribbe, Guido Schmitz, Harald Rösner, Rimma Lapovok, Yuri Estrin, Gerhard Wilde, and Sergiy V. Divinski. Effect of back pressure during equal-channel angular pressing on deformation-induced porosity in copper. *Scripta Materialia*, 68(12):925 – 928, 2013.
- [Sch10] E Schaffler. Effects of releasing the hydrostatic pressure on the nanostructure after severe plastic deformation of cu. 62:423–426, 03 2010.
- [SKK⁺16] Boris Straumal, A Kilmametov, Anna Korneva, Andrey Mazilkin, Petr Straumal, P Zieba, and B Baretzky. Phase transitions in cu-based alloys under high pressure torsion. *Journal of Alloys and Compounds*, 707, 12 2016.
- [SKR⁺15] Margarita Shepelenko, Leonid Klinger, Eugen Rabkin, Alexander Berner, Daria Prokoshkina, Gerrit Reglitz, Jochen Fiebig, Gerhard Wilde, and Sergiy V. Divinski. Recovery, recrystallization and diffusion in cold-rolled ni. *IJMR*, 106(6):554–564, June 2015.

- [SKSZ10] Daria Setman, Michael B. Kerber, Erhard Schafner, and Michael J. Zehetbauer. Activation enthalpies of deformation-induced lattice defects in severe plastic deformation nanometals measured by differential scanning calorimetry. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 41:810–815, 2010.
- [SMB⁺12] Boris Straumal, Andrey Mazilkin, Brigitte Baretzky, Gisela Schütz, Eugen Rabkin, and Ruslan Valiev. Accelerated diffusion and phase transformations in co–cu alloys driven by the severe plastic deformation. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 53:63–71, 01 2012.
- [Suz64] Toshiro Suzuoka. Exact solutions of two ideal cases in grain boundary diffusion problem and the application to sectioning method. *Journal of the Physical Society of Japan*, 19(6):839–851, 1964.
- [SV83a] A. P. Sutton and V. Vitek. On the structure of tilt grain boundaries in cubic metals i. symmetrical tilt boundaries. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 309(1506):1–36, 1983.
- [SV83b] A. P. Sutton and V. Vitek. On the structure of tilt grain boundaries in cubic metals ii. asymmetrical tilt boundaries. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 309(1506):37–54, 1983.
- [SV83c] A. P. Sutton and V. Vitek. On the structure of tilt grain boundaries in cubic metals. iii. generalizations of the structural study and implications for the properties of grain boundaries. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 309(1506):55–68, 1983.
- [SWD⁺12] X. Sauvage, G. Wilde, S.V. Divinski, Z. Horita, and R.Z. Valiev. Grain boundaries in ultrafine grained materials processed by severe plastic deformation and related phenomena. *Materials Science and Engineering: A*, 540:1 – 12, 2012.
- [TG80] Raymond T. Tung and William R. Graham. Single atom self-diffusion on nickel surfaces. *Surface Science*, 97(1):73 – 87, 1980.

- [UGRB01] T. Ungár, J. Gubicza, G. Ribárik, and A. Borbély. Crystallite size distribution and dislocation structure determined by diffraction profile analysis: principles and practical application to cubic and hexagonal crystals. *Journal of Applied Crystallography*, 34(3):298–310, Jun 2001.
- [Val04] Ruslan Valiev. Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties. *Nat Mater*, 3(8):511–516, August 2004.
- [VBG64] G.V. S. V.M. Golikov V.T. Borisov and G. V. M. Golikov. Metall. *FIZ Metall*, 16(18):0–0, 1964.
- [VIA00] R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev, and I. V. Alexandrov. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. 45(2):103–189, March 2000.
- [VL06] Ruslan Z. Valiev and Terence G. Langdon. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. *Progress in Materials Science*, 51(7):881 – 981, 2006.
- [WC09] D.B. Williams and C.B. Carter. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Number Bd. 1 in Cambridge library collection. Springer, 2009.
- [Weg10] Mathias Wegner. Exzessenergiebeiträge und Korngrenzendiffusion in feinkörnigen Reinmetallen. Master’s thesis, Westfälische Wilhelms Universität, 2010.
- [Weg15] M. Wegner. *Atomic Transport and Relaxation Kinetics in Nanocrystalline and Severely Deformed Copper*. Phd. thesis, 2015.
- [Whi54] R.T.P. Whipple. Cxxxviii. concentration contours in grain boundary diffusion. *Philosophical Magazine Series 7*, 45(371):1225–1236, 1954.
- [XHL08] Cheng Xu, Zenji Horita, and TerenceG. Langdon. Evaluating the influence of pressure and torsional strain on processing by high-pressure torsion. *Journal of Materials Science*, 43:7286–7292, 2008.
- [ZHXS17] Luchan Zhang, Jian Han, Yang Xiang, and D.J. Srolovitz. Equation of motion for a grain boundary. *Physical Review Letters*, 119, 12 2017.

