

Institut für Materialphysik



# DISSERTATION

## **Einfluss der starken plastischen Deformation auf die Korngrenzendiffusion von substitutionell und interstitiell diffundierenden Elementen**

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

Vorgelegt von Jochen Michael Fiebig  
aus Coesfeld  
im August 2013

Dekan : Prof.-Dr. Markus Donath  
1. Gutachter : Prof.-Dr. Gerhard Wilde  
2. Gutachter : Prof.-Dr. Nicolas Stolwijk  
Tag der mündlichen Prüfung: 21.10.2013  
Tag der Promotion : 21.10.2013

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung-Stand der Dinge</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>5</b>
2.1	Plastische Deformation . . . . .	5
2.2	Grenzflächen in polykristallinen Materialien - stationäre Korn- grenzen und Tripellinien . . . . .	9
2.2.1	Kleinwinkelkorngrenzen . . . . .	9
2.2.2	Großwinkelkorngrenzen . . . . .	12
2.2.3	Wechselwirkung von Versetzungen und Korngrenzen . .	16
2.2.4	Borisov-Formalismus - Zusammenhang zwischen Korn- grenzendiffusion und Korngrenzenenergie . . . . .	19
2.3	Nichtgleichgewichtskorngrenzen . . . . .	20
2.3.1	Model von Nazarov - Entstehung von Nichtgleichge- wichtskorngrenzen . . . . .	20
2.4	Relaxation von Nichtgleichgewichtskorngrenzen . . . . .	23
2.4.1	Modell von Lojkowski . . . . .	23
2.4.2	Modell von Varin und Kurzdowski . . . . .	24
2.4.3	Modell von Sangal und Tangri . . . . .	25
2.4.4	Modell von Nazarov . . . . .	27
2.4.5	Vergleich der Modelle . . . . .	28
2.4.6	Vergleich der Modelle mit den experimentellen Beob- achtungen . . . . .	30
2.5	Auswirkungen von extrinsischen Versetzungen auf die Korn- grenzendiffusion . . . . .	31
2.6	Korngrenzen als Senken für Leerstellen . . . . .	32
2.6.1	Erzeugung von Gitterdefekten-Leerstellen-homogene De- formation . . . . .	32
2.6.2	Modell von Perevezentsev . . . . .	33

## INHALTSVERZEICHNIS

---

2.7	Tripellinien . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Diffusion im Kornvolumen</b>	<b>36</b>
3.1	Diffusionsmechanismen in geordneten Legierungen . . . . .	36
<b>4</b>	<b>Diffusion entlang von Kurzschlussdiffusionspfaden</b>	<b>39</b>
4.1	Korngrenzendiffusion . . . . .	39
4.1.1	Die Lösung von Whipple . . . . .	42
4.1.2	Die Lösung von Suzuoka . . . . .	43
4.1.3	Anwendung der Lösungen für die Schichtenteilungsmethode . . . . .	44
4.2	Die Diffusionsstadien nach Harrison - Diffusion in Polykristallen	45
4.2.1	Harrisons A-Regime . . . . .	46
4.2.2	Harrisons B-Regime . . . . .	48
4.2.3	Harrisons C-Regime . . . . .	50
4.3	Tripelliniendiffusion . . . . .	51
<b>5</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>56</b>
5.1	Methoden zur starken plastischen Deformation . . . . .	56
5.1.1	Equal channel angular pressing (ECAP) . . . . .	56
5.1.2	Equal channel angular pressing conform (ECAP-C) . . . . .	60
5.2	Analyse der Mikrostruktur . . . . .	61
5.2.1	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	61
5.2.2	Electron backscatter diffraction (EBSD) . . . . .	66
5.3	Härtemessungen . . . . .	68
5.4	Röntgendiffraktometrie . . . . .	69
5.5	Differential Scanning Calorimeter (DSC) . . . . .	72
5.6	Radiotracer-Methode . . . . .	73
5.6.1	Probenpolitur . . . . .	74
5.6.2	Schichtenteilungsmethoden . . . . .	75

## INHALTSVERZEICHNIS

---

<b>6</b>	<b>Volumendiffusion von <math>^{63}\text{Ni}</math> und <math>^{44}\text{Ti}</math> in grobkristallinem NiTi</b>	<b>81</b>
6.1	Volumendiffusion von $^{63}\text{Ni}$ in grobkristallinem NiTi . . . . .	81
6.2	Diffusionsergebnisse zur Volumendiffusion von $^{44}\text{Ti}$ . . . . .	84
6.3	Diskussion der Volumendiffusion . . . . .	87
<b>7</b>	<b>Ergebnisse zu ECAP-verformten NiTi</b>	<b>99</b>
7.1	Mikrostruktur . . . . .	99
7.2	Korngrenzendiffusion von $^{63}\text{Ni}$ und $^{44}\text{Ti}$ in NiTi nach starker plastischer Deformation . . . . .	101
7.3	Diskussion . . . . .	107
7.3.1	Vergleich der Korngrenzendiffusionskoeffizienten von $^{44}\text{Ti}$ und $^{63}\text{Ni}$ . . . . .	107
7.3.2	Einfluss der thermischen Vorbehandlung auf die Diffu- sionseigenschaften . . . . .	108
<b>8</b>	<b>Einfluss der starken plastischen Verformung auf die Selbst- diffusion in Silber</b>	<b>111</b>
8.1	Untersuchung der Mikrostruktur des Ausgangsmaterials mittels EBSD . . . . .	111
8.2	Differentielle Rasterkalorimetrie (engl. DSC = differential scan- ning calorimetry) . . . . .	112
8.3	Darstellung der Diffusionsergebnisse in Silber . . . . .	128
8.3.1	Grobkristallines Material . . . . .	128
8.3.2	Feinkristallines Material . . . . .	132
8.4	Diskussion . . . . .	134
8.4.1	Thermische Stabilität der Mikrostruktur - Einfluss der Diffusionsglühungen . . . . .	134
8.4.2	Einfluss der stärkeren Deformation auf das Diffusions- verhalten . . . . .	140

## INHALTSVERZEICHNIS

---

8.4.3	Einfluss von Versetzungen auf die Ausdiffusion ins Volumen . . . . .	144
8.5	Ursache der gemessenen erhöhten Diffusivitäten - Mögliche schnelle und ultraschnelle Diffusionspfade . . . . .	152
8.5.1	Perkolierte Porosität als ultraschneller Diffusionspfad .	153
8.5.2	Spezielle Korngrenzen als Ursache für die schnellen Diffusionspfade . . . . .	159
8.6	Tripellinien als Ursache für die schnelle Diffusion . . . . .	162
8.7	Nichtgleichgewichtskorngrenzen als Ursache für die schnelle Diffusion . . . . .	165
8.7.1	Korngrenzenenergie - Anwendung des Borisov Formalismus . . . . .	165
8.8	Korngrenzenversetzungen-Anwendung des Modells von Nazarov	168
8.8.1	Quantifizierung des freien Volumens - Anwendung der Modelle von Nazarov und Perevezentsev . . . . .	170
8.8.2	Relaxation der schnellen Diffusionspfade . . . . .	174
<b>9</b>	<b>Darstellung der Messergebnisse in <math>\alpha</math>-Ti</b>	<b>185</b>
9.1	Charakterisierung der Mikrostruktur der Ausgangsmaterialien .	185
9.2	Röntgendiffraktometrie . . . . .	187
9.3	Temperaturabhängigkeit der Härte . . . . .	189
9.4	Darstellung der Diffusionsexperimente in $\alpha$ -Ti . . . . .	193
9.4.1	Darstellung der Ergebnisse zur Korngrenzendiffusion von substitutionell gelösten Elementen in $\alpha$ -Ti . . . . .	194
9.4.2	Darstellung der Ergebnisse zur Korngrenzendiffusion von Co in $\alpha$ -Ti . . . . .	203
9.5	Diskussion . . . . .	206
9.5.1	Perkolierte Porosität als Ursache der schnellen Diffusion	206
9.6	Tripellinien als Ursache für die erhöhte Diffusion . . . . .	210

## INHALTSVERZEICHNIS

---

9.7	Nichtgleichgewichtskorngrenzen als Ursache für die schnelle Diffusion . . . . .	214
9.7.1	Korngrenzenenergie - Anwendung des Borisov Formalismus . . . . .	214
9.7.2	Korngrenzenversetzungen - Anwendung des Modells von Nazarov . . . . .	217
9.7.3	Quantifizierung des freien Volumens - Anwendung der Modelle von Nazarov und Perevezentsev . . . . .	218
9.7.4	Relaxation der schnellen Diffusionspfade . . . . .	219
9.7.5	Segregation von Co in den Korngrenzen von $\alpha$ -Ti . . . . .	222
9.8	Interstitielle Diffusion . . . . .	225
<b>10</b>	<b>Generelle Aspekte zur Diffusion in stark verformten Materialien</b>	<b>229</b>
10.1	Einfluss der Korngrenzenversetzungen und Spannungsfeldern auf den Korngrenzendiffusionskoeffizienten . . . . .	229
10.2	Diffusionsmechanismen in Korngrenzen . . . . .	231
10.3	Änderung der Aktivierungsenthalpie - Änderung des Diffusionsmechanismus? . . . . .	234
10.4	Ansatz zur Beschreibung der erhöhten Diffusion in stark verformten Materialien . . . . .	239
10.5	Entstehung eines perkolierenden Netzwerkes von Nichtgleichgewichtskorngrenzen . . . . .	240
<b>11</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>243</b>
<b>12</b>	<b>Anhang</b>	<b>246</b>

### Verwendete Abkürzungen

- ECAP** Equal channel angular pressing  
**ECAP-C** Equal channel angular pressing Conform  
**EBSD** Electron back scatter diffraktion  
**SPD** Severe plastic deformation  
**TEM** Transmissionselektronenmikroskop

### Definition der Variablen

$$\alpha = \frac{s\delta}{2\sqrt{D_V t}}$$

$b$  = Burgersvektor

$d$  = Korngröße

$D_d$  = Versetzungsdiffusionskoeffizient  $D_V$  = Volumendiffusionskoeffizient

$D_{KG}$  = Korngrenzendiffusionskoeffizient

$D_{NG,KG}$  = Nichtgleichgewichtskorngrenzendiffusionskoeffizient

$D_{\text{eff}}$  = effektiver Diffusionskoeffizient

$D_{V,\text{eff}}$  = effektiver Volumendiffusionskoeffizient  $D_{V,\text{eff}}$  = effektiver Korngrenzendiffusionskoeffizient  $D_{\text{Tri}}$  = Tripellinienendiffusionskoeffizient

$\delta$  = Korngrenzenbreite

$G$  = Schermodul

$\rho$  = Versetzungsdichte im Kornvolumen

$\rho_m$  = Materialdichte

$\rho_{KG}$  = Korngrenzenversetzungsdichte

$\rho_{V,e}$  = Versetzungsdichte im Kornvolumen (eigene Abschätzung)

$k_B$  = Boltzmannkonstante

$T$  = Temperatur

$t$  = Zeit

$V_a$  = atomare Volumen

$N_a$  = Avogadrozahl

## INHALTSVERZEICHNIS

---

$\nu$  = Poisson-Zahl

$\gamma_{\text{KG}}$  = Korngrenzenenergie

$\gamma_{\text{NG}}$  = Korngrenzenenergie von Nichtgleichgewichtskorngrenzen

$\delta\text{gamma}$  = Exzessenergie der Nichtgleichgewichtskorngrenzen

$\delta v_{\text{KG}}$  = atomares Exzessvolumen einer Nichtgleichgewichtskorngrenze

$v_{\text{KG}}$  = atomares Volumen einer Korngrenze



---

Walzen nicht erreicht werden können [VIA00][Va02][Val04][VZE<sup>+</sup>07]. Abb. 1 stellt diesen Sachverhalt graphisch dar. Der grau unterlegte Bereich beinhaltet grobkristalline Materialien, welche nicht verformt sind. Man erkennt, dass diese entweder eine hohe Streckgrenze (hohe Festigkeit) und eine geringe Bruchdehnung (niedrige Duktilität, linke Seite) aufweisen oder eine hohe Duktilität und eine niedrige Festigkeit (rechten Seite). Laut der Veröffentlichung von Valiev [Va02] kann durch starke plastische Verformung eine bedeutende Steigerung der Festigkeit bei geringem Verlust an Verformbarkeit erreicht werden, hier an Beispielen von Ti und Cu gezeigt.

Die dargestellten Kurven zeigen die Veränderungen der oben erwähnten mechanischen Eigenschaften nach Kaltverformung mittels Walzen, hier am Beispiel von Cu und Al. Es wird deutlich, dass eine Festigkeitssteigerung durch Deformation (Prozentangaben beziehen sich auf die Dickenreduzierung während des Walzens) erreicht werden kann, gleichzeitig nimmt die Verformbarkeit des Materials jedoch signifikant ab.

Diese ungewöhnliche Eigenschaftskombination der mittels SPD Verfahren verformten Materialien wird mit den Korngrenzen und deren thermodynamischem Zustand in Verbindung gebracht.

Die Ziele der vorliegenden Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Untersuchung der Korngrenzeigenschaften, im Speziellen der Korngrenzendiffusion, in Materialien nach starker plastischer Deformation verglichen mit ihrem grobkristallinen Gegenpart. Im Mittelpunkt stand hierbei die Frage, ob sich durch starke plastische Deformation die Korngrenzenstruktur und als Folge die Transporteigenschaften ändern. Dazu wurden Korngrenzendiffusionsmessungen mittels der Radiotracer-Methode durchgeführt. In der Literatur sind wenige Messdaten vorhanden [TFW<sup>+</sup>99][KGII02][ADER07][DRR<sup>+</sup>11] und die Messungen in dieser Arbeit sollten zu einem besseren Verständnis des Einflusses der Deformation (mittels equal channel angular pressing (ECAP)) auf den

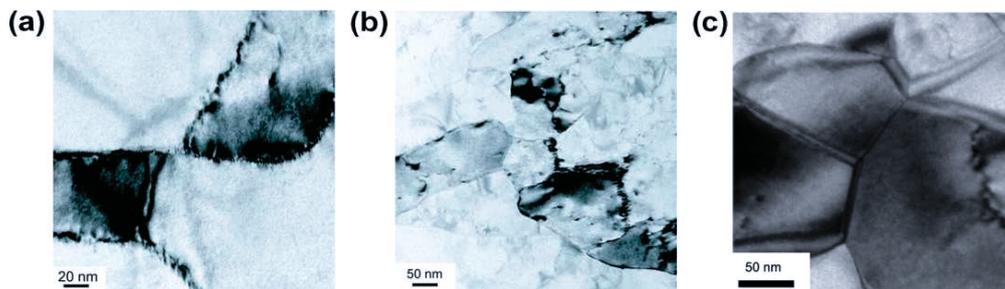


Abbildung 2: Hellfeldaufnahmen der Mikrostruktur von ultrafeinkristallinem Nickel (ECAP-Verfahren Route B<sub>C</sub>4 [DRR<sup>+</sup>11]) mittels Transmissionselektronenmikroskopie. a) Korngrenzenstruktur von Ni nach der Verformung, b) nach thermischer Vorbehandlung bei 400 K für 3 d, c) nach thermischer Vorbehandlung bei 700 K für 17 h.

atomaren Transport entlang innerer Grenzflächen beitragen.

- Untersuchung der thermischen Stabilität des deformationsinduzierten Zustandes dieser spezifischen Korngrenzen. Die erhaltenen Ergebnisse sollten im Kontext theoretischer Modelle diskutiert werden.
- Analyse der Mikrostruktur mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Elektronenrückstreuung (im Englischen Electron backscatter diffraction, kurz EBSD). Das Interesse sollte dabei auf die Entwicklung der Mikrostruktur nach thermischer Vorbehandlung gelegt werden, um die möglichen schnellen Diffusionspfade ausfindig zu machen. Studien zu ultrafeinkristallinen Materialien mittels TEM haben gezeigt, dass Korngrenzen mit gezackter Struktur vorhanden sind, welche als Nichtgleichgewichtskorngrenzen interpretiert werden könnten, da sie nicht die erwartete geradlinige Struktur zeigen und nach thermischer Vorbehandlung nicht mehr beobachtet werden konnten [DRR<sup>+</sup>11] (Abb. 2).

- 
- Bestimmung der Korngrenzenenergie vor und nach starker plastischer Deformation
  - Korrelation zwischen den mechanischen Eigenschaften und der Mikrostruktur. Dazu wurde die Vicker-Härte in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung untersucht.

Dieses Spektrum an Analysen sollte zur Aufklärung der folgenden Fragen beitragen:

- Welchen Einfluss hat die starke plastische Deformation auf die Korngrenzendiffusion in Ag,  $\alpha$ -Ti und NiTi?
- Wie ändern sich die Korngrenzendiffusionskoeffizienten von substitutionell und interstitiell diffundierenden Elementen nach starker plastische Deformation?
- Durch welches Modell lässt sich das Relaxationsverhalten der Nichtgleichgewichtskorngrenzen am besten beschreiben?
- Wie hängt die Mikrostruktur mit den schnellen Diffusionswegen zusammen?

---

## 2 Theorie

### 2.1 Plastische Deformation

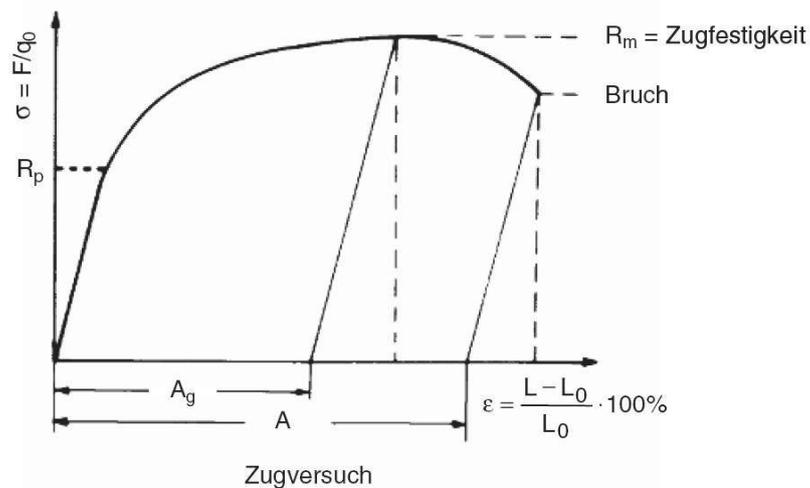


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines technischen Spannungs-Dehnungs-Diagramms [Got07]. Die Begriffe und Variablen werden im Text erläutert.

Abb. 3 zeigt ein technisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm für einen einachsigen Zugversuch. Bei geringen äußeren Kräften verhält sich ein Metall elastisch, d. h. die Dehnung ( $\epsilon$ ) des Materials ist proportional zur angelegten Spannung ( $\sigma$ ). Die Proportionalitätskonstante wird als Elastizitätsmodul ( $E$ ) bezeichnet [Got07]

$$\sigma = \frac{F_{\parallel}}{A} = E \frac{l - l_0}{l_0} = E \epsilon. \quad (1)$$

Hier ist  $F_{\parallel}$  die angelegte Kraft,  $A$  die Querschnittsfläche der Probe,  $l_0$  die Anfangslänge der Probe und  $l$  die Länge der Probe während des Zugversuches. Das Ende des elastischen Bereichs ist durch die Streckgrenze ( $R_p$ ) gegeben.

## 2.1 Plastische Deformation

---

Diese wird dadurch definiert, dass nach dem Enlasten der Probe eine Verformung von 0,2 % verbleibt ( $R_{p0.2}$ ). Nach dem Überschreiten der Streckgrenze verformt sich das Material plastisch, d. h. die induzierte Formänderung bleibt auch nach Entfernen der angelegten Spannung erhalten. Die Spannung steigt (Verfestigung des Metalls) bis zu einer materialabhängigen Dehnung (Gleichmaßdehnung,  $A_g$ ) auf ein Maximum, die sogenannte Zugfestigkeit ( $R_m$ ), an und fällt anschließend ab bis das Material bei der Bruchdehnung  $A$  bricht. Der Abfall der Spannung nach Überschreiten der Gleichmaßdehnung kann durch die Einschnürung des Materials erklärt werden. Die Verformung wird instabil, wodurch sich der Querschnitt der Probe verringert. Schließlich kommt es zum Bruch der Probe an der Einschnürung.

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden starker plastischer Deformation ausgesetzt. Daher sind die Prozesse der Verfestigung von Bedeutung. Die Vorgänge sollen zunächst an der Verfestigungskurve eines Einkristalls erläutert werden. In Polykristallen müssen noch weitere Bedingungen erfüllt sein. Die Verfestigungskurve (Abb. 4) besteht aus 3 Bereichen, in denen unterschiedliche Prozesse auftreten.

Bereich I ist der sogenannte Easy-Glide-Bereich. Da sich dieser Bereich an den elastischen Bereich anschließt, sind wenige Versetzungen im Metall enthalten. Die Versetzungen können lange Wege zurücklegen und den Kristall teilweise verlassen. Der Verfestigungskoeffizient ( $d\tau/d\gamma$ ) ist gering. Das Ende dieses Bereichs wird durch die Aktivierung von sekundären Gleitsystemen herbeigeführt. Die Versetzungsbewegung auf sekundären Gleitsystemen hat keinen großen Einfluss auf die Dehnung, aber auf die Festigkeit.