- [ZLN⁺01] A.P Zhilyaev, S Lee, G.V Nurislamova, R.Z Valiev, and T.G Langdon. Microhardness and microstructural evolution in pure nickel during high-pressure torsion. *Scripta Materialia*, 44(12):2753 – 2758, 2001.
- [ZVOA14] Zhe Zhang, Sanjay Kumar Vajpai, Dmitry Orlov, and Kei Ameyama. Improvement of mechanical properties in {SUS304L} steel through the control of bimodal microstructure characteristics. *Materials Science and Engineering: A*, 598:106 – 113, 2014.

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| 1.1. Vergleich der Festigkeit und Duktilität nanostrukturierter und grobkörniger Metalle. Die Linien zeigen die Verkürzung der Streckgrenze bei Zunahme der Festigkeit nach Walzen bei erhöhten Verformungsraten an Kupfer und Aluminium. Nanostrukturiertes Kupfer und Titan verbindet hohe Duktilität mit Zugfestigkeit und liegt im Diagramm außerhalb der üblichen Grenzen. | 2 |
| 2.1. (a) Leerstellen, (b) Zwischengitteratome, (c) kleinere und (d) größere Substitutionsatome, (e) Frenkel-Defekt, (f) Schottky-Defekt. [Got07] | 8 |
| 2.2. Versetzungstypen in Kristallgittern | 10 |
| 2.3. Versetzungswälder in Nickel, STEM-Aufnahme | 12 |
| 2.4. Mechanismus einer Frank-Read-Quelle. (a) Freies Versetzungsstück (b) Versetzung unter Spannung (c) Maximale Spannung (d-f) Versetzungsring entsteht. [Got07] | 13 |
| 2.5. Schematische Verfestigungskurve für fcc-Einkristalle. [Got07] | 13 |
| 2.6. Versetzungstau (a)schematisch und (b) in Stahl via TEM [Got07] | 15 |
| 2.7. Beschreibung einer Korngrenze anhand der Orientierung zweier Körner [Got07] | 16 |
| 2.8. Korngrenzanordnungen verschiedener Korngrenztypen. (a) Drehkorngrenze (b) asymmetrische und (c) symmetrische Kippkorngrenze [Got07] | 16 |
| 2.9. Koinzidenzgitter $\Sigma 5$ aus zwei um $36,87^\circ$ um $\langle 100 \rangle$ verdrehten kubischen Gittern. [RHR04] | 18 |
| 2.10. Berechnete (a) und (c) und gemessene (b) und (d) Energien in symmetrischen Kippkorngrenzen in Aluminium [HG71] | 20 |
| 2.11. [NRV93] | 21 |
| 2.12. Schematische Darstellung der Korngrenzdifffusion nach Fisher [Fis51] | 25 |
| 2.13. Logarithmisches Profil der Tracerkonzentration im Stadium der B-Kinetik | 29 |
| 2.14. Stadium A-Kinetik nach Harrison[Fie09] | 30 |
| 2.15. Stadium B-Kinetik nach Harrison[Fie09] | 31 |
| 2.16. Stadium C-Kinetik nach Harrison[Fie09] | 32 |