Im zweiten Bereich wechselwirken die Versetzungen, welche sich auf primären und sekundären Gleitsystem befinden, miteinander und erzeugen unbewegliche Versetzungen. Diese unbeweglichen Versetzungen immobilisieren nachfolgende Versetzungen, was zu einer Erhöhung der inneren Spannung und einer weiteren Aktivität von sekundären Gleitsystemen beiträgt. Damit jedoch die

## 2.1 Plastische Deformation

---

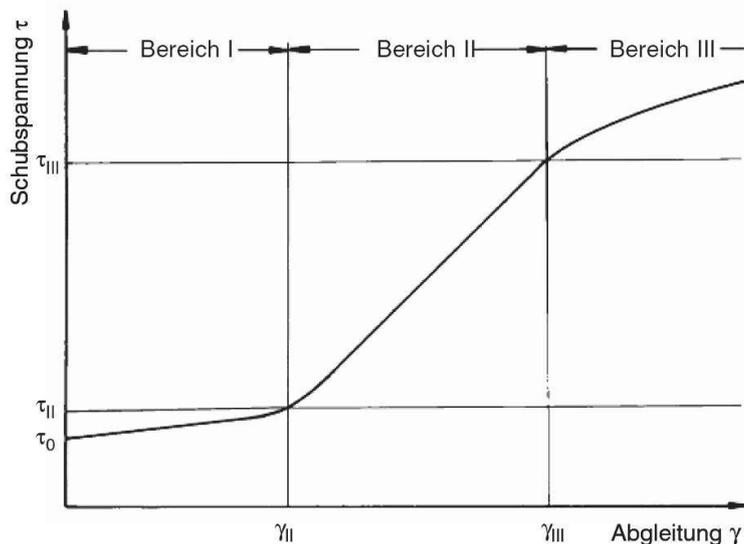


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Verfestigungskurve eines Einkristalls [Got07].

aufgezwungene Verformungsgeschwindigkeit aufrecht erhalten werden kann, müssen für die immobilisierten Versetzungen neue bewegliche Versetzungen erzeugt werden. Dadurch steigt die Versetzungsdichte und folglich auch die Festigkeit in Bereich II stark an. Der Verfestigungskoeffizient beträgt ungefähr  $G/300$  [Got07], wobei  $G$  das Schermodul ist.

In Bereich III nimmt der Verfestigungskoeffizient dann wieder ab. Die Ursache ist das Quergleiten von Schraubenversetzungen, wodurch Hindernisse umgangen werden können. Dies verlängert die Laufwege der Versetzungen. Ein weiterer Prozess ist die Annihilation von Versetzungen. Durch das Quergleiten können die Versetzungen auf parallele Gleitebenen gelangen, auf denen sie auf Versetzungen mit dem gleichen Burgersvektor, aber anderem Vorzeichen, treffen und sich gegenseitig auslöschen. Die Verringerung der Verfestigung ist ein Erholungsvorgang, der während der Verformung stattfindet

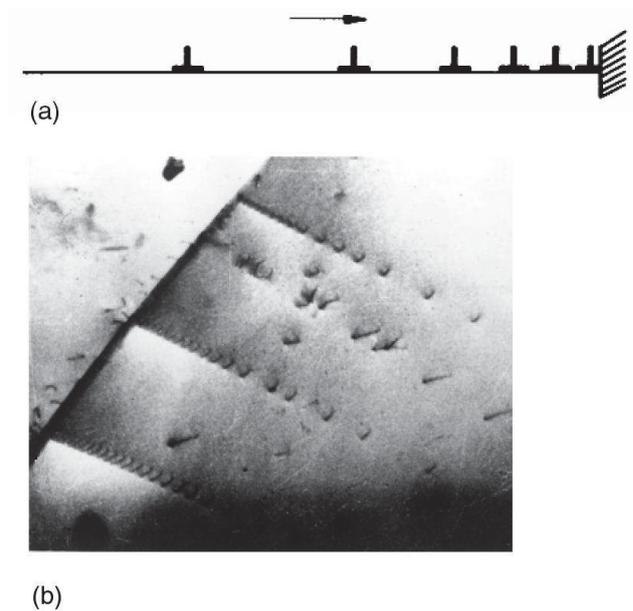


Abbildung 5: a) Schematische Darstellung eines Versetzungsaufstaus, mit größerem Abstand von der Korngrenze wird der Abstand der Versetzungen zueinander größer, b) Aufnahme eines Versetzungsaufstaus mit dem Transmissionselektroenenmikroskop [Got07].

und daher als dynamische Erholung bezeichnet wird.

In dieser Arbeit werden polykristalline Materialien verwendet. Diese enthalten im Vergleich zu Einkristallen Korngrenzen (siehe nächstes Kapitel), welche als Hindernisse für die Versetzungsbewegung fungieren. Es verformen sich zunächst die Bereiche, welche am günstigsten zur Verformungsrichtung ausgerichtet sind, den größten Schmid-Faktor haben. Durch den Aufstau von Versetzungen an den Korngrenzen wird eine zusätzliche Spannung ausgeübt, welche dazu führt, dass die Gleitsysteme im benachbarten Korn aktiviert werden. Es sind fünf unabhängige Gleitsysteme notwendig, damit ein polykristallines Material einer beliebigen Formänderung unterzogen werden kann.

## 2.2 Grenzflächen in polykristallinen Materialien - stationäre Korngrenzen und Tripellinien

In polykristallinen Metallen gibt es verschiedene Kurzschlussdiffusionspfade. Dazu zählen Versetzungen, Korngrenzen und Tripellinien. Korngrenzen trennen Bereiche gleicher Kristallstruktur aber unterschiedlicher Orientierungen voneinander. Es gibt verschiedene Klassen dieses Defektes - Kleinwinkel-, Großwinkelkorngrenzen und spezielle Korngrenzen.

Wird ein Metall starker plastischer Deformation unterzogen, so werden Gitterdefekte, z. B. Leerstellen und Versetzungen, erzeugt, die mit den Korngrenzen wechselwirken können. Mikroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass Versetzungen von Korngrenzen absorbiert werden können [PG74]. Um solche Korngrenzen in stark plastisch verformten Metallen von solchen Korngrenzen in rekristallisierten Metallen unterscheiden zu können, wurde die Bezeichnung 'Nichtgleichgewichtskorngrenzen' eingeführt. Darunter versteht man Korngrenzen, welche extrinsische Korngrenzenwinkelversetzungen enthalten, die geometrisch nicht notwendig sind. Diese Korngrenzen befinden sich in einem thermodynamisch metastabilen Zustand. Im Laufe des Kapitels werden die Modelle, welche die Entstehung solcher Korngrenzen und deren Relaxationsverhalten beschreiben, erläutert. Zu Beginn sollen Grenzflächen beschrieben werden, die in relaxierten grobkristallinen Materialien auftreten, bevor der Einfluss von Gitterdefekten auf die Eigenschaften beschrieben wird.

### 2.2.1 Kleinwinkelkorngrenzen

Als Kleinwinkelkorngrenzen bezeichnet man Korngrenzen, deren Korngrenzenwinkel kleiner ist als  $15^\circ$  [RS50]. Es gibt unterschiedliche Typen von Kleinwinkelkorngrenzen: Drehkorngrenzen, symmetrische und asymmetrische Kippkorngrenzen.

Im Folgenden beschränken wir uns auf die einfachste Form, eine symmetri-

## 2.2 Grenzflächen in polykristallinen Materialien - stationäre Korngrenzen und Tripellinien

---

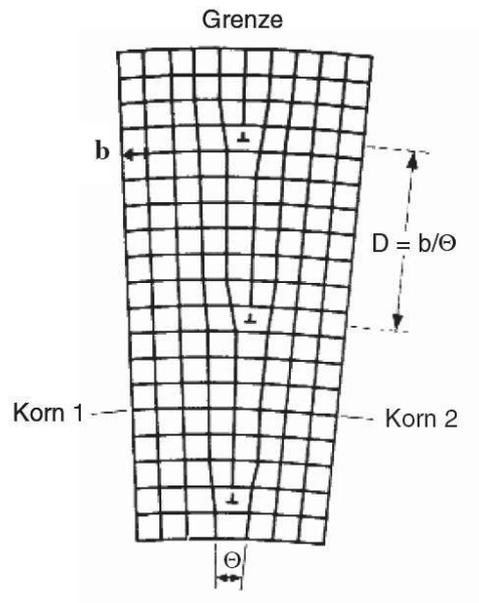


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Struktur einer Kleinwinkelkorngrenze [Got07].

sche Kleinwinkelkippkorngrenze. Diese besteht aus einer Schar von Stufenversetzungen (siehe Abb. 6), welche den geringen Orientierungsunterschied der benachbarten Kristallite ausgleichen. Es handelt sich hierbei um eine semikoherente Grenzfläche. Der Korngrenzenwinkel  $\Theta$  lässt sich annähernd aus dem Quotienten von Burgersvektor ( $b$ ) und Versetzungsabstand ( $d$ ) innerhalb der Versetzungswand bestimmen

$$2 \sin(\Theta/2) \approx \Theta = \frac{b}{d}. \quad (2)$$

Anhand der obigen Formel wird das Problem dieses Modells deutlich. Sofern man größere Misorientierungswinkel von benachbarten Körnern beschreiben möchte, muss der Abstand der Versetzungen verringert werden. Dies führt unweigerlich dazu, dass zunächst die Spannungsfelder der Stufenversetzungen miteinander wechselwirken und sich schließlich die Versetzungskerne über-

## 2.2 Grenzflächen in polykristallinen Materialien - stationäre Korngrenzen und Tripellinien

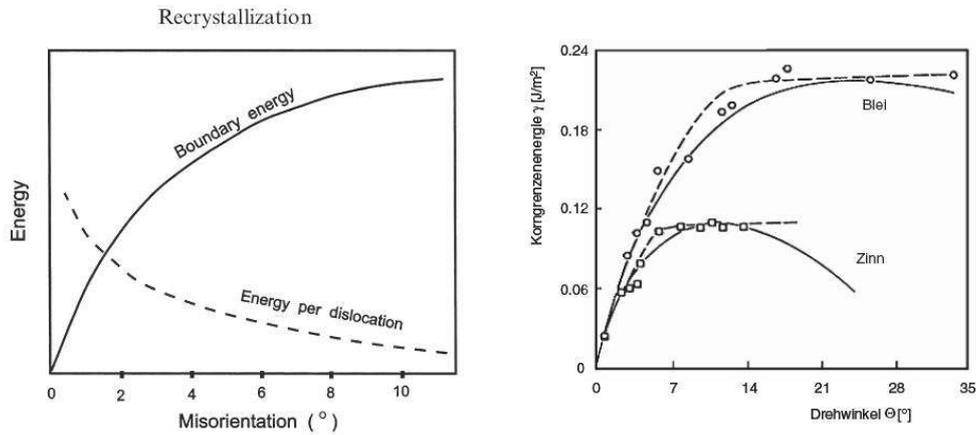


Abbildung 7: Energie einer Kleinwinkelkorngrenze. Links: Theoretischer Verlauf der Gesamtenergie (durchgezogene Linie) einer Kleinwinkelkorngrenze und theoretischer Verlauf für die Energie einer einzelnen Versetzung (gestrichelte Linie) innerhalb einer Kleinwinkelkorngrenze in Abhängigkeit vom Missorientierungswinkel [Got07]. Rechts: Experimentelle Ergebnisse nach [Cha52].

lappen. Ein weiteres Problem dieses Modells ist, dass nur diskrete Korngrenzenwinkel beschrieben werden können (Winkel deren Versetzungsabstand einem Vielfachen des Abstandes der atomaren Ebenen entsprechen). Für kleine Missorientierungswinkel kann der Kippwinkel quasikontinuierlich beschrieben werden. Nahe  $15^\circ$  ändert sich jedoch dieses Verhalten (für  $d = 5b$  ist  $\Theta = 11,5^\circ$ , für  $d = 4b$  ist  $\Theta = 14,4^\circ$  und für  $d = 3b$  ist  $\Theta$  gleich  $19,2^\circ$ ). Bei einem Missorientierungswinkel von  $30^\circ$  müsste der Versetzungsabstand genau so groß sein wie der doppelte Burgersvektor und es kommt zum Überlapp der Versetzungskerne. Daher ist diese Beschreibung nur für kleine Missorientierungen geeignet.

Die Energie einer Kleinwinkelkorngrenze ist die Summe der Energie der in

## 2.2 Grenzflächen in polykristallinen Materialien - stationäre Korngrenzen und Tripellinien

---

ihr enthaltenen Stufenversetzungen

$$\gamma_{KWK G} = Z_V \left[ \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{r_v}{2b} + E_K \right]. \quad (3)$$

Hierbei ist  $Z_V$  die Anzahl der Versetzungen,  $G$  das Schermodul,  $\nu$  ist die Poisson-Zahl,  $r_v$  der Radius und  $E_K$  ist die Energie des Versetzungskerns. Die Korngrenzenenergie lässt sich durch Einführen der Größen  $K_1$  und  $K_2$  in Abhängigkeit vom Missorientierungswinkel beschreiben [RS50]:

$$\gamma_{KWK G} = \Theta(K_1 - K_2 \ln \Theta) \quad (4)$$

$$K_1 = \frac{E_K}{b} - K_2 \ln 2 \quad (5)$$

$$K_2 = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)}. \quad (6)$$

In Abb. 7 ist sowohl der Verlauf der Gesamtenergie einer Kleinwinkelkorngrenze als auch die Energie pro Versetzung dargestellt. Messungen der Korngrenzenenergie in Abhängigkeit vom Missorientierungswinkel haben ergeben, dass die Grenzflächenenergie oberhalb von  $15^\circ$  konstant bleibt, während nach dem Versetzungsmodell ein Abfall der Korngrenzenenergie erwartet wird. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, dass das Versetzungsmodell nur für Korngrenzen mit einem Missorientierungswinkel kleiner als  $15^\circ$  verwendet werden sollte.

### 2.2.2 Großwinkelkorngrenzen

Zur Beschreibung von Großwinkelkorngrenzen ( $\Theta > 15^\circ$ [RS50]) werden verschiedene Modelle verwendet. Eines ist das Coincident Site Lattice Modell (CSL) von Wilson und Kronberg [KW49]. Die Grundidee dieses Modells lässt sich wie folgt beschreiben.

Im Gleichgewicht befinden sich die Atome auf Positionen, die durch ein Energieminimum bestimmt werden. Jede Veränderung der Atomposition ist mit

## 2.2 Grenzflächen in polykristallinen Materialien - stationäre Korngrenzen und Tripellinien

---

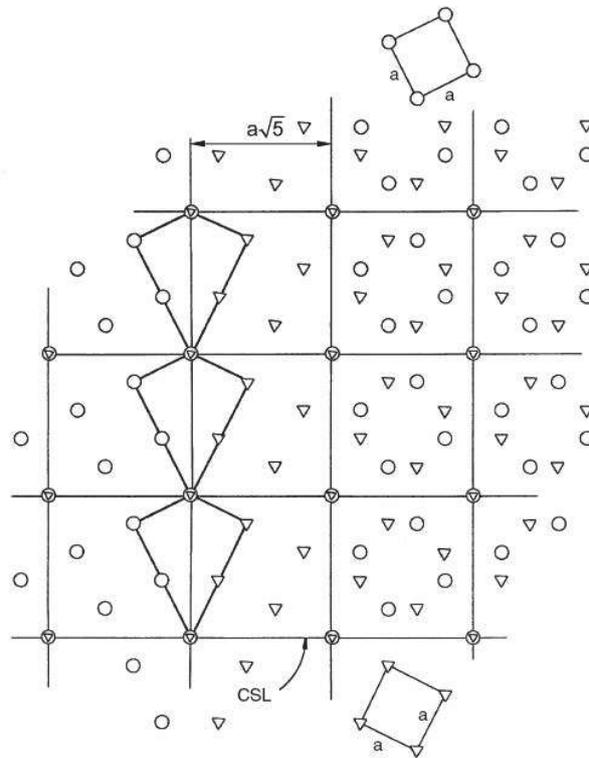


Abbildung 8: Darstellung des Coincident Site Lattice (CSL) Modell anhand einer  $\Sigma 5$  (310) ( $36,9^\circ$ ) [Got07]. Die offenen Kreise bzw. Dreiecke stellen die Gitterstruktur der benachbarten Körner dar (Gitterkonstante  $a$ ). Gitterpunkte die durch Kreise und Dreiecke besetzt sind, werden als Koinzidenzpunkte bezeichnet. Diese bilden ein kubisches Überstrukturgitter mit der Gitterkonstante  $a\sqrt{5}$ . Das Volumen des Überstrukturgitters ist also genau um den Faktor 5 größer als das Volumen der Gitter der benachbarten Körner.

einer Erhöhung der Energie des Systems verbunden. Daher kann angenommen werden dass, falls sich zwei Kristalle unterschiedlicher Orientierung an einer Grenzfläche - in diesem Fall Korngrenze, treffen, das System bestrebt ist eine Konfiguration der Atome zu erreichen, welche minimale Ener-

## 2.2 Grenzflächen in polykristallinen Materialien - stationäre Korngrenzen und Tripellinien

---

gie hat. Folglich ist anzunehmen, dass die atomaren Plätze in einer Korngrenze möglichst mit den Plätzen der beiden angrenzenden Kristalle übereinstimmen. Die Plätze, welche beiden Gittern gleichzeitig gehören, nennt man Koinzidenzpunkte und sie bilden ein Überstrukturgitter. Zur Veranschaulichung dieses Übergitters gehen wir davon aus, dass zwei kubische Gitter (s. Abb.8, offene Dreiecke und offene Kreise stellen die Atome da) exakt übereinander liegen. Nun wählen wir eine Rotationsachse (senkrecht zur Papierebene) und drehen eines der Gitter um einen bestimmten Winkel (z. B.  $36,9^\circ$  bei einer  $\Sigma 5$  (310)-Korngrenze, (310) ist die Korngrenzenebene). Das CSL ist nun dasjenige Gitter, welches sich aus den nun noch übereinanderliegenden Gitterpunkten ergibt, daher der Name Coincident Site Lattice. Da die beiden Kristallgitter periodisch sind, ist folglich auch das CSL periodisch. Zur Beschreibung dieser Korngrenzen gibt man das Verhältnis zwischen der Größe des Überstrukturgitters zur Größe des normalen Gitters des Materials an:

$$\Sigma = \frac{\text{Größe des Überstrukturgitters}}{\text{Gittergröße des Materials}}.$$

Je kleiner der Wert von  $\Sigma$  ist, desto mehr übereinstimmende Gitterplätze liegen in den benachbarten Körnern vor. Der Nachteil dieses Modells ist, dass sich nur diskrete Korngrenzenwinkel beschreiben lassen, und zwar diejenigen Winkel, bei denen solche Koinzidenzpunkte auftreten. Abweichungen von den exakten CSL-Korngrenzen werden durch den Einbau von Korngrenzenversetzungen beschrieben [Bra66]. Der Burgersvektor einer Korngrenzenversetzung kann sehr viel kleiner sein als der Burgersvektor einer Versetzung innerhalb eines Kornes. Durch den Einbau dieser Versetzungen ändern sich jedoch auch die physikalischen Eigenschaften der Korngrenzen. Brandon formulierte eine Abschätzung für die maximale Abweichung ( $\Delta\Theta$ ) einer Korngrenze von der exakten CSL-Orientierung. Das Brandon-Kriterium lässt sich durch die folgende Ungleichung beschreiben [Bra66]:

$$\Delta\Theta \leq 15\Sigma^{-1/2}. \quad (7)$$

## 2.2 Grenzflächen in polykristallinen Materialien - stationäre Korngrenzen und Tripellinien

---

Palumbo und Aust [PA90] haben dieses Kriterium durch experimentelle Beobachtungen zur Korrosionsbeständigkeit von Korngrenzen (gilt bis zur  $\Sigma 25$ ) modifiziert:

$$\Delta\Theta \leq 15\Sigma^{-5/6}. \quad (8)$$

Betrachtet man diese beiden Kriterien nun für eine  $\Sigma 5$  Korngrenze, so sind Abweichungen von  $\Delta\Theta = 6,7^\circ$  (Brandon-Kriterium) bzw.  $^\circ\Delta\Theta = 3,9^\circ$  (Palumbo und Aust) erlaubt. Eine Arbeit von Budtke zeigt jedoch, dass sich die Korngrenzendiffusion in Bikristallen bereits bei einer Abweichung des Korngrenzenwinkels von  $0,2^\circ$ , von der idealen CSL-Orientierung, signifikant ändert [BSP+99].

Eine Alternative zur Beschreibung der Struktur einer Großwinkelkorngrenze ist das 'Polyeder-Modell' von Ashby et al. [ASW78]. Das Modell basiert auf einer Eigenschaft der metallischen Bindung. Metalle bevorzugen dicht gepackte Gitterstrukturen. Dies geschieht durch die Maximierung der nächsten Nachbarn und gleichzeitiger Vermeidung des Überlappens des abstossenden Anteils des Potentials. Durch diese Beschränkungen fanden Ashby et al. [ASW78] 8 verschiedene Polyeder, welche als strukturelle Einheiten für den Aufbau von Korngrenzen fungieren. Im Gegensatz zum CSL-Modell wird beim Polyeder-Modell nur die lokal energetisch günstigste Struktur beschrieben, die Struktur der Polyeder. Die langreichweitige Periodizität ist im Modell von Ashby et al. [ASW78] nicht von Bedeutung. Der Nachteil des Modell ist jedoch, dass die Korngrenzenstruktur zunächst experimentell oder mittels Simulation bestimmt werden muss. Erst dann kann die Korngrenzenstruktur mit den acht Polyedern beschrieben werden.