| | | |
|-------|--|----|
| 3.1. | Schematischer ECAP Prozess. | 37 |
| 3.2. | Schematischer Ablauf des ARB-Verfahrens. | 39 |
| 3.3. | UGC einer ARB Probe mit sichtbarer Lücke in der Grenzfläche. | 39 |
| 3.4. | Mikrostruktur Harmonic Nickel. Aufnahmen aus dem Ameyama Lab | 41 |
| 3.5. | Zerfallsschema von ^{63}Ni [LHP68] | 42 |
| 3.6. | Schematisierter Reduzierungsprozess [Reg13] | 42 |
| 3.11. | High Angle Annular Dark Field | 51 |
| 3.12. | DSC-Signal mit mehreren Durchgängen. | 52 |
| 3.13. | Beispiel für einen Multiple Whole Profile (MWP) Fit. Hier zum Einfluss hydrostatischen Drucks auf stark plastisch verformtes Kupfer. | 53 |
| 4.1. | Ablauf der Messreihe: Diffusion nach Vorauslagerung von ECAP-Nickel | 56 |
| 4.2. | Skizze zur Probenherkunft. | 56 |
| 4.3. | S1: Mikrostruktur ECAP Ni as prepared | 57 |
| 4.4. | S2: Mikrostruktur ECAP Ni nach 600K/3h. | 58 |
| 4.5. | S3: Mikrostruktur ECAP Ni nach 700K/3h | 59 |
| 4.6. | S4: Mikrostruktur ECAP Ni nach 800K/3h | 59 |
| 4.7. | S5: Mikrostruktur ECAP Ni nach 1000K/3h | 60 |
| 4.8. | Entwicklung von Korngröße und Missorientierung | 60 |
| 4.9. | Diffusionsprofile der Zustände S1-5 im Überblick. | 62 |
| 4.10. | Arrhenius-Beziehung der Diffusionskoeffizienten zu S1-5 im Vergleich zu denen in Nickel unterschiedlicher Reinheit grob- und feinkörnig. | 64 |
| 4.11. | Ergebnis Differenzkalorimetrie am vorliegenden ECAP-Ni im Vergleich zum ECAP-Ni untersucht durch G. Reglitz. | 65 |
| 4.12. | Arrheniusdiagramm nach Vorauslagerung bei Temperaturen um 400 Kelvin, von G. Reglitz. [Reg13] | 67 |
| 5.1. | Spannungs-Dehnungs-Diagramm von gewalztem, grobkörnigem und harmonischem Kupfer. [OFA13] | 71 |
| 5.2. | Modell, wie ein harmonisches Gefüge verformt.[OFA13] | 72 |
| 5.3. | DSC-Signal für Harmonisches Nickel; Differenz aus erstem und zweitem Signal. Probenmasse 101 mg. Endotherm oben. Im Vergleich, ECAP-Nickel von G. Reglitz [Reg13] (gemessen 2011) und aus eigener Arbeit (2013). | 73 |
| 5.4. | Nullprofil der Silbertracermessung zum Nachweis nicht vorhandener Porositäten. | 73 |