Eine weitere Beschreibung von Großwinkelkorngrenzen wurde von Sutton und Vitek [SV83a][SV83b][SV83c] basierend auf Computersimulation an Aluminium und Kupfer eingeführt, das sogenannte 'structural unit model'. Es besagt, dass Korngrenzen aus verschiedenen strukturellen Einheiten aufgebaut sind. Die Struktur der Korngrenzen wird durch die Sequenz der struk-

## 2.2 Grenzflächen in polykristallinen Materialien - stationäre Korngrenzen und Tripellinien

---

turellen Einheiten beschrieben, z. B. AABAAB. Eine Korngrenze, die nur aus einer Einheit besteht, wird als 'favoured' bezeichnet. Alle anderen Korngrenzen, die aus mehr als einer strukturellen Einheit aufgebaut sind werden als 'non-favored' bezeichnet.

Es konnte gezeigt werden, dass die Minoritäts-Einheiten in einer 'non-favored' Korngrenze, z. B. die B-Einheit in einer Korngrenze mit der Sequenz AAA-BAAAB, strukturelle Korngrenzenversetzungen sind. Die Referenzstruktur ist eine favored Korngrenze, die nur aus den Majorität-Einheiten besteht. Mit diesem Modell wird später die Idee der Nichtgleichgewichtskorngrenze nach Nazarov et al. [NRV93] eingeführt.

### 2.2.3 Wechselwirkung von Versetzungen und Korngrenzen

Aufgrund der unterschiedlichen Gitterstruktur von Volumen (Korn) und Korngrenze ist klar, dass der Burgersvektor einer Versetzung im Korninnern nicht mit einem Burgersvektor innerhalb einer Korngrenze, übereinstimmen kann. Aus diesem Grund sind Korngrenzen ein Hindernis für die Versetzungsbewegung.

Trotzdem lassen sich auch in Korngrenzen Burgersvektoren von Versetzungen definieren. Dazu muss zunächst ein neues Konzept eingeführt werden, das des DSC-Gitters. Es ist das größte Gitter, das alle Gitterpunkte der beiden benachbarten Körner beinhaltet. Die Verschiebungsvektoren dieses Gitters heißen DSC-Vektoren und sind kleiner als die Translationsvektoren des CSL-Gitters und des Kristallgitters. Die Burgersvektoren von Korngrenzenversetzungen entsprechen den DSC-Vektoren.

Bewegt sich nun eine Gitterversetzung auf eine Korngrenze zu, so kann sie sich in mehrere Versetzungen, deren Burgersvektoren den DSC-Vektoren entsprechen, aufspalten. Diese Versetzungen werden dann in die Korngrenzenstruktur eingebaut. Der Gesamtburgersvektor (einfache Vektoraddition) muss bei der Aufspaltung einer Versetzung erhalten bleiben.



## 2.2 Grenzflächen in polykristallinen Materialien - stationäre Korngrenzen und Tripellinien

---

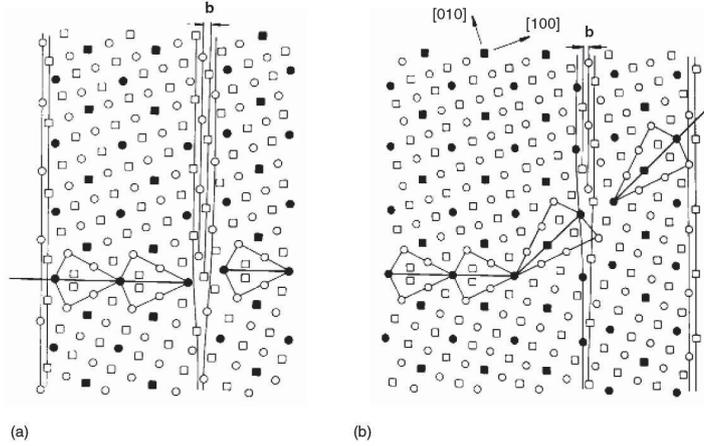


Abbildung 10: Darstellung von Korngrenzen-Stufenversetzungen in einer  $\Sigma$  5 Korngrenze [Got07] im kubisch-flächenzentrieten Gitter. a) Burgersvektor parallel zur Korngrenzebene, b) Burgersvektor geneigt zur Korngrenzebene.

Vektoren innerhalb der Korngrenze ( $\vec{b}_1, \vec{b}_2$  und  $\vec{b}_3$ ) darstellen [Sut09]:

$$\vec{b}_L = N_1 \vec{b}_1 + N_2 \vec{b}_2 + N_3 \vec{b}_3. \quad (9)$$

Daraus lassen sich die Gesamtenergien der Gitterversetzung ( $E_L$ ) bzw. der Korngrenzenversetzungen ( $E_{KG}$ ) [Sut09]

$$E_L \approx \frac{1}{2} G b_L^2 = \frac{1}{2} G (N_1 b_1 + N_2 b_2 + N_3 b_3)^2 \quad (10)$$

$$E_{KG} \approx \frac{1}{2} G (N_1 b_1^2 + N_2 b_2^2 + N_3 b_3^2) \quad (11)$$

bestimmen. Die Linienenergie der Korngrenzenversetzungen ist daher kleiner als die Linienenergie der ursprünglichen Gitterversetzung.

## 2.2 Grenzflächen in polykristallinen Materialien - stationäre Korngrenzen und Tripellinien

---

### 2.2.4 Borisov-Formalismus - Zusammenhang zwischen Korngrenzendiffusion und Korngrenzenenergie

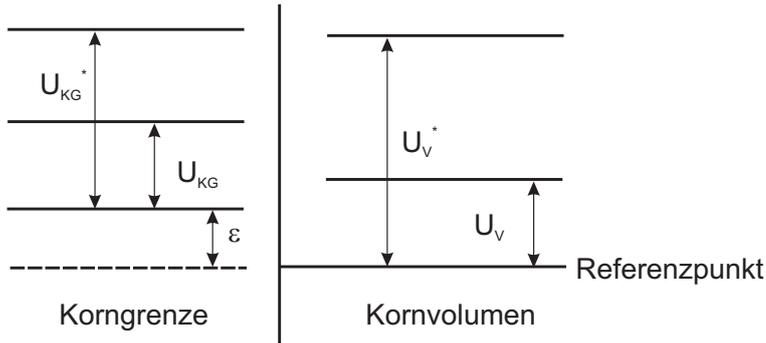


Abbildung 11: Vergleich der energetischen Zustände in einer Korngrenze mit denen im Kornvolumen nach Borisov [BGS64].

Der Borisov - Formalismus [BGS64] liefert einen empirischen Zusammenhang zwischen der Korngrenzenselbstdiffusion und der Grenzflächenenergie einer Korngrenze. Das Verhältnis aus dem Selbstdiffusionskoeffizienten innerhalb eines Kornes ( $D_V$ ) und dem Korngrenzenselbstdiffusionskoeffizienten ( $D_{KG}$ ) ist invers proportional zum Verhältnis der Verweildauern der Atome auf einem Platz innerhalb des Volumens ( $\tau_V$ ) bzw. der Korngrenze ( $\tau_{KG}$ )

$$\Theta = \frac{D_{KG}}{D_V} = \left(\frac{\tau_V}{\tau_{KG}}\right)^\alpha = \frac{W_{KG}}{W_V}. \quad (12)$$

Hier ist  $\alpha = 1$  für den interstitiellen Mechanismus und  $\alpha = 2$  für den substitutionellen Mechanismus (Leerstellenmechanismus). Die Verweildauer auf einem Platz wird durch die Übergangswahrscheinlichkeiten ( $W_{KG}, W_V$ ) des Atoms von einer Gleichgewichtsposition in eine benachbarte Leerstelle bestimmt

$$W_j = \exp\left(\frac{U_0 - U_0^*}{k_B T}\right) \nu_{1,j} \prod_{i=2}^{3n} \frac{\nu_{i,j}}{\nu_{i,j}^*} \Delta t \quad \text{mit } j = V, KG. \quad (13)$$

## 2.3 Nichtgleichgewichtskorngrenzen

---

Im Modell von Borisov ist  $\epsilon$  die Differenz aus der Energie eines Atoms in einem angeregten Zustand (Energie am Sattelpunkt) im Volumen ( $U_V^*$ ) und in der Korngrenze ( $U_{KG}^*$ , siehe Abb. 11). Die  $\nu_{i,j}$  sind die zu den entsprechenden Zuständen gehörigen Schwingungsfrequenzen. Unter Verwendung dieser empirischen Annahme lässt sich eine einfache Formel für den Zusammenhang zwischen den Diffusionskoeffizienten, im Volumen und in der Korngrenzen, und der Korngrenzenenergie herleiten [BGS64][Gup77]:

$$\gamma_{KG} = \frac{RT}{2a_0^2 N_a} \ln \left( \frac{D_{KG}}{D_V} \right). \quad (14)$$

Hier ist  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die Temperatur,  $N_a$  die Avogadrokonstante,  $a_0$  ist die Gitterkonstante und  $D_{KG}$  bzw.  $D_V$  sind die Diffusionskoeffizienten in Korngrenze bzw. im Kornvolumen (Eine Anwendung des Borisov-Formalismus findet sich für verschiedene Metalle in [Gui75]).

## 2.3 Nichtgleichgewichtskorngrenzen

### 2.3.1 Model von Nazarov - Entstehung von Nichtgleichgewichtskorngrenzen

Der Ausgangspunkt ist eine sich im Gleichgewicht befindende Großwinkelkorngrenze mit einer periodischen Struktur  $[m_0A]B$ .  $A$  und  $B$  sind strukturelle Einheiten, welche von Sutton und Vittek [SV83a][SV83b][SV83c] für fcc-Materialien eingeführt wurden. Die Periodizität der oben beschriebenen Korngrenze lässt sich durch den Parameter [NRV93]

$$h_0 = m_0 d_A + d_B$$

beschreiben, wobei  $h_0$  die Periodizitätslänge der Korngrenze ist und  $d_A$  und  $d_B$  für die Längen der Struktureinheiten A bzw. B entlang der Korngrenze



### 2.3 Nichtgleichgewichtskorngrenzen

---

sind, wird die geordnete periodische Struktur der Korngrenze zerstört und der mittlere Korngrenzenwinkel verändert. Als Folge verändert sich die Korngrenzenperiodizität,  $h_0$ . Nazarov et al. nannten drei Hauptkomponenten die durch die Absorption von Gitterversetzungen verursacht werden [NRV93]:

- Aufstau von gleitfähigen extrinsischen Korngrenzenversetzungen an Tripellinien
- Disklinationen an Tripellinien
- Ein ungeordnetes Netzwerk aus nichtgleitfähigen Korngrenzenversetzungen

In ihrem Modell beschränkten sie sich auf die Beschreibung des ungeordneten Netzwerkes aus nichtgleitfähigen Korngrenzenversetzungen zur Beschreibung der Nichtgleichgewichtskorngrenzenstruktur [NRV93]. Die Korngrenzenstruktur wird nach dem Einbau der Versetzungen durch die Sequenz  $[m_1A]B[m_2A]B\dots[m_iA]B\dots$  beschrieben, dabei sind die  $m_i$  Zufallszahlen. Die Eigenschaften dieser Korngrenze werden nun mit einer Korngrenze im Gleichgewicht verglichen, welche den gleichen mittleren Missorientierungswinkel besitzt, d. h.  $h_0 = \langle m \rangle d_A + d_B$  ( $m_0 = \langle m \rangle$ ). Das zweite Moment der Variable  $m$ , seine Varianz, beschreibt die Abweichung der Korngrenze vom Gleichgewichtszustand

$$D_m = \langle m^2 \rangle - m_0^2.$$

Ein Maß für die Abweichung der Korngrenzenstruktur von der Gleichgewichtsstruktur ist die Varianz des Parameter  $h$ , welcher die Periodizität der Korngrenze beschreibt.

$$D_h = \langle h^2 \rangle - h_0^2 = D_m d_A^2.$$

In einer weiteren Arbeit beschreibt Nazarov [NRV96] für eine 2-dimensionale Mikrostruktur mit kubischen Körnern den Zusammenhang zwischen der Ex-

## 2.4 Relaxation von Nichtgleichgewichtskorngrenzen

---

zessenergie und der Versetzungsdichte innerhalb der Korngrenze

$$\gamma_{ex} = \frac{Gb^2 \rho_{KG}}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{d}{b}\right). \quad (15)$$

Hierbei ist  $G$  das Schermodul,  $b$  der Burgersvektor,  $\rho_{KG}$  die Versetzungsdichte in der Korngrenze,  $\nu$  die Poisson-Zahl und  $d$  die Korngröße des Materials. Durch den Einbau der Versetzungen, welcher gleichbedeutend mit zusätzlichem freiem Volumen ist, dehnt sich das Material in allen drei Raumrichtungen aus. Kennt man die Versetzungsdichte im Volumen des Materials, so lässt sich auf die Volumenausdehnung schließen. Mit der Beziehung  $\rho_{KG} = 3d\rho$  lässt sich die Dichte der Versetzungen im Volumen berechnen und schließlich das freie Volumen bestimmen [NRV96]

$$\xi = \frac{\Delta V}{V} = 0,14 \cdot b^2 \cdot \rho \cdot \ln\left(\frac{d}{b}\right). \quad (16)$$

Hier ist  $\Delta V$  das freie Volumen und  $\rho$  die Versetzungsdichte im Volumen.

## 2.4 Relaxation von Nichtgleichgewichtskorngrenzen

Für die Relaxation von sogenannten Nichtgleichgewichtskorngrenzen sollen hier vier verschiedene Modelle diskutiert werden. Alle basieren auf der Verringerung der Dichte extrinsischer Korngrenzenwinkelversetzungen. Die Modelle werden chronologisch präsentiert, um die Weiterentwicklung besser aufzeigen zu können.

### 2.4.1 Modell von Lojkowski

Der Burgersvektor der Korngrenzenversetzungen wird in diesem Modell als kontinuierliche Variable betrachtet [WS86][VRH79]. Der Relaxationsprozess wird durch die Verbreiterung des Versetzungskerns als Folge von Spannungsrelaxation beschrieben:

$$\tau_{Lojkowski} = \frac{10,9\pi(1-\nu)k_B T}{G\delta V_a D_{KG}} S^3. \quad (17)$$

## 2.4 Relaxation von Nichtgleichgewichtskorngrenzen

---

Anhand von experimentellen Beobachtungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop wurde festgestellt, dass ab einem Versetzungsabstand ( $S$ ) von 60 nm (entnommen aus [WS86]) der von den Versetzungen erzeugte Kontrast nicht mehr beobachtet werden kann. Setzt man diesen Wert und die entsprechenden Materialkonstanten ein, erhält man die Relaxationszeit.

### 2.4.2 Modell von Varin und Kurzdlowski

Im Modell von Varin und Kurzdlowski [VK83] ist die Volumendiffusion der Prozess, der die Relaxation bestimmt. In einer Nichtgleichgewichtskorngrenze sind extrinsische Korngrenzenversetzungen mit identischen Burgersvektoren vorhanden, welche senkrecht zur Korngrenzebene orientiert sind. Solche Korngrenzenversetzungen können sich nicht gegenseitig auslöschen, da dazu Versetzungen mit gegenläufig orientierten Burgersvektoren benötigt werden. Die Relaxation der extrinsischen Korngrenzenversetzungen kann also nur durch Kletterprozesse entlang der Korngrenze erfolgen. Erreicht nun eine extrinsische Korngrenzenversetzungen eine Tripellinie und verlässt die Korngrenze, so wird die Anfangsdichte der Korngrenzenversetzungen  $\rho_0$  verringert. Dabei werden die Tripelpunkte relativ zueinander verschoben. Die Verformungsrate wird durch die Volumendiffusion kontrolliert, wie von Ashby [Ash71] beschrieben. Die mathematische Herleitung liefert die folgende Differentialgleichung [VK83]:

$$-\frac{1}{2}\dot{\rho}_{\text{KG}}b = \frac{10GbV_aD_V}{k_B T \pi(1-\nu)L_a^2}\rho_{\text{KG}}. \quad (18)$$

Hier ist  $\rho$  die Versetzungsdichte in der Korngrenze,  $G$  das Schermodul,  $V_a$  das atomare Volumen,  $\nu$  die Poisson-Zahl und  $L_a$  die Länge der Korngrenze und  $D_V$  der Volumendiffusionskoeffizient. Die Lösung der obigen Differentialgleichung ist eine Exponentialfunktion:

$$\frac{\rho_{\text{KG}}}{\rho_0} = \exp\left(-\frac{20GV_aD_V t}{k_B T \pi(1-\nu)L_a^2}\right). \quad (19)$$

## 2.4 Relaxation von Nichtgleichgewichtskorngrenzen

---

Varin und Kurzdlowski [VK83] nahmen in ihrer Arbeit an, dass die Relaxation abgeschlossen ist, sobald 90% der Versetzungsdichte ( $\rho/\rho_0 = 0,1$ ) relaxiert ist. Damit ergibt sich für die Relaxationszeit:

$$\tau_{Varin} = \frac{2,3k_B T(1-\nu)L_a^2}{20GbV_a D_V}. \quad (20)$$

Für die Länge der Korngrenze  $L_a$  kann man näherungsweise die Korngröße  $d$  verwenden.

### 2.4.3 Modell von Sangal und Tangri

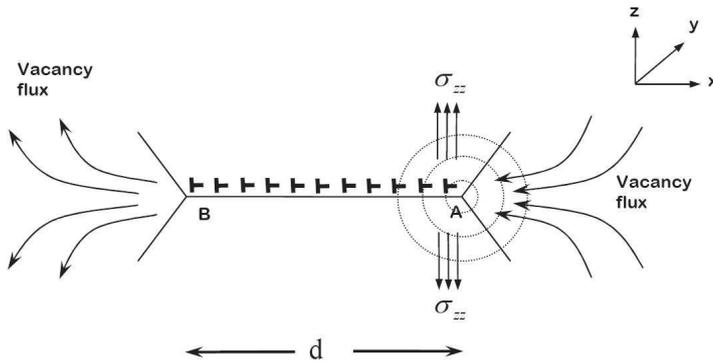


Abbildung 13: Darstellung des Relaxationsvorgangs von Korngrenzenversetzungen nach Sangal und Tangri [ST89] (entnommen aus [Amo07]).

Im Modell von Sangal und Tangri [ST89] ist analog zum Modell von Varin und Kurzdlowski [VK83] eine Anhäufung von extrinsischen Stufenversetzungen mit identischen Burgersvektoren, welche ebenfalls senkrecht zur Korngrenze orientiert sind, innerhalb einer Korngrenze der Länge  $L$  vorhanden. Diese bewegen sich durch Kletterprozesse zu den Tripellinien. Sangal und Tangri [ST89] nahmen an, dass dieser Prozess durch die Korngrenzendiffusion bestimmt wird. Der Kletterprozess verursacht eine Verschiebung

## 2.4 Relaxation von Nichtgleichgewichtskorngrenzen

---

der benachbarten Körner. Dadurch müssen sich die für den Kletterprozess benötigten Leerstellen sowohl durch die Korngrenze als auch durch das Volumen bewegen. Da der Volumendiffusionskoeffizient bei der gleichen Temperatur signifikant geringer ist als der Korngrenzendiffusionskoeffizient, folgt, dass die Volumendiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Prozess ist. Der Leerstellenfluss wird durch die Spannungsfelder an den Tripellinien induziert. Abb. 13 zeigt eine schematische Darstellung des Relaxationsvorganges. Die Annihilation der Versetzungen erfolgt durch die Reaktion mit anderen Korngrenzenversetzungen, welche sich ebenfalls zum Tripelpunkt bewegen. Es wird jedoch kein konkreter Mechanismus vorgeschlagen. Ähnlich zu den bereits beschriebenen Modellen erhält man eine Differentialgleichung, welche die zeitliche Änderung der Dichte der extrinsischen Korngrenzenversetzungen wiedergibt:

$$\frac{d\rho_{\text{KG}}(t)}{dt} = -\frac{GV_a D_V [1 - 2 \ln(r_0/L)]}{L(1 - \nu)k_B T \ln(R_0/r_0)} \rho_{\text{KG}}^2. \quad (21)$$

Die Integration der obigen Differentialgleichung liefert ( $r_0 = b$  (Burgersvektor),  $R_0 \approx d/2$  (Hälfte der Korngröße),  $L \approx d$ ):

$$\frac{1}{\rho_{\text{KG}}(t)} = \frac{1}{\rho_0} + \frac{GV_a D_V [1 - 2 \ln(b/d)]}{d(1 - \nu)k_B T \ln(d/2b)} t = \frac{1}{\rho_0} + Bt. \quad (22)$$

Um die Relaxationszeiten später besser vergleichen zu können, soll nun angenommen werden, dass die Relaxation abgeschlossen ist, sobald sich die Versetzungsdichte auf 10 % ihres Ausgangswertes  $\rho_0$  reduziert hat. Setzt man nun für  $\rho_{\text{KG}}(t) = 0,1\rho_0$  ein, so erkennt man, dass:

$$0,1 = \frac{1}{\rho_0 B\tau + 1}.$$

Die Zeit  $t$  wurde nun bereits durch die Relaxationszeit  $\tau$  ersetzt. Die Umstellung nach  $\tau$  liefert für die Berechnung der Relaxationszeit:

$$\tau_{\text{Sangal}} = \frac{9(1 - \nu)k_B T d \ln(d/b)}{GV_a D_V [1 - 2 \ln(b/2d)] \rho_0}. \quad (23)$$

### 2.4.4 Modell von Nazarov

Nazarov [Naz00] unterscheidet in seinem Modell zwei verschiedene Typen von extrinsischen Korngrenzenversetzungen - Gleitfähige und Nichtgleitfähige. Erstgenannte haben einen Burgersvektor parallel zur Korngrenzenebene, während bei den zweitgenannten Versetzungen der Burgersvektor senkrecht zur Korngrenzenebene orientiert ist. Die Relaxationszeiten der beiden Versetzungstypen basieren auf unterschiedlichen Mechanismen.

Nichtgleitfähige extrinsische Korngrenzenwinkelversetzungen verändern aufgrund ihres senkrecht zur Korngrenzenebene ausgerichteten Burgersvektors den Korngrenzenwinkel. Der zusätzliche Missorientierungswinkel der Korngrenze dient als Maß für die Abweichung vom Gleichgewichtszustand der Korngrenze. Durch Kletterprozesse können sich die nichtgleitfähigen Korngrenzenversetzungen entlang der Korngrenzenebene bewegen und diese an den Tripelpunkten verlassen, indem sie sich entweder in zwei Versetzungen aufspalten, welche sich entlang der angrenzenden Korngrenzen bewegen, oder es zu einer Versetzungsreaktion am Tripelpunkt kommt. Verlässt nun eine Korngrenzenversetzung, die sich im Nichtgleichgewicht befindliche Korngrenze, so wird der zusätzliche Missorientierungswinkel reduziert. Nazarov konnte in seinem Modell eine Differentialgleichung erster Ordnung für den Relaxationsvorgang ableiten [Naz00]:

$$\frac{d\Omega}{dt} = -\frac{163\delta D_{\text{KG}} G V_a}{k_B T d^3} \Omega. \quad (24)$$

Die Lösung der Differentialgleichung folgt einem exponentiellen Gesetz mit einer charakteristischen Relaxationszeit  $\tau$ :

$$\tau = \frac{k_B T d^3}{163\delta D_{\text{KG}} G V_a}. \quad (25)$$

Die gleitfähigen Korngrenzenversetzungen dagegen stauen sich an den Tripellinien auf, was zu Spannungen am Tripelpunkt führt, die durch Diffusion

## 2.4 Relaxation von Nichtgleichgewichtskorngrenzen

---

relaxieren. Dieser Ansatz führt auf eine ähnliche Differentialgleichung. An die Stelle des Winkels  $\Omega$  tritt die Versetzungsdichte  $\rho_{\text{KG}}$ :

$$\frac{d\rho_{\text{KG}}}{dt} = -\frac{143\delta D_{\text{KG}} G V_a}{d_3 k_B T} \rho_{\text{KG}}. \quad (26)$$

Die Differentialgleichung lässt sich ebenfalls durch einen exponentiellen Ansatz mit einer charakteristischen Relaxationzeit lösen:

$$\tau_{\text{Nazarov}} = \frac{k_B T d^3}{143\delta D_{\text{KG}} G V_a}. \quad (27)$$

Da die Differentialgleichung jedoch die Form  $\rho_{\text{KG}}(t) = \exp(-t/\tau)$  hat, ist nach der Zeit  $\tau$  die Versetzungsdichte nur auf den Wert  $1/e$  abgefallen. Zur besseren Vergleichbarkeit sollte für  $\rho_{\text{KG}}(t) = 0,1\rho_0$  die Zeit  $t$  bestimmt werden. Diese entspricht ungefähr dem 2,3-fachen von  $\tau$ .

### 2.4.5 Vergleich der Modelle

Trotz der unterschiedlichen Ansätze für das Relaxationsverhalten beruhen alle Modelle auf demselben Prozess, dem Ausheilen von extrinsischen Korngrenzenversetzungen. Daher haben die Formeln für die Relaxationszeit eine vergleichbare Form

$$\tau = \text{const.} \cdot \frac{k_B T d^i}{G V_a D_j}. \quad (28)$$

Für die Modelle von Varin und Kurzdowski [VK83] und Sangal und Tangri [ST89] ist die Volumendiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Prozess ( $D_j = D_V$ ). Bei Nazarov et al. [Naz00] und Lojkowski wird die Relaxation der extrinsischen Korngrenzenversetzungen durch die Korngrenzendiffusion bestimmt ( $D_j = D_{\text{KG}}$ ). An dieser Stelle deutet sich aber ein konzeptionelles Problem an: Welchen Korngrenzendiffusionskoeffizienten setzt man ein? In den Modellen wird der Korngrenzendiffusionskoeffizient entlang von relaxierten Großwinkelkorngrenzen verwendet, da sich die Versetzungen durch Kletterprozesse (welche durch Leerstellendiffusion bestimmt werden)

## 2.4 Relaxation von Nichtgleichgewichtskorngrenzen

---

entlang der Korngrenze bewegen. Was passiert wenn sich die Korngrenzendiffusion wie im Falle von ECAP-verformten Ni [DRR<sup>+</sup>11] erhöht? In der Arbeit von Divinski et al. [DRR<sup>+</sup>11] lassen sich vernünftige Relaxationszeiten durch Verwendung des Korngrenzendiffusionskoeffizienten für grobkristallines Ni errechnen. Würde man jedoch die Diffusionskoeffizienten der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Nichtgleichgewichtskorngrenzen verwenden (die Korngrenzendiffusionskoeffizienten in Nichtgleichgewichtskorngrenzen sind Größenordnungen schneller als die Diffusion in relaxierten Großwinkelkorngrenzen), so würden sich die Relaxationszeiten um den gleichen Faktor verringern. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die nach dem Nazarov Modell berechneten Relaxationszeiten invers proportional zum Korngrenzendiffusionskoeffizienten sind [Naz00]. Dieses Problem wird in 2.6 kurz angesprochen.

Die Modelle von Sangal und Tangri [KST89] und Varin und Kurzdowski [VK83] begründen das Relaxationsverhalten durch experimentellen Beobachtungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop [VK83] (näheres siehe nächster Abschnitt). Sobald der durch die Versetzungen hervorgerufene Kontrast verschwindet, wird angenommen, dass die extrinsischen Korngrenzversetzungen relaxiert sind. Während Lojkowski [WS86][VRH79] jedoch die Korngrenzendiffusion als zugrundeliegenden Prozess sieht, deuten Varin und Kurzdowski [VK83] in ihrer Arbeit an, dass ein auf Korngrenzendiffusion basierender Prozess zu geringe Relaxationszeiten liefern würde, welche ihre experimentellen Beobachtungen an Stahl nicht beschreiben können [VK83]. Sangal und Tangri [ST89] unterteilten in ihrem Modell den Relaxationsprozess in zwei unterschiedliche Phasen. In der ersten Phase wird in ihrem Modell der Versetzungskern aufgeweitet. Dieser Vorgang führt zum Verschwinden des Kontrastes im Transmissionselektronenmikroskop. Ihrer Auffassung nach ist danach der Relaxationsvorgang noch nicht abgeschlossen, sondern die Korngrenzen befinden sich immer noch in einen Nichtgleichgewichtszustand. Für

die vollständige Relaxation müssen die extrinsischen Korngrenzenversetzungen die Korngrenze noch verlassen. Auch im Modell von Nazarov müssen die Versetzungen die Korngrenze verlassen, damit die Korngrenze relaxieren kann [Naz00].

### 2.4.6 Vergleich der Modelle mit den experimentellen Beobachtungen

Neben den theoretischen Modellen haben verschiedene Autoren die Wechselwirkung von Versetzungen und Korngrenzen mit dem Transmissionselektronenmikroskop untersucht [PG74][VRH79][VT75][KST89]. Exemplarisch sollen einige Erkenntnisse aus der Arbeit von Gleiter und Pumphery [PG74] vorgestellt werden. Die Proben wurden zunächst verformt und anschließend im TEM bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Anhand des Kontrastunterschiedes konnten die Versetzungen identifiziert werden. Dieser Kontrast wird schwächer, sobald die Versetzung eine Korngrenze erreicht und von dieser absorbiert wird. Diesen Vorgang erklärten sie durch zwei verschiedene Ansätze [PG74]:

- die Aufweitung (Delokalisierung) des Versetzungskerns ('verschmieren' des Versetzungskontrastes, tritt eher bei allgemeinen Korngrenzen auf)
- die Aufspaltung der Versetzungen in DSC-Vektoren deren Burgersvektoren so klein ist, dass sie mit dem Transmissionselektronenmikroskop nicht mehr beobachtet werden können (DSC-Vektoren, konnte von Gleiter und Pumphery nicht beobachtet werden [PG74]).

Der Einbau der Versetzungen hängt stark von der Struktur der beobachteten Korngrenze ab. Gleiter und Pumphery stellten fest, dass der Versetzungskontrast in 'allgemeinen' Korngrenzen - verglichen mit speziellen Korngrenzen (z. B. kohärenten Zwillingsgrenzen) - schon bei wesentlich geringeren Tem-

## 2.5 Auswirkungen von extrinsischen Versetzungen auf die Korngrenzendiffusion

---

peraturen verschwindet [PG74]. Gleiter und Pumphery äußerten die Vermutung, dass die Fähigkeit Versetzungen zu absorbieren mit der Diffusivität der Korngrenze zusammenhängen könnte [PG74]. Diese experimentellen Beobachtungen sind mit den theoretischen Modellen vereinbar, da auch hier die einlaufenden Gitterversetzungen in Korngrenzenversetzungen mit kleineren Burgersvektoren aufgespalten werden (die Größe des Burgersvektors wird durch das DSC-Gitter bestimmt) welche sich durch Kletterprozesse entlang der Korngrenzenebene bewegen.

Des Weiteren stellten sie fest, dass sich Korngrenzen während oder nach dem Aufspaltungsprozess der Versetzung bewegen, aber nicht vor dem Aufspalten [PG74].

### 2.5 Auswirkungen von extrinsischen Versetzungen auf die Korngrenzendiffusion

Durch die Absorbition von Versetzungen erhöht sich das freie Volumen innerhalb einer Korngrenze. Es ist bekannt, dass die Diffusion entlang von Versetzungskernen schneller ist als im ungestörten Gitter des jeweiligen Matricelementes. In einem Ansatz von Varin und Kurzydowski [VK83] werden Versetzungen innerhalb einer Korngrenze als Defekt mit einer eigenen Diffusivität angesehen. Analog zur Hart-Gleichung [Har57] tragen die Korngrenzenversetzungen gewichtet mit ihrem Volumenanteil ( $\sqrt{\rho_{\text{KG}}} \cdot w$ ,  $\rho_{\text{KG}}$  ist die Dichte der Korngrenzenversetzungen und  $w$  die Größe des Versetzungskerns) innerhalb der Korngrenzen zu einem effektiven Korngrenzendiffusionskoeffizienten  $D_{\text{KG,eff}}$  bei [VK83]:

$$D_{\text{KG,eff}} = D_{\text{KG}} \left[ (1 - \sqrt{\rho_{\text{KG}}} \cdot w) + \frac{D_{\text{KG,Ver}}}{D_{\text{KG}}} \cdot \sqrt{\rho_{\text{KG}}} \cdot w \right]. \quad (29)$$

Hierbei sind  $D_{\text{V}}$ ,  $D_{\text{KG}}$  und  $D_{\text{KG,Ver}}$  die Diffusionskoeffizienten im Volumen, der Korngrenze und der Korngrenzenversetzung. Dieses Modell bietet nun einen

## 2.6 Korngrenzen als Senken für Leerstellen

---

möglichen Ansatz das konzeptionelle Problem der Modelle von Nazarov et al. [Naz00] und Lojkowski zu umgehen. Nimmt man an, dass die erhöhte Korngrendiffusion in stark plastisch verformten Materialien nur durch extrinsische Korngrenzenversetzungen getragen wird, so würden sich die Versetzungen weiterhin durch Versetzungsklettern bewegen und der Korngrendiffusionskoeffizient des grobkristallinen Materials könnte zur Berechnung der Relaxationszeit verwendet werden. Der Relaxationsvorgang der Korngrenzen und die Korngrendiffusion wären dadurch entkoppelt. *Kommentar: Man kann a priori nicht davon ausgehen, dass Korngrenzenversetzungen Bereiche erhöhter Diffusivität sind.*

## 2.6 Korngrenzen als Senken für Leerstellen

Während der plastischen Deformation werden neben Versetzungen auch Leerstellen erzeugt. Experimentelle Ergebnisse von Schafner et al. [SKSZ10] zeigen, dass die Konzentration von Leerstellen nach der Deformation mit der Leerstellenkonzentration am Schmelzpunkt (ca.  $10^{-4}$ ) vergleichbar ist. Leerstellen annihilieren durch Wechselwirkung mit Eigenzwischengitteratomen (selten, da die Bildungsenergie für Eigenzwischengitteratome sehr hoch ist. Sie kommen daher im thermodynamischen Gleichgewicht praktisch nicht vor.) mit Versetzungen (Versetzungsklettern) oder diffundieren zu sogenannten Senken, z. B. Korngrenzen [Gle72] und Oberflächen.

### 2.6.1 Erzeugung von Gitterdefekten-Leerstellen-homogene Deformation

Wie bereits erwähnt, können Gitterdefekte die Korngrenzenstruktur verändern. In diesem Abschnitt richtet sich der Fokus auf die Erzeugung von Leerstellen während der plastischen Deformation. Mittels eines Modells von Mecking und

Estrin [ME80] lässt sich die durch den Verformungsprozess erzeugte Leerstellenkonzentration abschätzen. Im Falle der homogenen Verformung lässt sich die stationäre Leerstellenkonzentration durch Gleichsetzen der Leerstellenerzeugung und Leerstellenannihilationsrate bestimmen. Die Leerstellenerzeugungsrate lässt sich wie folgt beschreiben [ME80]:

$$P = \frac{\chi\sigma\dot{\epsilon}}{\alpha Gb^3}.$$

Hier ist  $\sigma$  die angelegte Spannung,  $G$  das Schubmodul,  $b$  der Burgersvektor,  $\dot{\epsilon}$  die Verformungsrate und  $\chi$  der Bruchteil der eingebrachten Verformung, welcher zur Leerstellenerzeugung verwendet wird. Laut [GBMW75] ist es vernünftig den Quotienten  $\chi/\alpha$  mit 0,1 abzuschätzen. Unter Vernachlässigung der Rekombinationsrate von Leerstellen und Eigenzwischengitteratomen lässt sich die Annihilationsrate für Leerstellen folgendermaßen ausdrücken [ME80]:

$$A = \beta(c - c_0) \equiv \beta\Delta c.$$

Dabei ist  $\beta$  die Annihilationsrate der Leerstellen und  $c_0$  die Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen bei gegebener Temperatur. Die Annihilationsrate wird durch den Diffusionsprozess der Leerstellen zu den im Material vorhandenen Senken, in diesem Modell Versetzungen, beschrieben.

$$\beta = \frac{D}{\lambda^2}$$

.  $D$  ist der Leerstellendiffusionskoeffizient. Mit  $\lambda = 1/\sqrt{\rho}$  ( $\lambda$  ist der Abstand der Senken) und  $\sigma = Gb\sqrt{\rho}$  folgt für die Konzentration der Überschussleerstellen:

$$\Delta c = 0,1 \cdot c_0 \left( \frac{\dot{\epsilon}b^2}{D_{SD}} \right) \left( \frac{G}{\sigma} \right). \quad (30)$$

Hier ist  $D_{SD}$  der Selbstdiffusionskoeffizient.

### 2.6.2 Modell von Perevezentsev

Perevezentsev [Per02] betrachtet in seinem Modell die Änderung der freien Gibbschen Energie einer Korngrenze als Folge der Leerstellenabsorption.

## 2.7 Tripellinien

---

Durch Absorbtion einer Leerstelle erhöht sich das Exzessvolumen der Korngrenze und als Folge dessen erhöht sich die elastische Energie der Korngrenze. Diese Energieerhöhung wird nun zur freien Gibbschen Energie der Korngrenze hinzugerechnet. Setzt man nun die freie Gibbsche Energie in die Arrhenius-Beziehung ein so, erhält man für eine Korngrenze mit Überschussleerstellen die folgende temperaturabhängige Diffusivität:

$$D_{NG,KG} = D_{KG} \exp\left(\frac{K_{KG}\Delta v_{KG,Ex}}{k_B T}\right). \quad (31)$$

$D_{NG,KG}$  steht für die Diffusion entlang einer 'Nichtgleichgewichtskorngrenze',  $D_{KG}$  ist der temperaturabhängige Diffusionskoeffizient einer relaxierten Großwinkelkorngrenze,  $K_{KG}$  ist das Kompressionsmodul einer Korngrenze, das in der Arbeit von Perevezentsev für  $T = T_m/2$  durch  $K_{KG} = 2G_{KG}(1 - \nu)/(3(1 - 2\nu))$  abgeschätzt wird ( $a_0^3 G_{KG} = k_B T$ ,  $G_{KG}$  ist das Schubmodul der Korngrenze und  $a_0$  die Gitterkonstante).  $\Delta v_{KG,Ex}$  steht für das Exzessvolumen der Korngrenze pro Atom.

## 2.7 Tripellinien

Tripellinien sind die Schnittgeraden von drei Korngrenzen und gelten wie Versetzungen als eindimensionaler Defekt. Rösner et al. [RKI<sup>+</sup>11] untersuchten eine Tripellinie in nanokristallinem Pd (hergestellt durch Inertgaskondensation) mittels GPA (geometric phase analysis). Dabei stellten sie fest, dass das Spannungsfeld des Tripellinienkerns die Charakteristik einer Versetzung zeigt [RKI<sup>+</sup>11]. Des Weiteren konnten sie aufgrund der Vergleichbarkeit der Spannungsfelder von Tripellinie und Versetzung, die Energie der Tripellinie zu  $1,65 \cdot 10^{-9} \text{Jm}^{-1}$  bestimmen [RKI<sup>+</sup>11]. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit Werten von Zhao et al. [ZZSG12], die die Tripellinienenergie von Cu mit dem Rasterkraftmikroskop gemessen haben. Die Exzessenergie einer Tripellinie ist aufgrund der wenigen experimentellen Daten noch nicht

## 2.7 Tripellinien

---

ausreichend gut bestimmt. Simulationen zeigen, dass die Exzessenergie einer Tripellinie sogar negativ sein kann [SCJK99]. Caro [Car01] interpretierte diese Simulationsergebnisse mit ihrem eigenen Konzept und zeigten, dass eine negative Tripellinienenergie nicht notwendig sein.

Der Einfluss von Tripellinien auf die Materialeigenschaften ist noch nicht vollständig verstanden. Für die Diffusionsforschung sind Tripellinien interessant, da sie möglicherweise schnelleren atomaren Transport ermöglichen als relaxierte Großwinkelkorngrenzen (siehe dazu 4.3)[PCB10].

---

## 3 Diffusion im Kornvolumen

### 3.1 Diffusionsmechanismen in geordneten Legierungen

In reinen Metallen sind der Leerstellenmechanismus und die Diffusion über Zwischengitterplätze die dominierenden Diffusionsmechanismen [Meh07]. Geordnete Legierungen bestehen jedoch aus verschiedenen Untergittern, z.B. NiTi. Bei der Gitterstruktur der Austenitphase des NiTi handelt es sich um eine sogenannte B2-Struktur. Diese besteht aus zwei ineinandergeschobenen, einfach kubischen Gittern, von denen das eine Gitter von den Ni-Atomen, das andere Gitter von den Ti-Atomen besetzt ist. Diese Ordnung muss auch während der atomaren Platzwechsel für die entsprechende Temperatur erhalten bleiben, da z.B. ein Ni-Atom auf einem Ti-Platz (ein sogenannter Anti-Struktur-Defekt) die freie Energie der Legierung erhöht und somit thermodynamisch ungünstig ist. Daher kommen innerhalb von geordneten Legierungen nur spezielle Diffusionsmechanismen in Frage, welche aus einer Reihe korrelierter Sprünge bestehen.

#### Der Sechs-Sprung-Mechanismus

Ein Mechanismus zur Beschreibung der Diffusion in einer geordneten Legierung mit B2-Struktur ist der Sechs-Sprung-Mechanismus (Abb. 14). Der erste Vorschlag dieses Diffusionsmechanismus stammt von Elcock und McCombie [EM58][Elc59] und wurde anschließend von Huntington et al. [HMN61], Wynblatt [Wyn67] und Drautz und Fähnle [DF99] verwendet. Wie der Name bereits sagt, erfolgt die Diffusion durch sechs aufeinanderfolgende Nächste-Nachbarn-Sprünge. Die ersten drei Sprünge erzeugen drei Anti-Struktur-Defekte (siehe oben), welche durch die drei darauffolgenden Sprünge wieder aufgehoben werden. Der atomare Transport der beiden Legierungselemente ist bei diesem Diffusionsmechanismus gekoppelt. Aaronson und Domian [DA65] berechneten, dass sich die Diffusionskoeffizienten der beiden Legierungselemente nicht um mehr als einen Faktor Zwei unterscheiden dürfen (

### 3.1 Diffusionsmechanismen in geordneten Legierungen

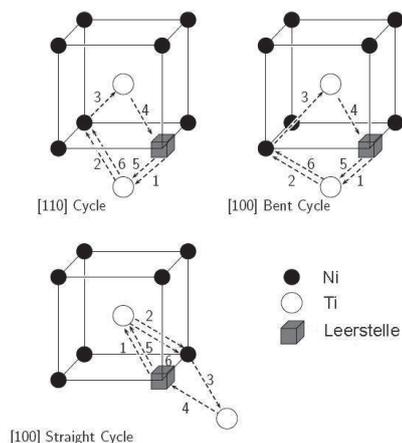


Abbildung 14: Darstellung verschiedener Sechsprung-Zyklen (entnommen aus [Meh07]).