| | | |
|-------|---|----|
| 5.5. | Penetrationsprofile in Harmonischem Nickel bei den Temperaturen 400 K, 500 K und 600 K bei unterschiedlichen Diffusionszeiten. | 75 |
| 5.6. | Arrhenius-Diagramm zu den Diffusionskoeffizienten in Harmonischem Nickel bei 400 K, 500 K und 600 K im Vergleich mit 2N6er ECAP-Nickel aus B_c4 -Route und grobkörnigem, hochreinem 99,999% Nickel. [Reg13] | 76 |
| 5.7. | Statistische Ergebnisse der EBSD-Aufnahmen in Harmonischem Nickel im 'as prepared'-Zustand. Auffällig ist die hohe Zahl der Zwillingskorn- grenzen. | 77 |
| 5.8. | EBSD-Aufnahmen in Harmonischem Nickel im 'as prepared'-Zustand. Zum Vergleich stehen die 'inverted pole figure'-Darstellung und die 'unique grain colour'-Darstellung zur Verfügung. | 77 |
| 5.9. | Statistische Ergebnisse der EBSD-Aufnahmen in Harmonischem Nickel nach Auslagerung bei 600 Kelvin für 2 Tage. | 78 |
| 5.10. | EBSD-Aufnahmen in Harmonischem Nickel nach Auslagerung bei 600 Kelvin für 2 Tage. | 79 |
| 5.11. | Aufnahmen im Transmissionenmikroskop einer zufälligen Stelle im „as prepared“-Harmonic Nickel mit CA2-Blende bei einer Spannung von 15eV. 81 | |
| 5.12. | TEM-Aufnahmen einer Zwillingslamelle. CA2-Blende bei einer Spannung von 15eV. | 82 |
| 5.13. | TEM-Aufnahmen eines besonders günstig orientierten Zwillingskorns. Dabei wurden zwei verschiedene Reflexe für die Dunkelfeldaufnahme gewählt. | 83 |
| 5.14. | STEM-Aufnahmen derselben Region wie in 5.13. | 84 |
| 5.15. | STEM-Aufnahme der Zwillingslamelle aus 5.12 und der umliegenden Region. | 85 |
| 5.16. | Aufnahmen an Zwillingskorn- grenzen mit Stufen. Selbe Region wie in 5.13. 87 | |
| 6.1. | Skizze der Lage der meisten EBSD-Aufnahmen. | 90 |
| 6.2. | ARB 1.1 IPF- und UGC-Top-Ansicht, Walzrichtung in Bildebene. . . . | 91 |
| 6.3. | ARB 2.1 IPF- und UGC-Top-Ansicht, Walzrichtung in Bildebene. . . . | 91 |
| 6.4. | ARB 1.1 IPF- und UGC-Seitenansicht, Walzrichtung von links nach rechts in Bildebene. | 93 |
| 6.5. | ARB 2.1 IPF- und UGC-Seitenansicht, Walzrichtung von links nach rechts in Bildebene. | 94 |
| 6.6. | ARB 1.2 IPF- und UGC-Seitenansicht, Walzrichtung von links nach rechts in Bildebene. | 95 |

| | |
|--|-----|
| 6.7. ARB 2.2 IPF- und UGC-Seitenansicht, Walzrichtung von links nach rechts in Bildebene. | 96 |
| 6.8. Querschnitt IPF der ARB1. Walzrichtung normal zur Bildebene. Diffusion vertikal. | 97 |
| 6.9. lokale Abweichung der Orientierung zu ARB 1.1 in Walzrichtung | 97 |
| 6.10. Querschnitt IPF der ARB2. Walzrichtung normal zur Bildebene. Diffusion vertikal. | 98 |
| 6.11. lokale Abweichung der Orientierung zu ARB 1.1 in Walzrichtung | 98 |
| 6.12. DSC mit 3er Fit. ECAP-Signal als Referenz enthalten. | 100 |
| 6.13. Beim Elektropolieren verätzte TEM-Probe. | 103 |
| 6.14. Überblick ARB 1.1 TEM-Aufnahmen im Hell- und Dunkelfeld Blende: CA3 und SA2 (Beugungsbild) Spannung: 10 eV. | 103 |
| 6.15. ARB 1.1 TEM-Aufnahmen im Hell- und Dunkelfeld Blende: CA3 und SA2 (Beugungsbild) Spannung: 10 eV. (b) und (c) sind die Dunkelfeldaufnahmen zu (a), (d) zeigt die gleiche Stelle bei etwas weniger Vergrößerung mit (e) als zugehörigem Dunkelfeld. (f) ist das Beugungsmuster zu (d). | 104 |
| 6.16. Übersichtsaufnahme TEM-Hellfeld einer ARB 2.1 Probe. Blende: CA3 Spannung: 10 eV. | 105 |
| 6.17. ARB 2.1 TEM-Aufnahmen im Hell- und Dunkelfeld Blende: CA3 und SA2 (Beugungsbild) Spannung: 10 eV. (b) und (c) sind die Dunkelfeldaufnahmen zu (a), (d) zeigt die gleiche Stelle bei etwas weniger Vergrößerung mit (e) als zugehörigem Dunkelfeld. (f) ist das Beugungsmuster zu (d). | 106 |
| 6.18. ARB 1.1 STEM-Aufnahmen im gleichen Gebiet wie 6.14. | 107 |
| 6.19. Weitere interessante Aufnahmen | 107 |
| 6.20. ARB 2.1 STEM-Aufnahmen im gleichen Gebiet wie 6.16. | 108 |
| 6.21. ARB 2.2 STEM-Aufnahmen. | 109 |
| 6.22. Weitere STEM-Aufnahmen. | 110 |
| 6.23. Wegprofile zu Diffusionsmessungen in ARB-Nickel. | 112 |
| 6.24. Arrhenius-Diagramm zu Diffusion in ARB-Nickel. | 114 |
| 6.25. „Stress generation and lattice rotation in MD polycrystalline grain growth.,, [LTCH+17] | 117 |