$1/2 < D_A/D_B < 2$ ), damit der Sechsprung-Mechanismus auftritt. Dieser Wert wurde von Arita et al. [AKI89] auf 2,034 korrigiert

$$\frac{1}{q} \leq \frac{D_A^*}{D_B^*} \leq q \text{ mit } q = 2,034. \quad (32)$$

Diese Werte gelten jedoch nur für die ideale stöchiometrische Zusammensetzung.

#### Tripel- Defekt Mechanismus

Beim Tripel-Defekt Mechanismus entstehen aus einer Leerstelle auf dem A und dem B Untergitter zwei Leerstellen auf dem A Untergitter und ein Anti-Struktur-Defekt auf dem B-Untergitter.

$$V_A + V_B \rightleftharpoons 2V_A + A_B \quad (33)$$

Die beiden Leerstellen auf dem A Untergitter und das Anti-Struktur-Atom bilden einen Tripel-Defekt. Dieser Mechanismus wurde erstmals von Stolwijk et al. [SvGB80] für die Diffusion in CoGa vorgeschlagen. Das Co-Atom führt dabei zwei Nächste-Nachbarn-Sprünge aus, während das Ga-Atom durch

### 3.1 Diffusionsmechanismen in geordneten Legierungen

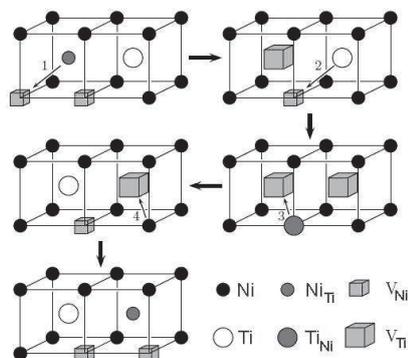


Abbildung 15: Darstellung des Tripel-Defekt-Mechanismus (entnommen aus [Meh07]).

einen Übernächste-Nachbarn-Sprung diffundiert. Das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten wird durch die folgende Bedingung begrenzt [BSHE81]:

$$1/13, 3 < D_A/D_B < 13, 3. \quad (34)$$

#### Anti-Side-Bridge-Mechanismus

Der Anti-Side-Bridge Mechanismus wurde von Kao und Chang [KC93] eingeführt. Durch zwei aufeinanderfolgende Nächste-Nachbarn-Sprünge tauscht die Leerstelle mit dem Anti-Struktur-Atom seinen Platz. Langreichweitige Diffusion kann nur dann stattfinden, wenn ein bestimmter prozentualer Anteil von Anti-Struktur-Atomen überschritten wird, die sogenannte Perkolationschwelle. Laut Rechnungen von Divinski et al. liegt die Perkolationschwelle bei 6 % [DL97]. Aus rein geometrischen Überlegungen hatten Kao und Chang [KC93] zunächst einen höheren Wert zwischen 1,6 und 13 % abgeleitet. Es ist zu erwähnen, dass die Diffusion der beiden Legierungselemente bei diesem Diffusionsmechanismus unabhängig voneinander ist.

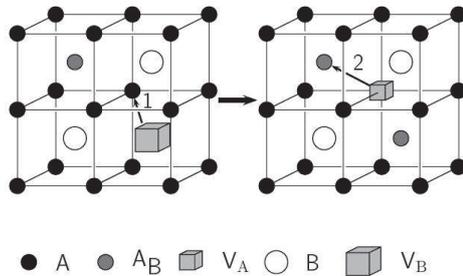


Abbildung 16: Darstellung des Anti-Side-Bridge-Mechanismus (entnommen aus [Meh07]).

## 4 Diffusion entlang von Kurzschlussdiffusionspfaden

### 4.1 Korngrenzendiffusion

#### Fishermodell - Modell für Diffusion innerhalb eines Bikristalls

Das erste Modell zur Beschreibung der Korngrenzendiffusion wurde von Fisher [Fis51] ausgearbeitet. In seinem Modell stellt er eine einzelne isolierte Korngrenze als Schicht mit eigener Breite und Diffusivität dar, welche senkrecht zur Oberfläche zwei halbunendliche Einkristalle voneinander trennt (Abb. 17). Fisher leitete die zugehörigen Differentialgleichungen unter folgenden Annahmen ab [Fis51]:

- Der Diffusionskoeffizient entlang der Korngrenze  $D_{KG}$  ist viel schneller als der Diffusionskoeffizient im Volumen  $D_V$  des Materials  $D_{KG} \gg D_V$ .
- Die Diffusionskoeffizienten in der Korngrenze und im Volumen sind konzentrations-, zeit- und ortsunabhängig.
- Die Korngrenzenbreite wird als klein und konstant angenommen. Die Konzentrationsänderung innerhalb der Korngrenze ist zu vernachlässi-

## 4.1 Korngrenzendiffusion

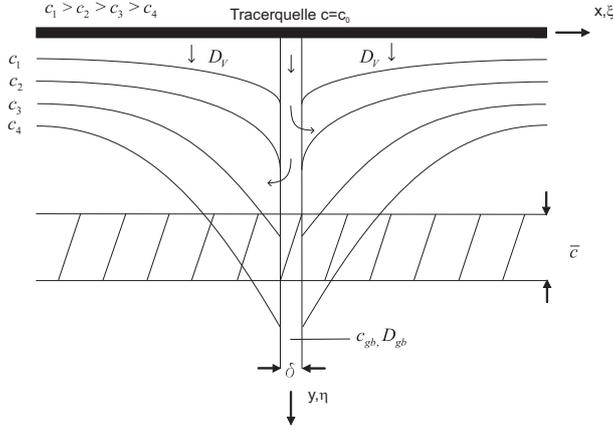


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Diffusion innerhalb einer Korngrenze [Fis51]. Eine Korngrenze der Breite  $\delta$  trennt zwei halbusendliche Einkristalle voneinander. Die Linien stellen Isokonzentrationslinien dar, deren Konzentration in der angegebenen Reihenfolge abnimmt. Der schraffierte Bereich (der 'Dicke'  $\bar{\tau}$ ) deutet die Schichtenteilungsmethode an.

gen.

- Innerhalb der Korngrenze und im angrenzenden Volumen gelten die Fickschen Gesetze.

$$\frac{\partial c_V}{\partial t} = D_V \cdot \nabla^2 c_V \text{ für } |x| \geq \frac{\delta}{2} \quad (35a)$$

$$\frac{\partial c_{KG}}{\partial t} = D_{KG} \cdot \nabla^2 c_{KG} \text{ für } |x| < \frac{\delta}{2} \quad (35b)$$

- Der Diffusionsfluss und die Konzentration müssen an der Grenzfläche zwischen Einkristall und Korngrenze stetig sein.

$$c_{KG}(x, y, t)|_{|x|=\frac{\delta}{2}} = c_V(x, y, t)|_{|x|=\frac{\delta}{2}} \quad (36a)$$

$$D_{KG} \left( \frac{\partial c_{KG}(x, y, t)}{\partial x} \right)_{|x|=\frac{\delta}{2}} = D_V \left( \frac{\partial c_V(x, y, t)}{\partial x} \right)_{|x|=\frac{\delta}{2}} \quad (36b)$$

## 4.1 Korngrenzendiffusion

---

Aufgrund der geringen Breite der Korngrenze lässt sich die Konzentration innerhalb der Korngrenze durch eine Taylor-Reihe darstellen. Durch Vernachlässigung aller Terme, deren Ordnung höher ist als zwei und Einsetzen der Stetigkeitsbedingungen lassen sich zwei partielle Differentialgleichungen für die Diffusion innerhalb eines Bikristalles ableiten, welche miteinander gekoppelt sind.

$$\left. \frac{\partial c_{\text{KG}}}{\partial t} \right|_{|x|=\frac{\delta}{2}} = D_{\text{KG}} \frac{\partial^2 c_{\text{KG}}}{\partial y^2} + \frac{2D_{\text{V}}}{\delta} \left( \frac{\partial c_{\text{V}}}{\partial x} \right) \Big|_{|x|=\frac{\delta}{2}} \quad (37\text{a})$$

$$\left. \frac{\partial c_{\text{V}}}{\partial t} \right|_{|x|>\frac{\delta}{2}} = D_{\text{V}} \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) \Big|_{|x|>\frac{\delta}{2}} \quad (37\text{b})$$

Der erste Term auf der rechten Seite von Gl. 37a beschreibt die Konzentrationsänderung entlang der Korngrenze, also die Korngrenzendiffusion. Die Ausdiffusion von der Korngrenze in das angrenzende Volumen wird durch den zweiten Term beschrieben. Die zeitliche Änderung der Konzentration im Kornvolumen wird durch die Gl. 37b ausgedrückt.

Die obigen Gleichungen beschreiben die Selbstdiffusion innerhalb einer isolierten Korngrenze. Gibbs erweiterte dieses Modell durch die Einführung des sogenannten Segregationsfaktors für den Fall eines diffundierenden Fremdelementes [Gib66].

$$c_{\text{KG}} = s c_{\text{V}} \Big|_{|x|=\delta/2} \quad (38)$$

Der Segregationsfaktor beschreibt physikalisch die Anreicherung des Fremdelementes innerhalb der Korngrenze im Vergleich zum Volumen. Die obigen Gleichungen von Fisher lassen sich durch die Einführung des Segregationsfaktors etwas allgemeiner schreiben. Das Lösen der Differentialgleichung ändert sich durch die Einführung von  $s$  jedoch nicht. Stattdessen wird die Korngrenzenbreite  $\delta$  durch die diffusionale Korngrenzenbreite  $s\delta$  ersetzt. Für die Selbstdiffusion ist  $s = 1$  und für die Diffusion eines Fremdelementes gilt  $s > 1$ . In den folgenden Jahren wurden zwei exakte Lösungen der Diffusionsgleichung gefunden, die im Folgenden kurz beschrieben werden.

### 4.1.1 Die Lösung von Whipple

Eine exakte Lösung für die von Fisher [Fis51] hergeleitete Differentialgleichung berechnete Whipple mithilfe der Fourier-Laplace Transformation [Whi54]. Er ging dabei von einer konstanten Quelle auf der Probenoberfläche (bei  $y = 0$ ) aus [Whi54]. Zu Beginn befindet sich der Tracer ausschließlich auf der Probenoberfläche und nicht im Volumen der beiden Einkristalle oder in der Korngrenze (Gl. 39b). Der Bikristall erstreckt sich ins Unendliche (siehe Randbedingung 39c). Mathematisch bedeutet dies:

$$c(x, 0, t) = c_0 H(t) \text{ mit } \begin{cases} H(t) = 1 \text{ für } t \geq 0 \\ H(t) = 0 \text{ für } t < 0 \end{cases} \quad (39a)$$

$$c(x, y, 0) = 0 \text{ für } y > 0 \quad (39b)$$

$$c(x, \infty, t) = 0 \quad (39c)$$

Die Lösung der Differentialgleichung besteht aus einem Volumen- und einem Korngrenzenanteil:

$$c_{KG}(\varepsilon, \eta, \beta) = \underbrace{c_1(\eta)}_{\text{Volumenanteil}} + \underbrace{c_2(\varepsilon, \eta, \beta)}_{\text{Korngrenzenanteil}} . \quad (40)$$

Die einzelnen Anteile lassen sich wie folgt schreiben:

$$c_1(\eta) = c_0 \operatorname{erfc}(\eta/2) \quad (41)$$

$$c_2(\varepsilon, \eta, \beta) = \frac{c_0 \eta}{2\pi^{1/2}} \int_1^\Delta \frac{\exp(-\eta^2/4\sigma)}{\sigma^{3/2}} \cdot \operatorname{erfc} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta - 1}{\Delta - \sigma} \right)^{1/2} \left( \varepsilon + \frac{\sigma - 1}{\beta} \right) \right] d\sigma \quad (42)$$

## 4.1 Korngrenzendiffusion

---

Whipple [Whi54] definierte vier dimensionslose Parameter  $\varepsilon, \eta, \beta$  und  $\Delta$ . Diese haben die folgende Gestalt:

$$\varepsilon = \frac{x - \delta/2}{\sqrt{D_V t}} \quad (43a)$$

$$\eta = \frac{y}{\sqrt{D_V t}} \quad (43b)$$

$$\beta = \frac{(\Delta - 1)\delta}{2\sqrt{D_V t}} \approx \frac{\delta D_{KG}}{2D_V \sqrt{D_V t}} \quad (43c)$$

$$\Delta = D_{KG}/D_V. \quad (43d)$$

Alle vier Parameter haben eine physikalische Bedeutung. Durch  $\varepsilon$  wird die Ausdiffusion von der Korngrenze in das angrenzende Kornvolumen beschrieben. Die Diffusion von der Oberfläche in das Volumen wird durch  $\eta$  ausgedrückt.  $\Delta$  steht für die Erhöhung der Korngrenzendiffusion verglichen mit der Diffusion innerhalb des Kornvolumens. Der Parameter  $\beta$  beschreibt das auch das Verhältnis von Korngrenzen- und Volumendiffusionskoeffizienten. Zusätzlich gibt  $\beta$  aber auch einen Hinweis auf die Form der Isokonzentrationslinien.

### 4.1.2 Die Lösung von Suzuoka

Suzuoka [Suz64] verwendete zur Lösung der Differentialgleichung die Rand- und Anfangsbedingungen für eine endliche Quelle auf der Probenoberfläche (Gl.44a). Analog zu Whipple befindet sich der Tracer zu Beginn nur auf der Probenoberfläche.

$$c(x, y, 0) = M \cdot \delta(y) \quad (44a)$$

$$c(x, 0, t) = c(x, t) \quad (44b)$$

$$c(x, y, t) = 0 \text{ für } y \rightarrow \infty \quad (44c)$$

$$\left( \frac{\partial c(x, y, t)}{\partial y} \right)_{y=0} = 0 \quad (44d)$$

## 4.1 Korngrenzendiffusion

---

Suzuoka verwendete ebenfalls die Fourier-Laplace Transformation zur Lösung der Differentialgleichung

$$c^s = \underbrace{c_1^s(\eta, t)}_{\text{Volumenanteil}} + \underbrace{c_2^s(\varepsilon, \eta, \beta)}_{\text{Korngrenzenanteil}} . \quad (45)$$

Der Volumen- und der Korngrenzenanteil haben die folgende Form:

$$c_1^s(\eta) = \frac{M}{\pi\sqrt{D_V t}} \exp\left(-\frac{\eta^2}{2}\right) \quad (46)$$

$$c_2^s(\varepsilon, \eta, \beta) = \frac{M}{\pi\sqrt{D_V t}} \int_1^\Delta \left(\frac{\eta^2}{4\sigma}\right) \cdot \frac{\exp(-\eta^2/4\sigma)}{\sigma^{3/2}} \cdot \text{erfc} \left[ \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta-1}{\Delta-\sigma}\right)^{1/2} \left(\varepsilon + \frac{\sigma-1}{\beta}\right) \right] d\sigma \quad (47)$$

### 4.1.3 Anwendung der Lösungen für die Schichtenteilungsmethode

LeClaire leitet für die Schichtenteilungsmethode eine Beziehung zwischen dem Produkt  $\delta D_{\text{KG}}$ ,  $D_V$ ,  $t$  und der Steigung der Konzentrations-Weg-Profile her [LeC63]. Aus Gl. 43b und Gl. 43c erhält man die folgende Beziehung:

$$\delta D_{\text{KG}} = 2 \left(\frac{D_V}{t}\right)^{1/2} \left(\frac{y}{\eta\beta^{-1/2}}\right)^2 . \quad (48)$$

Durch weitere mathematische Umformungen (für Details siehe Kaur und Gust [KMG95] oder [LeC63]) erhält man [LeC63]:

$$\delta D_{\text{KG}} = 2 \left(\frac{D_V}{t}\right)^{1/2} \left(-\frac{\partial \ln \bar{c}}{\partial y^n}\right)^{-2/n} \left(\frac{\partial \ln \bar{c}}{\partial (\eta\beta^{-1/2})^n}\right)^{2/n} . \quad (49)$$

Diese Gleichung lässt sich sowohl für die Lösung von Whipple als auch für die Lösung von Suzuoka anwenden. LeClaire nutzt für seine Analyse Ergebnisse von Levine und MacCallum [LM60] die für einige Werte von  $\beta$  bereits  $-\partial \ln \bar{c} / \partial y^{6/5}$  gegen  $\eta\beta^{-1/2}$  dargestellt hatten. LeClaire fand unter Verwendung von  $n = 6/5$  eine gute Näherung für die Lösung von Whipple [LeC63]:

$$\frac{\partial \ln \bar{c}}{\partial (\eta\beta^{-1/2})^{6/5}} \approx 0,78 \quad (50)$$

## 4.2 Die Diffusionsstadien nach Harrison - Diffusion in Polykristallen

---

Diese gilt für  $\beta > 10$ . Folglich erhält man durch Einsetzen:

$$\delta D_{\text{KG}} = 1,322 \left( \frac{D_V}{t} \right)^{1/2} \left( -\frac{\partial \ln \bar{c}}{\partial y^{6/5}} \right)^{-5/3}. \quad (51)$$

Durch eine analoge Untersuchung bestimmte LeClaire [LeC63] ähnliche Gleichungen für die Lösung von Suzuoka. Im Gegensatz zur Lösung von Whipple hängen diese Lösungen jedoch von  $\beta$  ab [KMG95].

Für  $10 < \beta < 100$ :

$$\delta D_{\text{KG}} = 1,084 \left( \frac{D_V^{0,91}}{t^{1,03}} \right)^{1,94} \left( -\frac{\partial \ln \bar{c}}{\partial y^{6/5}} \right)^{-5/2,91}$$

Für  $100 < \beta < 10^4$ :

$$\delta D_{\text{KG}} = 1,206 \left( \frac{D_V^{0,585}}{t^{0,605}} \right)^{1,19} \left( -\frac{\partial \ln \bar{c}}{\partial y^{6/5}} \right)^{-5/2,975}$$

Für  $\beta > 10^4$ :

$$\delta D_{\text{KG}} = 1,308 \left( \frac{D_V}{t} \right)^{1/2} \left( -\frac{\partial \ln \bar{c}}{\partial y^{6/5}} \right)^{-5/3}$$

Mit diesen Lösungen lässt sich das Doppel- ( $\delta D_{\text{KG}}$ ) bzw. bei Fremddiffusion das Dreierprodukt ( $s\delta D_{\text{KG}}$ ) in Abhängigkeit von  $\beta$  bestimmen.

## 4.2 Die Diffusionsstadien nach Harrison - Diffusion in Polykristallen

Bei der Beschreibung der Diffusion in Polykristallen unterscheidet man drei verschiedene Stadien, die sogenannten Harrison-Regime [Har61]. Diese sind abhängig von der Temperatur und der Glühzeit. Des Weiteren muss die Korngröße des Materials beachtet werden. Daher muss bei Experimenten mit ultrafeinkristallinen Proben mit besonderer Vorsicht vorgegangen werden. Die drei Stadien lassen sich wie folgt charakterisieren.

4.2.1 Harrisons A-Regime

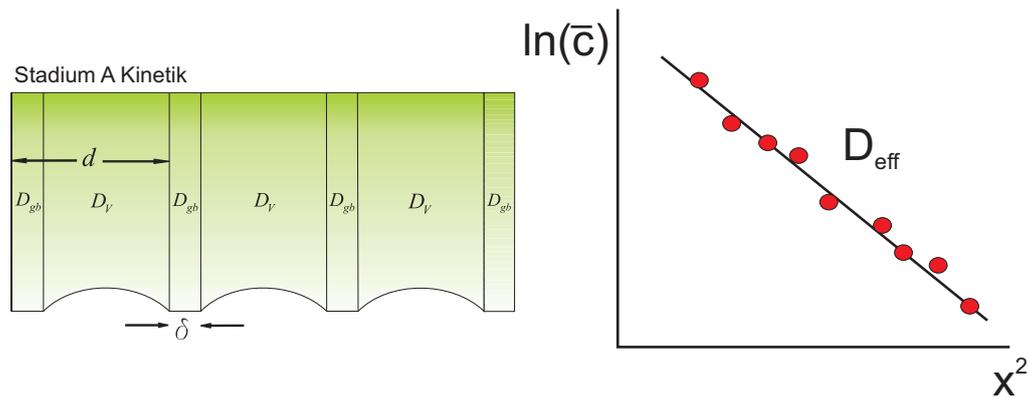


Abbildung 18: Links: Schematische Darstellung von Korngrenzendiffusion im Stadium A. Die Diffusionslänge entlang der Korngrenzen und die innerhalb des Kornvolumens unterscheiden sich kaum. Rechts: Schematische Darstellung eines Konzentrations-Weg-Profiles im Stadium A.

Bei hohen Temperaturen und langen Glühzeiten befindet man sich im A-Regime. Zwischen Korngrenzendiffusionskoeffizient und Volumendiffusionskoeffizient besteht kaum noch ein Unterschied. Dies führt zu einer starken Überlagerung des Diffusionsflusses innerhalb der Korngrenze und im Volumen. Aufgrund dieser starken Überlagerung der verschiedenen Diffusionsflüsse kann man von Diffusion in einem homogenen Medium ausgehen und die Auswertung analog zur Volumendiffusion durchführen, d.h. mithilfe der Gaußschen Lösung. Man misst jedoch einen effektiven Diffusionskoeffizienten, der sich als Summe aus Korngrenzen- und Volumendiffusionskoeffizient schreiben lässt, welche jeweils mit ihrem Volumenanteil gewichtet werden. Der Wichtungsfaktor  $g$  beschreibt den Volumenanteil der Korngrenzen am Gesamtvolumen der Probe und ist proportional zum Quotienten aus Korngrenzenbreite  $\delta$  und Korngröße  $d$ . Der Proportionalitätsfaktor hängt vom verwendeten geometrischen Modell für die Kornstruktur ab und beträgt für das

## 4.2 Die Diffusionsstadien nach Harrison - Diffusion in Polykristallen

---

Polyhedramodell 2,91 ( $g = 2,91\delta/d$ , Meijering [Mei53], Hanson [Han78]). Der effektive Diffusionskoeffizient wird durch die Hartsche Gleichung beschrieben [Har57]:

$$D_{\text{eff}} = (1 - g)D_V + gD_{\text{KG}}. \quad (52)$$

Im Experiment lässt sich die Gültigkeit des A-Regime mithilfe der mittleren Diffusionslänge innerhalb des Volumens abschätzen. Ist diese größer als der dreifache Korndurchmesser, so befindet man sich im A-Regime [BM01][DHK<sup>+</sup>02b].

$$\sqrt{D_V t} > 3d \quad (53)$$

Kennt man den Volumendiffusionskoeffizienten und den Faktor  $g$  so lässt sich der Korngrenzendiffusionskoeffizient berechnen:

$$D_{\text{KG}} = \frac{D_{\text{eff}} - (1 - g)D_V}{g}. \quad (54)$$

Für grobkristallines Material mit einer Korngröße von  $d = 100 \mu\text{m}$  beträgt  $g = 1,45 \cdot 10^{-5}$ , folglich ist  $g \ll 1$ . Dadurch vereinfacht sich Gl. 54 zu:

$$D_{\text{KG}} = \frac{D_{\text{eff}} - D_V}{g}. \quad (55)$$

Analog zur Volumendiffusion trägt man zur Auswertung der gemessenen Diffusionsprofile den natürlichen Logarithmus der mittleren Konzentration gegen das Quadrat der Eindringtiefe auf. Aufgrund des gaußschen Verhaltens lässt sich der effektive Diffusionskoeffizient aus der Steigung der Geraden bestimmen:

$$D_{\text{eff}} = -\frac{1}{4t} \left( \frac{\partial^2 \ln \bar{c}}{\partial x^2} \right)^{-1}. \quad (56)$$

### 4.2.2 Harrisons B-Regime

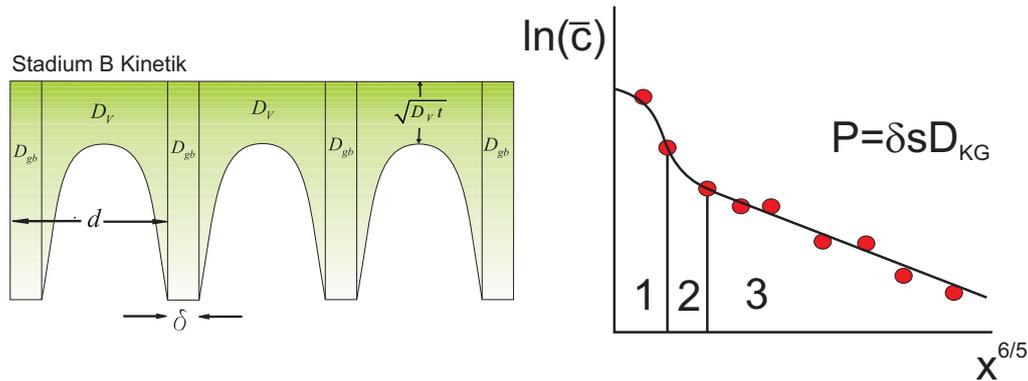


Abbildung 19: Links: Schematische Darstellung von Korngrenzendiffusion im Stadium B. Die Überlagerung der Volumen- und Korngrenzendiffusion ist nicht mehr so ausgeprägt wie in Harrisons A-Regime. Daher können die Korngrenzen als isoliert angesehen werden. Rechts: Schematische Darstellung eines Konzentrations-Weg-Profiles in Stadium B.

Bei niedrigeren Temperaturen und/oder kürzeren Glühzeiten erfolgt der Übergang vom A zum B-Regime. Im Wesentlichen bedeutet dies, dass die Ausdiffusion aus den Korngrenzen in das angrenzende Volumen abnimmt. Mathematisch kann dies durch die folgenden Bedingungen ausgedrückt werden:

$$\alpha = \frac{s\delta}{2\sqrt{D_V t}} < 0,1 \quad (57a)$$

$$\beta = \frac{s\delta D_{KG}}{2D_V \sqrt{D_V t}} > 10 \quad (57b)$$

Die Korngrenzen können in diesem Regime aufgrund der, im Vergleich zum A Regime, geringen Ausdiffusion als isoliert betrachtet werden. Daher können die Lösungen von Whipple [Whi54] und Suzuoka [Suz64], bzw. die genäher-ten Lösungen von LeClaire [LeC63], verwendet werden.

Im theoretischen Modell von Fisher [Fis51] ist die Korngrenze senkrecht zur

## 4.2 Die Diffusionsstadien nach Harrison - Diffusion in Polykristallen

---

Oberfläche ausgerichtet, was in einem realen Polykristall natürlich nicht der Fall ist. Levine und MacCallum [LM60] haben jedoch gezeigt, dass unter Berücksichtigung zufällig orientierter Korngrenzen die Lösungen der Diffusionsgleichung sich nur um einen Faktor der Größenordnung 1 ändern. Daher kann das Modell für die isolierten Korngrenzen auf reale Polykristalle übertragen werden. Abb. 19 zeigt ein typisches Korngrenzendiffusionsprofil im Stadium B, welches aus drei Bereichen besteht.

- Bereich 1: In diesem Bereich findet neben der Korngrenzendiffusion auch Volumendiffusion statt. Sofern die Korngrenzen nicht stationär sind, kann es in diesem Bereich auch zu Korngrenzenwanderung kommen, welche sich z.B. mit dem Modell von Glaesner und Evans [GE86] oder Amouyal et al. [ADKR08] beschreiben lässt.
- Bereich 2: Dies ist der Übergang zur Korngrenzendiffusion. Aus dem Kurvenverlauf in diesem Bereich lassen sich keine Ergebnisse gewinnen.
- Bereich 3: In diesem Bereich ist der natürlich Logarithmus der Konzentration linear gegen  $y^{6/5}$ . Aus der Steigung der Geraden kann nach Gl. 51 das Dreierprodukt  $P = s\delta D_{gb}$ , bzw. im Falle von Korngrenzen-selbstdiffusion das Doppelprodukt  $P = \delta D_{gb}$ , berechnet werden.

Dieses Regime ist wichtig für die Korngrenzendiffusion in relaxierten grobkristallinen Materialien. Diffusion in stark plastisch verformten Materialien wird nicht in diesem Regime gemessen, da bei den entsprechenden Temperaturen Erholungs- und Rekristallisationsprozesse sowie Kornwachstum parallel zur Diffusion stattfinden können, welche die Form des Diffusionsprofils beeinflussen und die Auswertung erschweren.

### 4.2.3 Harrisons C-Regime

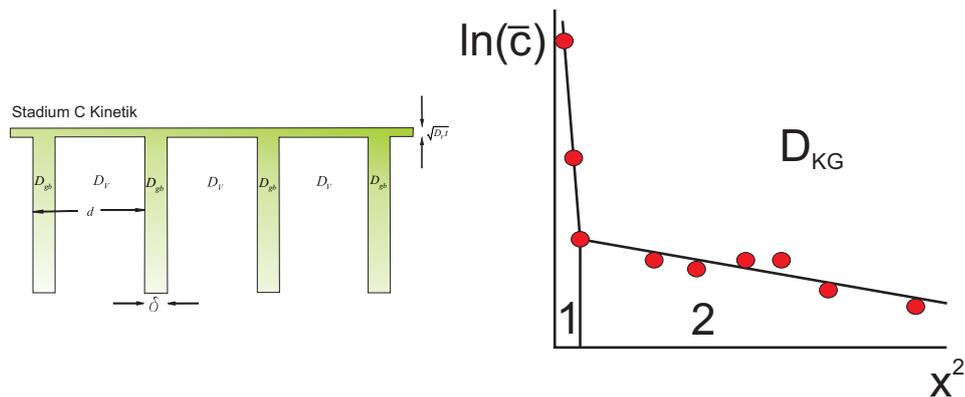


Abbildung 20: Links: Schematische Darstellung von Korngrenzendiffusion im Stadium C. Die Diffusion findet fast ausschließlich entlang der Korngrenzen statt. Die Ausdiffusion und der Beitrag der Volumendiffusion sind vernachlässigbar. Rechts: Schematische Darstellung eines Konzentrations-Weg-Profiles in Stadium C.

Im C-Regime findet die Diffusion ausschließlich entlang der Korngrenzen statt (Abb. 20). Sowohl die Ausdiffusion als auch die Volumendiffusion sind zu vernachlässigen. Im Gegensatz zum A- und B-Regime lässt sich im C-Regime der Korngrenzendiffusionskoeffizient direkt bestimmen. Die Schwierigkeit liegt bei grobkristallinen Materialien oder in Bikristallen bei der experimentellen Umsetzung, da der Anteil der Korngrenzen gering ist und somit niedrige Aktivitäten gemessen werden müssen. Der Parameter  $\alpha$  muss größer sein als Eins

$$\alpha = \frac{s\delta}{2\sqrt{D_v t}} > 1. \quad (58)$$

Physikalisch bedeutet Gl. 58, dass die mittlere Diffusionslänge innerhalb des Volumen kleiner sein muss als die Korngrenzenbreite, welche durch verschiedene experimentelle Methoden für relaxierte Großwinkelkorngrenzen zu ca. 0,5 nm bestimmt wurde [SH92][GBB92][AT81][DHK<sup>+</sup>02a][DHK<sup>+</sup>03][DLH07]

### 4.3 Tripelliniendiffusion

---

[RKW10][MK87][PEWD13]. Diese Bedingung lässt sich entweder bei sehr niedrigen Temperaturen realisieren, da hier der Volumendiffusionskoeffizient sehr klein ist, oder durch sehr kurze Glühzeiten.

Die Korngrenzen können als homogenes Medium angesehen werden, und daher kann Korngrenzendiffusion im C-Regime analog zur Volumendiffusion ausgewertet werden, d.h. man erwartet einen linearen Abfall der Konzentration gegen das Quadrat der Eindringtiefe. Ein schematisches Diffusionsprofil ist in Abb. 20 zu sehen. Nach der Oberfläche fällt die Aktivität zunächst um einige Größenordnungen ab (Bereich 1, siehe Abb. 20) und man erhält dann den erwarteten Gaußschen Verlauf. Aus der Steigung des linearen Anteils (Bereich 2, siehe Abb. 20) lässt sich nun direkt der Korngrenzendiffusionskoeffizient bestimmen:

$$D_{\text{KG}} = -\frac{1}{4t} \left( \frac{\partial^2 \ln \bar{c}}{\partial x^2} \right)^{-1}. \quad (59)$$

Führt man nun Messungen im B- und C-Regime durch, so kann für Selbstdiffusion die Korngrenzenbreite bzw. für Fremddiffusion das Produkt aus Korngrenzenbreite und Segregationsfaktor bestimmt werden. Dazu approximiert man die Arrhenius-Darstellung der im B-Regime gemessenen Daten zu tiefen Temperaturen und dividiert das Dreierprodukt durch die im C-Regime gemessenen Diffusionskoeffizienten:

$$\frac{P}{D_{\text{KG}}} = s\delta. \quad (60)$$

### 4.3 Tripelliniendiffusion

#### Allgemeines zu Tripelliniendiffusion

Tripellinien könnten ebenfalls als Kurzschlussdiffusionspfade gelten. In grobkristallinem Material ist der Anteil jedoch so gering, dass der Einfluss auf die Diffusion nicht messbar ist. Durch die Verringerung der Korngröße steigt der Tripellinienanteil am Gesamtvolumen jedoch drastisch an. Experimentelle

### 4.3 Tripelliniendiffusion

---

Ergebnisse von Portavoce et al. [PCB10] zur Diffusion von Ge in nanokristallinem Si (mittlere Korgröße 40 nm, gemessen imt SIMS) deuten darauf hin, dass Tripellinien einen messbaren Beitrag zur Diffusion liefern.

Weitere experimentelle Erkenntnisse wurden mithilfe der Atomsondentomographie gewonnen. Der Diffusionskoeffizient entlang von Tripellinien ist zwei bis drei Größenordnungen größer als der Diffusionskoeffizient einer Großwinkelkorngrenze, welche ebenfalls mit der Atomsondentomographie bestimmt wurde [CBZS11][SBS11]. Allerdings sind die gemessenen Diffusionskoeffizienten wesentlich geringer (bis zu sechs Größenordnungen [CBZS11]) als die Korngrenzendiffusionskoeffizienten, welche mittels Radiotracermethode bestimmt wurden. Das ist auf die unterschiedlichen Konzentrationen der diffundierenden Elemente zurückzuführen. Während man bei der Radiotracermethode in stark verdünnter Lösung arbeitet, die Konzentration der Tracer-Atome beträgt  $10^{-5}$ , wodurch eine Wechselwirkung der Tracer-Atome untereinander ausgeschlossen werden kann, werden bei Atomsondentomographieexperimenten Schichtsysteme mit einer Schichtdicke von 10-20 nm [CBZS11][SBS11] verwendet, welche thermischen Behandlungen unterzogen und anschließend analysiert werden. Es handelt sich also um chemische Diffusion.

Molekulardynamik-Simulationen von Mishin und Frolov [FM09] haben ebenfalls gezeigt, dass die Diffusion entlang von Tripellinien 1 bis 2 Größenordnungen schneller ist als die Diffusion entlang von relaxierten Großwinkelkorngrenzen, welche experimentell bestimmt wurde. Für spezielle Korngrenzen, z.B.  $\Sigma 5$  (210), ist der Unterschied jedoch wesentlich geringer. Der Diffusionskoeffizient der Tripellinie ist nur ungefähr einen Faktor 2 größer als der Diffusionskoeffizient der speziellen Korngrenze [FM09].

#### **Das Modell von Wang et al.**

Die Gleichung von Hart [Har57] lässt sich um einen weiteren Term für die

### 4.3 Tripelliniendiffusion

---

Tripelliniendiffusion erweitern [WYN05].

$$D_{\text{Tri,eff}} = g_{\text{Tri}}D_{\text{Tri}} + g_{\text{KG}}D_{\text{KG}} + (1 - g_{\text{KG}} - g_{\text{Tri}})D_{\text{V}} \quad (61)$$

In der obigen Gleichung sind  $g_{\text{Tri}}$  und  $g_{\text{KG}}$  die Anteile der Tripellinien bzw. Korngrenzen am Gesamtvolumen und  $D_{\text{Tri}}$ ,  $D_{\text{KG}}$  und  $D_{\text{V}}$  die entsprechenden Diffusionskoeffizienten. Die Volumenanteile der Kurzschlussdiffusionswege (Korngrenzen und Tripellinien) lassen sich z.B. aus den Modellen von Meijering [Mei53] und Hanson [Han78] bestimmen.

Die Konzentrationsänderung entlang von Tripellinien lässt sich durch die folgende Diffusionsgleichung beschreiben [WYN05]:

$$\frac{\partial c_{\text{Tri}}}{\partial t} = \frac{1}{6}D_{\text{Tri}}\frac{\partial^2 c_{\text{Tri}}}{\partial z^2} - \frac{3\delta}{s}G_{\text{KG}}(z, t). \quad (62)$$

Hier ist  $s$  die Querschnittsfläche der Tripellinie und  $D_{\text{Tri}}$  der Tripellinien-diffusionskoeffizient. Diese partielle Diffusionsgleichung lösten Wang et al. [WYN05] für den Fall, dass die Penetrationlänge entlang der Korngrenzen wesentlich größer ist als die Korngröße:

$$\bar{c} = (g_{\text{Tri}} + g_{\text{KG}}) \operatorname{erfc} \left( \frac{z}{2\sqrt{D_{\text{eff}}t}} \right) \quad (63)$$

mit

$$D_{\text{eff}} = \frac{g_{\text{Tri}}D_{\text{Tri}}}{6(g_{\text{KG}} + g_{\text{Tri}})}. \quad (64)$$

#### Das Modell von Klinger et al.

Ein weiteres Modell zur Tripelliniendiffusion stammt von Klinger et al. [KLP97].

Die abgeleitete Differentialgleichung hat eine ähnliche Form wie im Modell von Wang et al. [WYN05]:

$$\frac{\partial c_{\text{Tri}}}{\partial t} = D_{\text{Tri}}\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{3\delta D_{\text{KG}}}{s} \left( \frac{\partial c_{\text{KG}}}{\partial y} \right)_{y=\sqrt{s}}. \quad (65)$$

### 4.3 Tripelliniendiffusion

Hier ist  $s$  die Querschnittfläche der Tripellinie ( $s \sim \delta^2$ ). Die Konzentrationsänderung entlang der Korngrenzen wird beschrieben durch

$$\frac{\partial c_{\text{KG}}}{\partial t} = D_{\text{KG}} \left( \frac{\partial^2 c_{\text{KG}}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_{\text{KG}}}{\partial z^2} \right) - \frac{2D_{\text{V}}}{\delta} \left( \frac{\partial c_{\text{V}}}{\partial x} \right)_{x=\delta/2}. \quad (66)$$

Für die Konzentrationsänderung innerhalb des Kornvolumens gilt die folgende Beziehung

$$\frac{\partial c_{\text{V}}}{\partial t} = D_{\text{V}} \left( \frac{\partial^2 c_{\text{V}}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_{\text{V}}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_{\text{V}}}{\partial z^2} \right) \quad (67)$$

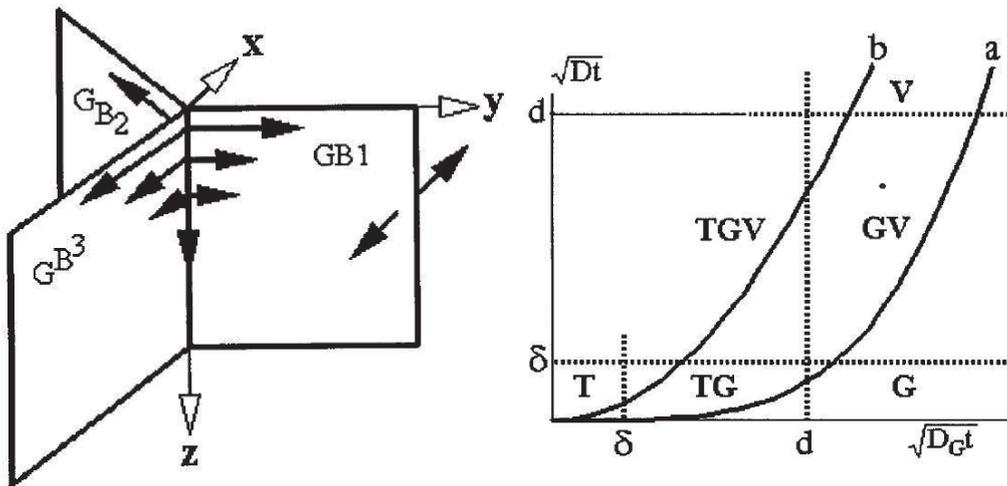


Abbildung 21: Modell zur Tripelliniendiffusion von Klinger et al. [KLP97]. Links: Orientierung der Achsen. Rechts: Diffusionsstadien in Abhängigkeit von der mittleren Diffusionslänge im Kornvolumen ( $\sqrt{Dt}$ ) und entlang der Korngrenzen ( $\sqrt{D_G t}$ ).

Klinger et al. [KLP97] lösten die Differentialgleichungen nur für das von ihnen eingeführte 'TGV'-Regime, siehe Abb. 21. Hier ist die Diffusion innerhalb des Volumens größer als die Korngrenzenbreite, aber kleiner als die Korngröße ( $\delta < \sqrt{D_{\text{V}} t} < d$ ). Die Diffusionslänge innerhalb der Korngrenzen sollte die gleichen Bedingungen erfüllen ( $\delta < \sqrt{D_{\text{KG}} t} < d$ ). Für diesen Fall

### 4.3 Tripelliniendiffusion

---

lässt sich der Tripelliniendiffusionskoeffizient aus gemessenen Konzentrations-Weg-Profilen bestimmen. Dazu trägt man den natürlichen Logarithmus der Konzentration gegen die Eindringtiefe  $z^{1,07}$  auf und ermittelt die Steigung des linearen Profilanteils. Kennt man den Korngrenzdiffusionskoeffizienten bei der jeweiligen Temperatur, so lässt sich das Tripelprodukt der Tripelliniendiffusion bestimmen [KLP97]:

$$s_{\text{Tri}} A_{\text{Tri}} D_{\text{Tri}} = 1,13 (s_{\text{Tri}} \delta D_{\text{KG}})^{1/2} \left( \frac{D_{\text{V}}}{t} \right)^{1/4} \left( -\frac{d \ln \bar{c}_{\text{Tri}}}{dz^{1,07}} \right)^{-1,87}. \quad (68)$$

Hierbei ist  $A_{\text{Tri}}$  die Querschnittsfläche der Tripellinie,  $s_{\text{Tri}}$  der Segregationsfaktor der Tripellinie und  $D_{\text{Tri}}$  der Tripelliniendiffusionskoeffizient.

---

## 5 Experimentelle Methoden

Nach der Einführung in die unterschiedlichen Kurzschlussdiffusionswege und die Theorie der Diffusion werden im folgenden Kapitel die Messmethoden vorgestellt. Diese Verfahren dienen zur Herstellung der Proben, Erfassung der Mikrostruktur, zum Messen kinetischer Prozesse und zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten.