- 7.1. Gemessen und publiziert durch G. Reglitz ([Reg13]): „Graphische Darstellung der Ergebnisse der Zugversuche. Neben dem vorausgelagerten (schwarz) und nicht vorausgelagerten Ausgangsmaterial (rot) wurde auch das stark deformierte Material im Zustand direkt nach der Deformation (orange) in Zugversuchen getestet. Deutlich ist im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien eine Steigerung der Zugfestigkeit festzustellen, wobei gleichzeitig ein Verlust an Duktilität auftritt. Eine außergewöhnliche Eigenschaftskombination aus gesteigerter Härte bei gleichzeitiger Zunahme der Duktilität ist nicht zu beobachten. Nachdem das stark deformierte Material bei 480 K vorausgelagert wurde (blau), ist ein leichter Anstieg der Zugfestigkeit zu erkennen, welcher sich auf die Erholung des Materials und die Neuorganisation der in dem Material vorhandenen Versetzungen zurückführen lässt. Nach einer Vorauslagerung bei 700 K sinkt die Zugfestigkeit deutlich ab, wobei eine Zunahme an Duktilität festzustellen ist. Dieses Ergebnis lässt sich durch die teilrekristallisierte Kornstruktur des so ausgelagerten Materials erklären.“ 121
- 7.2. 122
- 7.3. Auffälliges Feature in Harmonischem Nickel 'as prepared'. In (b) sind die Korngrenzen anhand der Missorientierung zwischen benachbarten Regionen eingezeichnet. Blau beschreibt Großwinkelkorngrenzen. Grün beschreibt Kleinwinkelkorngrenzen. Rot beschreibt Orientierungsunterschiede unter 5° 123

A. Abstract

The content of this work focuses on three different ways of severe plastic deformation. The chapters cover 99,6% pure Nickel deformed by Equal Channel Angular Pressing and Accumulative Roll Bonding and a material called Harmonic Nickel. It could be shown that all three materials showed the possibility to contain ultra-fast diffusion paths in the form of special grain-boundaries. In the case of ARB-Nickel an additional thermal treatment is necessary to open these diffusion paths. It is important to differentiate these from opening porosities. In the case of ECAP-Nickel it was possible to show, that the microstructure and thermal stability of the as prepared samples depended highly on the state before deformation in a way that was not assumed under certain concepts like the effective temperature concept. In harmonic Nickel ultrafast diffusion was found, even though the microstructure did not contain a dislocation density as high as in SPD-materials.

B. Abkürzungen

| | |
|-------|---|
| bcc | body centered cubic (kubisch raumzentriert) |
| fcc | face centered cubic (kubisch flächenzentriert) |
| ufg | ultrafine grained |
| ARB | Accumulative Roll Bonding |
| CI | Confidence Index |
| CR | Cold Rolled |
| CSL | Coincidence Site Lattice |
| DSC | Differential Scanning Calorimetry |
| EBS | Electron Backscatter Diffraction |
| ECAP | Equal Channel Angular Pressing |
| GB | Grain Boundary |
| GROD | Grain Reference Orientation Deviation |
| HAADF | High Angel Annular Dark Field |
| HPT | High Pressure Torsion |
| IPF | Inverse Pole Figure |
| PA | pre annealing |
| PF | Pole Figure |
| RT | Room Temperature (Zimmertemperatur) |
| SEM | Scanning Electron Microscope |
| STEM | Scanning Transmission Electron Microscopy |
| SPD | Severe Plastic Deformation (Stark Plastische Deformation) |
| UGC | Unique Grain Color |
| XRD | X-Ray Diffraction |

C. Lebenslauf

D. Publikationen

M. Vaidya, S. Trubel, B.S. Murty, G. Wilde & S. Divinski. (2016).

Ni tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys.
Journal of Alloys and Compounds. 688. 10.1016/j.jallcom.2016.07.239.