### 5.1 Methoden zur starken plastischen Deformation

In den vergangenen Jahrzehnten sind viele verschiedene Verfahren entwickelt worden, mit denen man metallische Proben stark plastisch verformen kann. Eine gute Übersicht ist in [EV13] zu finden.

#### 5.1.1 Equal channel angular pressing (ECAP)

Eine Methode zur Herstellung von ultrafeinkörnigen Materialien ist das Equal Channel Angular Pressing (ECAP), welches von Segal in den 70er Jahren entwickelt wurde [Seg77][SRDK81]. Dabei wird eine Probe unter hohem Druck durch einen abgewinkelten Kanal ( $\phi$  typischerweise  $90^\circ$  oder  $120^\circ$ ), welcher einen konstanten Querschnitt besitzt, gepresst. Die Wahl des inneren Kanalwinkels  $\psi$  zwischen  $90$  und  $120^\circ$  hat sich in durch experimentelle Erfahrung ergeben. Für kleinere Winkel sind hohe Drücke erforderlich um die Probe ohne Rissbildung zu verformen [VL06]. Bei Winkel größer als  $120^\circ$  wird die Probe nicht mehr ausreichend verformt um eine feinkristalline Mikrostruktur zu erhalten [VL06]. Unter Vernachlässigung der Reibung zwischen Probenoberfläche und der Kanalwand wird die Probe durch eine einfache Scherung deformiert [Seg95].

Theoretische und experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass auch die Form des Kanals für eine homogene Verformung von entscheidender Bedeutung ist [BGRP00][PS01]. Eine abgerundete Ecke  $\phi > 0^\circ$  führt zu einer

## 5.1 Methoden zur starken plastischen Deformation

---

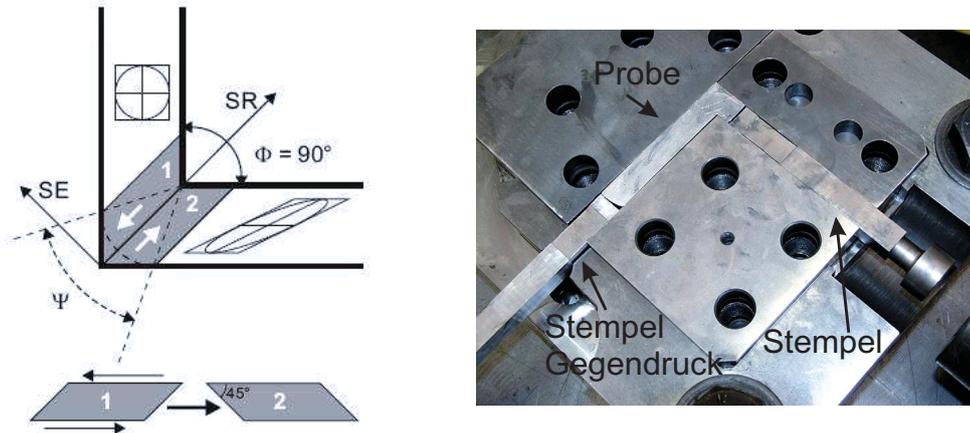


Abbildung 22: Links: Schematische Darstellung des ECAP-Prozesses [Rib]. Gezeigt ist der idealisierte Fall bei dem der äußere Kanalwinkel  $\psi = 0^\circ$  und der innere Kanalwinkel  $\phi = 90^\circ$  betragen. Die Verformung wird durch eine einfache Scherung beschrieben. Die Scherrichtung wird durch  $SR$  und die Normale der Scherebene durch  $SE$  beschrieben. Die Scherung des eingezeichneten quadratischen Flächenelements wird durch die von Segal [Seg95] gefundene Winkelbeziehung beschrieben. Rechts: Foto der ECAP-Anlage in Melbourne, Australien. Markiert sind die Probe und die Stempel für Druck und Gegendruck.

deutlich inhomogeneren Verformung als eine ideal scharfe Ecke ( $\psi = 0^\circ$ ) [BGRP00][PS01]. Durch die Verwendung von Gegendruck kann die Homogenität der Deformation noch weiter verbessert werden [BGRP00]. Da sich aufgrund des konstanten Kanalquerschnitts theoretisch der Probenquerschnitt nicht ändern sollte, kann der Vorgang wiederholt durchgeführt werden, um einen höheren Verformungsgrad zu erzielen. Eigene Erfahrungen während eines Forschungsaufenthalts in Australien haben gezeigt, dass die der Querschnitt der Proben nach jedem ECAP Durchlauf zunächst wieder reduziert werden muss, um weitergehend verformt zu werden. Der Probequer-

## 5.1 Methoden zur starken plastischen Deformation

---

schnitt vergrößert sich also während des ECAP-Prozess. Dies hängt mit der elastischen Rückfederung des Materials zusammen. Iwahashi et al. schlugen daher vor, die Seitenlängen im vorderen Teil des quadratischen Kanals, Bereich bevor das Material geschert wird, 3 % größer zu machen als im Bereich nach der Scherung [IHNL98]. Zwischen den einzelnen Durchläufen besteht dabei die Möglichkeit die Proben zu drehen. Dies führt zu den folgenden Deformationsrouten [VL06][IHNL98]:

- Route A: Die Probe wird zwischen den Durchläufen nicht gedreht.
- Route B<sub>a</sub>: Die Probe wird alternierend um 90° im und gegen den Uhrzeigersinn gedreht.
- Route B<sub>c</sub>: Die Probe wird in gleichbleibender Richtung um 90° gedreht.
- Route C: Die Probe wird um 180° gedreht.

Die eingebrachte Verformung kann durch die folgende Formel berechnet werden [IWH<sup>+</sup>96]:

$$\epsilon_N = \frac{N}{\sqrt{3}} \left[ 2 \cot \left( \frac{\phi}{2} + \frac{\psi}{2} \right) + \psi \csc \left( \frac{\phi}{2} + \frac{\psi}{2} \right) \right]. \quad (69)$$

Hierbei steht  $N$  für die Anzahl der Durchläufe und die Winkel  $\phi$  und  $\psi$  für den inneren bzw. äußeren Kanalwinkel (siehe Abb. 69). Beträgt der äußere Kanalwinkel ( $\psi$ ) = 0° so vereinfacht sich Gl. 69 [IWH<sup>+</sup>96]:

$$\epsilon_N = \frac{2N}{\sqrt{3}} \cot \frac{\phi}{2}. \quad (70)$$

Der oben beschriebene Prozess kann auch bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden. Dies ist insbesondere für die in dieser Arbeit verwendeten Titanproben von großer Bedeutung. Untersuchungen von Semiatin et al. [SSG<sup>+</sup>99] haben ergeben, dass Titan unter einem Winkel von 90° bei Raumtemperatur nicht verformbar ist. Es entstehen Risse in der Probe [SSG<sup>+</sup>99].

## 5.1 Methoden zur starken plastischen Deformation

---

Zhao et al. [ZFYL08] ist es unter Verwendung eines  $120^\circ$ -Winkels und eines sehr geringen Vorschubs ( $\approx 0,5$  mm/s) erstmals gelungen,  $\alpha$ -Ti bei Raumtemperatur zu verformen [ZFYL08].

Zum Abschluss soll noch kurz die experimentelle Umsetzung erläutert werden. Abb. 22 zeigt den experimentellen Aufbau im Labor in Melbourne, Australien. Der Kanal besteht aus drei passgenauen Teilen, welche wie ein Puzzle zusammengesetzt werden. Die Auftragung des Schmiermittels erfolgt in zwei Schritten. Zunächst werden der Kanal, die Probe und der Stempel mit einer Graphit-Lösung eingesprüht. Anschließend werden die genannten Teile noch mit einer dünnen Schicht aus Molybdändisulfit überzogen. Diese Kombination soll die Reibung zwischen der Probe und der Kanalwand verringern. In der Software, welche den Vorschub des Stempels steuert, können nur 2 Parameter eingestellt werden. Der Erste ist die Position, bis zu der sich der Stempel bewegen soll. Der zweite Parameter ist die Vorschubgeschwindigkeit des Stempels. Die von der Maschine aufgewendete Kraft wird dann mithilfe des Programmes aufgezeichnet.

Die in dieser Arbeit verwendeten Reinmetalle  $\alpha$ -Ti und Ag sowie die NiTi-Legierung wurden allesamt mit dem ECAP-Verfahren verformt. Die Verformung der Titanproben wurde in der Gruppe von Prof. Estrin (Australien) durchgeführt. Unter Verwendung der Route  $B_C$  wurden die Proben bei  $300^\circ\text{C}$  4 mal durch den Kanal gepresst. Die Verformungsgeschwindigkeit betrug dabei ungefähr 2 mm/s.

Die Silberproben wurden in der Gruppe von Prof. Toth in Metz, Frankreich, hergestellt. Im Gegensatz zum Titan wurde eine andere Verformungsrouten ausgewählt, Route A. Die Deformation erfolgte bei Raumtemperatur und die Verformungsgeschwindigkeit betrug ebenfalls 2 mm/s.

Die NiTi-Legierung stammte aus Ufa, Russland. Mitarbeiter von Prof. Valiev verformten das Probenmaterial bei  $400^\circ\text{C}$  8 mal (Route  $B_C$ ).

### 5.1.2 Equal channel angular pressing conform (ECAP-C)

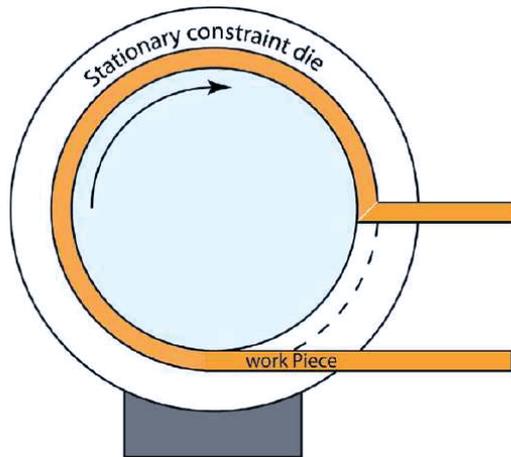


Abbildung 23: Darstellung des ECAP-Conform Verfahren [RVTL04].

ECAP-C (Abb. 23) ist eine Erweiterung des im letzten Abschnitt vorgestellten ECAP Verfahren und wurde von Raab et al. entwickelt [RVTL04]. Es ermöglicht die Herstellung von SPD-Proben in größerem Maßstab und könnte somit in Zukunft in der Industrie eingesetzt werden. Abb. 23 zeigt eine schematische Darstellung des Prozesses. Die stangenförmige Probe wird durch Reibung mit einem rotierenden Rad eingezogen und wird genau wie beim ECAP-Verfahren durch Scherung verformt. Bei diesen Verfahren können auch die bereits beim ECAP-Verfahren eingeführten Routen verwendet werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Ti-Proben wurden bei 400°C unter Verwendung der  $B_C$ -Route 8 mal verformt. Anschließend erfolgte eine Reduzierung des Durchmessers von 9 auf 8 mm mittels Drahtziehen bei Raumtemperatur.

## 5.2 Analyse der Mikrostruktur

### 5.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie

#### Messmethode

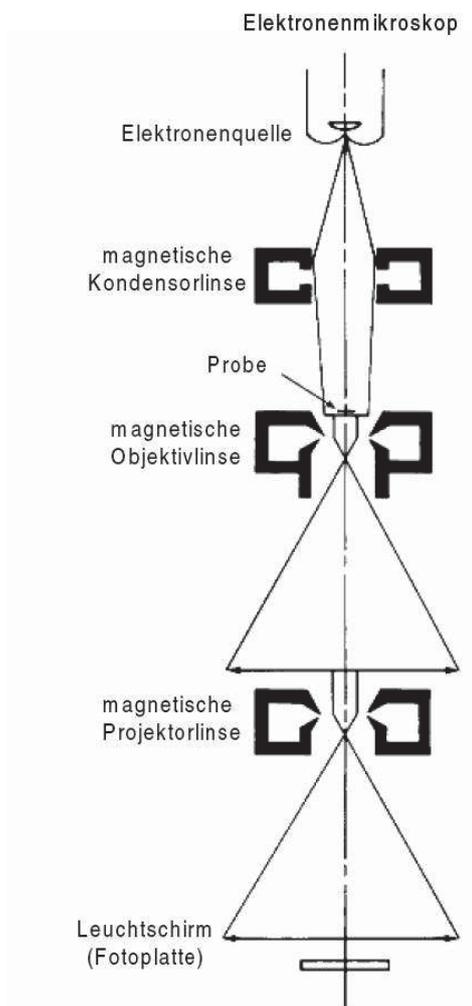


Abbildung 24: Darstellung eines Transmissionselektronenmikroskop [Got07].

Die Transmissionselektronenmikroskopie ermöglicht die direkte Abbildung

von Objekten mithilfe beschleunigter Elektronen, welche gezielt auf das Probenmaterial fokussiert werden. Die Verwendung eines Elektronenstrahl ist erforderlich, da aufgrund der Abbeschen Auflösungsgrenze Objekte mit einem Abstand kleiner als

$$d = 0,61 \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \quad (71)$$

nicht mehr voneinander getrennt werden können. Dabei steht  $\lambda$  für die Wellenlänge des verwendeten Lichtes,  $n$  für die Brechzahl zwischen Objektiv und Medium und  $\alpha$  für den halben Öffnungswinkel des Objektives. Eine Möglichkeit diese Auflösungsgrenze nun herunter zu setzen ist die Wellenlänge der zur Abbildung benutzten Strahlung zu reduzieren.

Die Kathode des verwendeten Zeiss Libra Transmissionselektronenmikroskops emittiert die Elektronen durch Feldemission. Die austretenden Elektronen werden durch den der Kathode gegenüberliegenden Wehneltzylinder, der auf negativem Potential liegt, zur optischen Achse gelenkt. Durch das von der Anode erzeugte elektrische Feld werden die Elektronen beschleunigt. Mithilfe der deBroglie-Beziehung lässt sich die Wellenlänge der beschleunigten Elektronen berechnen.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU_A(1 + \frac{eU_A}{2m_0c^2})}} \quad (72)$$

Hierbei ist  $h$  das Planksche Wirkungsquantum,  $m_0$  die Ruhemasse der Elektronen,  $U_A$  die Beschleunigungsspannung an der Anode und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Für eine Beschleunigungsspannung von 200 kV beträgt die Wellenlänge der Elektronen 2,51 pm. Durch magnetische Linsen können die Elektronen auf das Probenmaterial fokussiert werden. Das transmittierte Licht wird mit einer CCD-Kamera aufgenommen.

### **Hell- und Dunkelfeldaufnahmen**

Mit der Objektivaperturbende kann der Anteil des transmittierten Elektronenstrahl eingestellt werden, der auf den fluoreszierenden Schirm fallen soll.

So ist es möglich den ungestreuten oder gestreuten Anteil für die Abbildung zu verwenden. Bei einer sogenannten Hellfeldaufnahme wird der ungestreute Anteil des Strahl verwendet und daher erscheinen in dem Bild alle Bereiche hell, wo der Strahl nur wenig gestreut wird.

Bei der Dunkelfeldaufnahme werden die stärker gestreuten Elektronen für die Abbildung verwendet. Daher erscheinen in einer Dunkelfeldaufnahme alle Bereiche hell, die die Elektronen stark streuen und im Hellfeld eher dunkel erscheinen.

### **Probenpräparation**

Um eine möglichst gute Bildqualität zu erreichen, müssen die Proben sorgfältig präpariert werden. Die Ausgangsproben haben einen Durchmesser von 3 mm und sind mehrere 100  $\mu\text{m}$  dick. Damit die Proben vom Elektronenstrahl durchdrungen werden konnten, wurden die Dicke der Proben durch beidseitiges mechanisches Schleifen auf ca. 50  $\mu\text{m}$  reduziert. Dabei ist unabhängig vom Material zu beachten, dass der letzte Schleifschritt auf einem feinen Schleifpapier durchgeführt wird, um eine möglichst gute Oberflächenqualität zu erhalten. Die weitere Präparation erfolgte mit zwei verschiedenen Verfahren.

### **Dimpeln und Endpräparation mit der PIPS (Precision Ion Polishing System)**

Beim Dimpeln handelt es sich um einen weiteren mechanischen Polierschritt, welcher mit dem Dimple Grinder 656 von Gatan durchgeführt wurde. Dazu wird die Probe auf einem sich drehenden Probenhalter befestigt. Durch langsames Absenken eines Kupferrades wird eine Vertiefung erzeugt. Als Poliermittel diente eine Mischung aus 3  $\mu\text{m}$  Poliersuspension und Lubricant Grün. Die Feinpolitur des Dimpelkraters erfolgte mit OPS. Für die Feinpolitur wird statt des Kupferrades ein Filzrad verwendet. Dieser Vorgang wurde beidseitig durchgeführt. Die Dicke in der Mitte der Probe konnte so auf ca. 10  $\mu\text{m}$  reduziert werden.

## 5.2 Analyse der Mikrostruktur

---

Nach dem Dimpeln waren die Probe jedoch noch nicht elektronentransparent. Die weitere Präparation erfolgte mit dem Precision Ion Polishing System (PIPS Model 691) von Gatan. Dabei wird die Probe unter einem verstellbaren Winkel von beiden Seiten mit Argonionen beschossen. Die Beschleunigungsspannung der Argonionen kann zwischen 1 und 6 keV variiert werden. Während des Vorgangs dreht sich die Probe um die eigene Achse. Anhand des Kamerabildes kann festgestellt werden, ob sich bereits ein Loch in der Probe befindet. Für die  $\alpha$ -Ti Proben wurde ein Winkel von  $6,6^\circ$  und eine Beschleunigungsspannung von zunächst 3,5 keV verwendet. Um zu starke Strahlenschäden zu vermeiden wurde die Beschleunigungsspannung kurz vor dem Ende des Vorgangs auf 2,5 keV verringert.

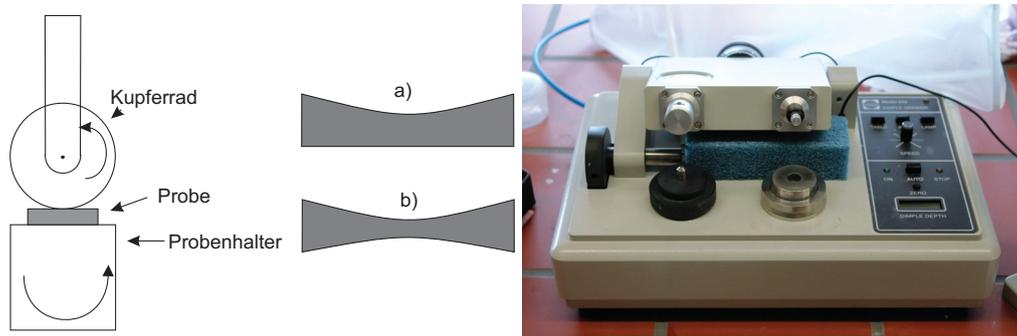


Abbildung 25: Links: schematische Darstellung des Dimpelprozesses. Das Kupferrad schenkt sich langsam und erzeugt auf diese Weise eine Mulde. Der Probenhalter dreht sich während des Vorgangs um die eigene Achse. a) Probe nach einseitigem Dimpeln, b) Probe nach beidseitigem Dimpeln. Rechts: Foto des Dimpel Grinders 656 von Gatan.

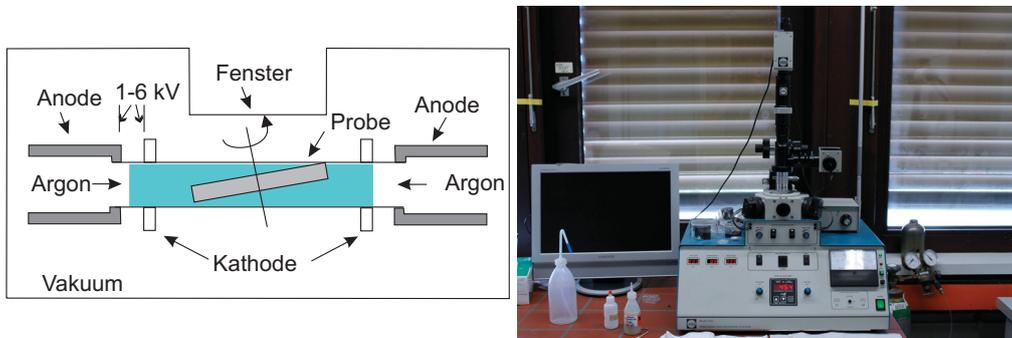


Abbildung 26: Links: Schematische Darstellung des Ionendünnens. Die Probe befindet sich im Vakuum und wird unter einem Winkel von beiden Seiten mit Argonionen variable einstellbarer Energie beschossen. Rechts: Foto des Precision Ion Polishing System (PIPS) Model 691 von Gatan.

### Elektropolitur mit dem Tenopol 5

Das Elektrolieren wurde mit dem handelsüblichen Tenopol 5 von der Firma Struers durchgeführt. Abb. 26 zeigt das Gerät. Der Probenhalter besteht aus zwei Teflonteilen. Auf einem der beiden Teile ist eine Platinelektrode für den elektrischen Kontakt aufgebracht. Die Probe wird durch Schließen der beiden Teflonteile festgehalten und anschließend in die vorgefertigte Halterung am Gerät eingesetzt. Der entsprechende Elektrolyt umfließt den Halter und hat an den Öffnungen des Probenhalters Kontakt mit der Probe, wodurch die Probe langsam gedünnt wird. Wichtige Parameter sind unter anderem die Temperatur des Elektrolyten, die Polierspannung und die Fließgeschwindigkeit des Elektrolyten. Ein Infrarot System, welches Infrarotlicht durch die Düse auf die Probe emittiert überwacht den Dünnvorgang. Sobald ein Loch in der Probe entstanden ist, fällt das Licht der Infrarotquelle auf eine gegenüberliegende Fotozelle und der Dünnvorgang wird beendet.