D. Liu, M. Peterlechner, J. Fiebig, S. Trubel, M. Wegner, Y. Du, Z. Jin, G. Wilde, & S. Divinski. (2015).

Grain boundary diffusion and precipitates in B2 Ti_{50.2} at.% Ni alloy.
Intermetallics. 61. 10.1016/j.intermet.2015.02.009.

D. Liu, J. Fiebig, M. Peterlechner, S. Trubel, M. Wegner, Y. Du, Z. Jin, G. Wilde, & S. Divinsky. (2015).

Ti and Ni Grain Boundary Diffusion in B2 NiTi Compound.

Defect and Diffusion Forum. 363. 137-141. 10.4028/www.scientific.net/DDF.363.137.

E. Danksagung

Wie es für aufwändige Projekte üblich ist, wäre die Realisierung dieser Arbeit ohne Hilfe undenkbar gewesen. Diese Arbeit stellt das vorläufige Ende einer langjährigen Ausbildung dar und somit gilt mein ausdrücklicher Dank allen, die mich über die Jahre begleitet und unterstützt haben.

Zuallererst gilt mein Dank meinem Doktorvater, Prof. Dr. Gerhard Wilde, der mit viel Geduld, Großzügigkeit und nicht zuletzt akademischer Führung meine Arbeit erst Möglich gemacht hat. Darüber hinaus hat er eine Arbeitsgruppe aufgebaut in der man gerne studiert, arbeitet und lehrt. Einen großen Anteil an dieser guten Atmosphäre hat auch PD. Dr. Sergiy Divinskiy, der mit seiner besonnenen Leitung des Isotopenlabors ein zuverlässiger Ansprechpartner in allen wissenschaftlichen Belangen war. Seine Führungsposition hat er außerhalb des Labors auch auf dem Volleyballfeld hervorragend umgesetzt.

Für alle TEM Aufnahmen gilt mein ausgesprochener Dank Dr. Martin Peterlechner. Über lange Mikroskopiersitzungen tief im Keller hinaus möchte ich mich für viele gute fachliche und private Gespräche herzlich bedanken. Ganz spezieller Dank gilt allen festangestellten Mitarbeitern im Institut, allen voran Sylvia Gurnik im Sekretariat, ohne die sicher kein Student seinen Weg durch das Materialphysikstudium gefunden hätte. Allen technischen Mitarbeitern wie Willi Biermann, Manfred Mevenkamp sowie Frank Spaleck und Mannschaft möchte ich ebenfalls für die langjährige gute Zusammenarbeit und stete Hilfsbereitschaft danken.

Für die Röntgenmessungen zur Defektdichteanalyse danke ich vielfach Prof. Dr. Erhard Schaffer der Universität Wien.

Für die Bereitstellung der Harmonischen Nickel-Proben gilt mein Dank Prof. Dr. Dmitry Orlov.

Man weiß, dass man gute Arbeitskollegen hat, wenn man nach Feierabend nicht immer sofort nach Hause gehen will. Dabei denke ich an viele schöne Feierabendgespräche, Spielabende, Grillrunden und Ausflüge zurück. Für eine ganz besonders schöne Zeit möchte ich unbedingt Lisa, Friederike, Matthias, Jörn, Nina, Isabelle, Jochen, Henning, Daniel, Josua und Bengü danken.

Besonders viel Geduld verlangt eine langjährige akademische Ausbildung von den El-

tern und der weiteren Familie. Ohne die vielfältige Unterstützung meiner Eltern und Schwestern hätte ich das sicher niemals geschafft.

Ein ganz besonderer Dank gilt Erhard Hermes, meinem Schwiegervater, der in Rekordzeit seine Hilfe bei Rechtschreibung, Zeichensetzung und mehr zur Verfügung gestellt hat.

Zu guter Letzt will ich meinen beiden besten Freunden danken, meiner Frau Karolin, und meinem langjährigem Weggefährten Daniel. Ihr seid beide eine Inspiration was Fleiß und Durchhaltevermögen angeht und helft mir gleichzeitig immer wieder von der Arbeit auszuruhen. Ohne euch wäre ich nicht einmal annähernd da wo ich heute bin.
Danke