## 5.2 Analyse der Mikrostruktur

---



Abbildung 27: Elektropolieren. Links: Der Probenhalter aus Teflon mit der Platinelektrode. Rechts: Foto des Tenopol 5.

### 5.2.2 Electron backscatter diffraction (EBSD)

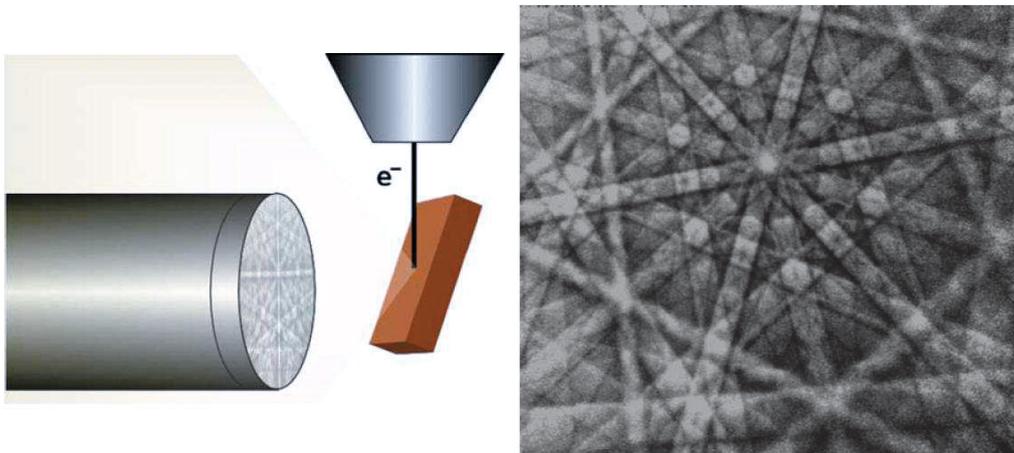


Abbildung 28: Darstellung des Electron backscatter diffraction Verfahrens. Links: Schematische Darstellung des Messverfahrens. Der Elektronenstrahl trifft unter einem Winkel von  $20^\circ$  auf die polierte Probenoberfläche. Durch konstruktive Interferenz entstehen auf dem Phosphorschirm die Kikuchi-Linien [Spr00]. Rechts: Kikuchi-Linien einer Cadmium-Probe [Spr00]

Mit dem electron backscatter diffraction Verfahren, kurz EBSD, lässt sich die Mikrostruktur umfassend untersuchen. Beispielsweise können individu-

elle Kornorientierungen, lokale Textur oder Punkt-zu-Punkt Orientierungen bestimmt werden. Prinzipiell ist die EBSD-Methode ähnlich zur Röntgenstreuung.

Eine gut polierte Probe wird unter einem Winkel von  $20^\circ$  (Probe und Detektor sind  $70^\circ$  gegeneinander verkippt) mit einem fokussierten Elektronenstrahl (Energie zwischen 15 und 20 keV) beschossen. Da die Elektronen die Probe nicht durchdringen können, werden sie diffus in-elastisch in alle Raumrichtungen gestreut. Zu jeder Netzebenencharakteristik gibt es genug Elektronen, die die Bragg-Bedingung

$$2d_{hkl} \sin \Theta = n\lambda \quad (73)$$

erfüllen. Es bilden sich zwei sogenannte Kossel-Kegel aus, deren Kegellachse parallel zur Netzebenennormalen orientiert ist. Der Öffnungswinkel der Kosselkegel beträgt  $2\Theta$ . Die Kikuchi-Linien, benannt nach den Entdeckern Kikuchi und Nishikawa, die erstmals 1928 dieses Phänomen beschrieben, ergeben sich aus den Hyperbelschnitten der beiden Kegele und erscheinen als gerade Linien auf dem Phosphorschirm (siehe Abb.28). Anhand der Form der Kikuchi-Linien kann mit der zugehörigen Software die Kristallorientierung bestimmt werden. Da zur Entstehung der Kikuchi-Linien nur Elektronen beitragen, die einen geringen Energieverlust durch die Streuung an der Probe erfahren haben, ist diese Methode sehr oberflächensensitiv. Die aus tieferliegenden Probenregionen rückgestreuten Elektronen liefern das Untergrundsignal, welches vor Beginn der Messung abgezogen wird.

Der Detektor besteht aus einem Phosphorschirm und einem CCD-Chip. Treffen die rückgestreuten Elektronen auf den Phosphorschirm, wandelt dieser sie in Licht um, welches von der CCD-Kamera aufgezeichnet wird. Für die in dieser Arbeit gezeigten Bilder wurde das NovaSem 230 von FEI verwendet. Bei dem automatisierten Prozess rastert der Elektronenstrahl die Probe mit einer ausgewählten Schrittweite ab und nimmt an jeder Stelle die Kikuchi-Linien auf und kann so die entsprechende kristallographische Orientierung zuordnen.

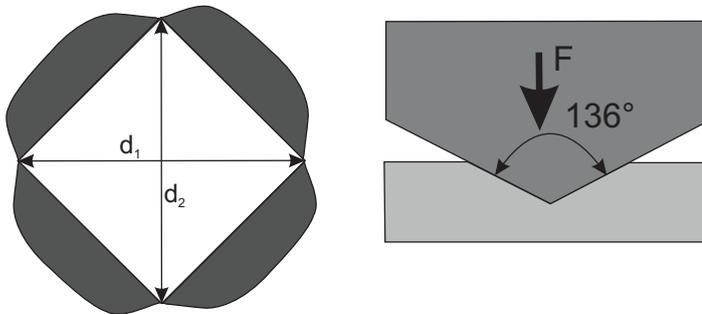


Abbildung 29: Schematische Darstellung der Härteprüfung nach Vickers. Links: Vickers-Indent mit Diagonalen  $d_1$  und  $d_2$ . Rechts: Die Diamantpyramide mit einem Öffnungswinkel von  $136^\circ$  dringt in das Probenmaterial ein.

### 5.3 Härtemessungen

Das Messen der mechanischen Härte beruht auf dem Eindringen eines Prüfkörpers, unter einer bestimmten Prüfkraft in das Probenmaterial. Es gibt unterschiedliche Verfahren zum Messen der mechanischen Härte (Brinell-, Rockwell- oder Vickers-Härte), welche sich lediglich durch die unterschiedliche Form der Prüfkörper unterscheiden.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Härteprüfung nach Vickers wird eine Diamantpyramide mit einem Öffnungswinkel von  $136^\circ$  als Prüfkörper verwendet (Abb. 29). Die Prüfkraft wird normalerweise zwischen 10 und 15 s auf das Material ausgeübt. Der Abstand zwischen den einzelnen Eindrücken sollte dreimal so groß sein wie der Mittelwert der Flächendiagonalen, damit sich die Spannungsfelder der einzelnen Eindrücke nicht beeinflussen.

Die Vickers-Härte ist der Quotient aus der Prüfkraft und der Eindrucksfläche. Die Eindrucksfläche lässt sich wie folgt bestimmen:

$$A = \frac{d^2}{2 \sin(136^\circ/2)} \approx \frac{d^2}{1,8544} \quad (74)$$

## 5.4 Röntgendiffraktometrie

---

Dabei ist  $d$  der Mittelwert der beiden Diagonal des Eindrucks (Abb. 29).

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (75)$$

Damit ergibt sich für die Vickers-Härte:

$$HV = 0,102 \cdot \frac{F}{A} = 0,1891 \frac{F}{d^2}. \quad (76)$$

Um die Werte der Vickers-Härte in die Spannungseinheit MPa umzurechnen teilt man die erhaltenen Messwerte durch 0,102.

Bei den später für  $\alpha$ -Ti gezeigten Vickers-Härtemessungen wurde jeweils über 20 Eindrücke gemittelt. Die Haltezeit betrug 20 s bei einer Last von 1 kg.

## 5.4 Röntgendiffraktometrie

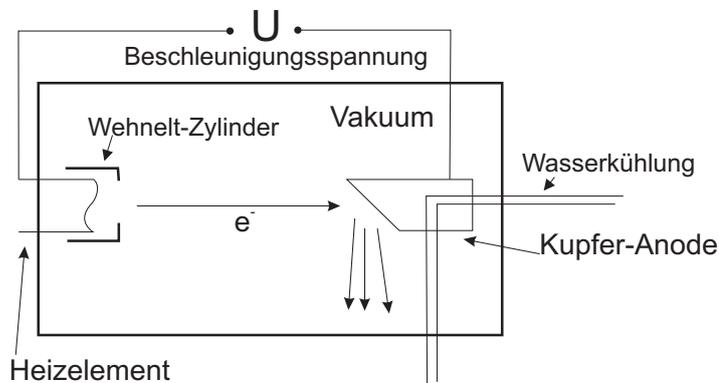


Abbildung 30: Schematische Darstellung einer Röntgenröhre.

Die Röntgendiffraktometrie beruht auf der Reflexion von Röntgenstrahlung. Erzeugt wird die Röntgenstrahlung in einer Röntgenröhre (s. Abb. 30). Die Elektronen treten durch Erhitzen des Drahtes aus. Der Strom der thermischen Elektronen kann durch die Richardson-Formel berechnet werden. Die Elektronen werden anschließend in einem elektrischen Feld beschleunigt und

## 5.4 Röntgendiffraktometrie

---

treffen auf die Anode. Dort werden die Elektronen entweder abgebremst, und erzeugen den kontinuierlichen Anteil des Röntgenspektrums, die sogenannte Bremsstrahlung, oder die Elektronen schlagen Elektronen des Anodenmaterials aus ihren Schalen. Diese freien Plätze in den Schalen werden durch Elektronen aus höher liegenden Schalen wieder aufgefüllt. Die Energiedifferenz zwischen den an diesem Vorgang beteiligten Energieniveaus wird in Form eines Röntgenquants abgegeben und ist charakteristisch für das Probenmaterial, daher nennt man diese Art der Röntgenstrahlung charakteristische Röntgenstrahlung. In dem verwendeten Röntgendiffraktometer 5000 von Siemens wird eine Kupferanode verwendet. Die Röntgenstrahlung trifft abschließend noch auf einen Monochromator und wird dann auf die Probe ausgerichtet.

Trifft die Röntgenstrahlung nun auf eine kristalline Probe, so wird die Strahlung an den Netzebenen des jeweiligen Materials reflektiert. Beträgt der Wegunterschied  $d$ , der an den verschiedenen Netzebenen reflektierten Strahlen, ein Vielfaches der Wellenlänge der Röntgenstrahlung, so kommt es zu konstruktiver Interferenz. Dies wird durch die Bragg-Gleichung beschrieben:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta. \quad (77)$$

Die Indexierung der Röntgenspektren ist für unterschiedliche Gitterstrukturen verschieden. Im Folgenden wird kurz erläutert, wie die Indexierung für die in dieser Arbeit verwendeten Materialien durchgeführt wurde.

Für hexagonale Materialien lassen sich die den Röntgenreflexen zugeordneten Netzebenenabstände mit

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{a_0}{c_0}\right)^2 l^2}} \quad (78)$$

bestimmen. Aufgrund der hexagonalen Symmetrie der Basisebene kann man die Basisvektoren der Gitterstruktur auf drei verschiedene Arten auswählen.

## 5.4 Röntgendiffraktometrie

---

Daher verwendet man für die Analyse von Röntgendiffraktogrammen von Materialien mit hexagonaler Gitterstruktur zusätzlich zu den drei Millerschen Indizes (hkl) einen vierten Index, i. Durch die Nebenbedingung

$$h + k + i = 0 \quad (79)$$

erhält man eine eindeutige Wahl der Basisvektoren. Mithilfe der Bragg-Gleichung

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta \quad (80)$$

konnten den Röntgenpeaks die entsprechenden Miller-Indizes zugeordnet werden. Silber ist ein Metall mit kubisch flächenzentrierter Gitterstruktur. Es ist zu beachten, dass nicht für jede Kombination der (hkl) ein Röntgenreflex im Röntgendiffraktogramm zu sehen ist. Mathematisch wird dies durch den Strukturfaktor beschrieben:

$$S(hkl) = \sum_j f_j \exp(-2\pi i(u_j h + v_j k + w_j l)). \quad (81)$$

Ein kfz-Gitter lässt sich durch vier ineinandergeschobene einfach kubische Gitter mit den Basisvektoren  $(0\ 0\ 0)$ ,  $(1/2, 1/2, 0)$ ,  $(1/2, 0, 1/2)$  und  $(0, 1/2, 1/2)$  beschreiben. Setzt man dies nun in die Formel für den Strukturfaktor ein, so erhält man:

$$S(hkl) = f(1 + \exp(-i\pi(h+k)) + \exp(-i\pi(h+l)) + \exp(-i\pi(k+l))). \quad (82)$$

Sind alle (hkl) gerade oder ungerade so erhält man für den Strukturfaktor  $4f$ , d. h. maximale Intensität. Für gemischte (hkl) ist  $S=0$ , d.h. Röntgenreflexe mit gemischten (hkl) sind im Röntgendiffraktogramm nicht vorhanden.

Bei NiTi handelt es sich um eine Legierung, deren Hochtemperaturphase eine B2-Struktur aufweist. Diese Struktur besteht aus zwei ineinandergeschobenen einfach kubischen Gittern. Ein Gitter ist mit Ti-Atomen und das andere Gitter ist mit Ni-Atomen besetzt. Die Einheitszelle hat eine kubisch raumzentrierte Struktur, bei der die Ecken mit einer Atomsorte und die Mitte mit der anderen Atomsorte besetzt sind.

## 5.5 Differential Scanning Calorimeter (DSC)

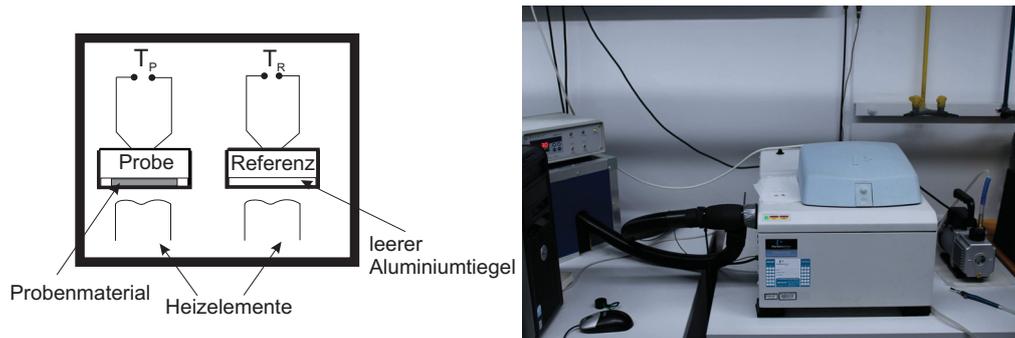


Abbildung 31: Links: Schematische Darstellung des DSC. Rechts: Foto des Diamond DSC von Perkin Elmer.

Mit einem Differential Scanning Calorimeter lassen sich thermische Prozesse innerhalb eines Materials untersuchen, welche Energie freisetzen oder benötigen. Im Falle von feinkristallinem Material lassen sich verschiedene Prozesse erwarten:

- Das Ausheilen von Gitterdefekten wie z. B. Leerstellen, Leerstellencluster oder Versetzungen.
- Aufgrund des relativ niedrigen Schmelzpunktes von Silber ( $T_S = 1234$  K) ist auch mit Rekristallisation und Kornwachstum zu rechnen.

Abb. zeigt den prinzipiellen Aufbau eines leistungskompensierten DSC von der Firma Perkin Elmer. Es gibt zwei voneinander getrennte Heizkammern aus Platin, eine für die zu untersuchende Probe und eine zweite Heizkammer für eine Referenz-Probe. Als Referenz wird ein leerer Aluminiumtiegel verwendet. Das Gerät versucht nun sowohl die Heizkammer mit der Probe, welche ebenfalls in einem Aluminiumtiegel eingekapselt ist, und die Heizkammer mit der Referenzprobe auf der gleichen Temperatur zu halten. Findet nun auf der Probenseite eine endotherme oder exotherme Reaktion statt,

## 5.6 Radiotracer-Methode

---

so muss die Heizkammer mit der Probe mehr oder weniger geheizt werden. Die Differenz der Heizleistung zwischen beiden Heizkammern wird gegen die Temperatur aufgezeichnet. Mit dem Gerät konnten die Proben zwischen ungefähr 220 und 723 K mit verschiedenen Heizraten, 5 - 300 K/min, untersucht werden.

Führt man Messungen bei verschiedenen Heizraten durch, so lässt sich mithilfe einer Kissinger-Analyse [Kis57] die Aktivierungsenthalpie des jeweiligen Prozesses bestimmen:

$$\ln \left( \frac{\beta \cdot \text{min} \cdot K}{T_P^2} \right) = -\frac{Q}{RT_P} + \text{const.} \quad (83)$$

Dabei ist  $\beta$  die Aufheizrate,  $T_P$  die Peaktemperatur,  $R$  die Gaskonstante und  $Q$  die Aktivierungsenergie des kinetischen Prozesses.

## 5.6 Radiotracer-Methode

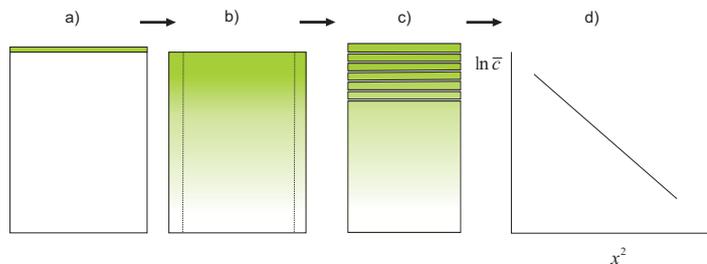


Abbildung 32: Die Radiotracer-Methode. a) Probenpolitur und Deposition des Radioisotops, b) Glühung und Reduzierung des Probendurchmessers, angedeutet durch die gestrichelten Linien, c) Schichtenteilung, d) Zählen der einzelnen Schnitte

Diffusionsmessungen, insbesondere Experimente zur Korngrenzendiffusion, erforderten eine sehr sensitive Messmethode. Bei der Radiotracer-Methode

(Abb.32) wird ein radioaktives Präparat verwendet, welches mittels LSC (Liquid Scintillation Counter, für Radioisotope mit  $\beta$ -Zerfall) oder eines Reinst-Germaniumdetektors (für Radioisotope mit  $\gamma$ -Zerfall) nachgewiesen werden kann. Die Methode lässt sich in vier Schritte unterteilen (Abb.). Zunächst wurde die Probenoberfläche mit metallografischen Standardverfahren auf spiegelähnliche Qualität poliert. Anschließend wurde die radioaktive Lösung (Tracer) mit einer Mikroliterpipette auf der polierten Probenoberfläche deponiert. Als Tracer standen  $^{110m}\text{Ag}$ ,  $^{63}\text{Ni}$ ,  $^{57}\text{Co}$  und  $^{44}\text{Ti}$  zur Verfügung. Die Zerfallsspektren sind in [SJT B] oder [ES74] zu finden. Danach wurden die Proben unter Argonatmosphäre in hochreinem (HSQ300) Quarzglas eingekapselt und in einem Widerstandsofen, mit einer Messgenauigkeit von  $\pm 1$  K, geglüht. Die weitere Probenpräparation hängt vom jeweiligen Probenmaterial und der entsprechend ausgewählten Schichtenteilungsmethode ab. Im Rahmen dieser Dissertation wurden drei verschiedene Verfahren zur Schichtenteilung verwendet. Jede Einzelne hat spezielle Anforderungen an die Probenpräparation bzw. Probeneigenschaften. Dies soll im folgenden Kapitel näher erläutert werden.

### 5.6.1 Probenpolitur

Eine gute Probenpolitur ist essenziell für zuverlässige Diffusionsmessungen und Mikrostrukturuntersuchungen, speziell für das EBSD-Verfahren. Neben den manuellen Schleif- und Poliermaschinen stand auch eine automatische Poliermaschine, Tegramin 5 von Struers, zur Verfügung, welche reproduzierbare Polierergebnisse lieferte und somit die Probenpräparation vereinfachte. Für die Ti, NiTi und Ag Proben wurden metallografische Standardverfahren verwendet. Nach dem Schleifen der Proben mit SiC-Schleifpapier (SiC 1200) erfolgte die Politur mit Diamantsuspensionen, deren Partikelgröße von Polierschritt zu Polierschritt verringert wurde (Ti:  $9\ \mu\text{m}$  Diamantsuspension

## 5.6 Radiotracer-Methode

---

danach auf 4000 SiC-Papier, NiTi: 9  $\mu\text{m}$ , 6 $\mu\text{m}$  und 3 $\mu\text{m}$  Diamantsuspension, Ag: 9  $\mu\text{m}$  und 3  $\mu\text{m}$  Diamantsuspension). Für die endgültige Politur wurde eine Lösung aus SiO<sub>2</sub>-Partikeln (OPS) verwendet. Bei der Endpolitur von Silber konnten bessere Polierergebnisse durch den Zusatz von 10 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 2 ml Ammoniak pro 400 ml OPS erzielt werden.



Abbildung 33: Automatische Poliermaschine Tegramin 25 von Struers.

### 5.6.2 Schichtenteilungsmethoden

#### 1. Präzisionsschleifmaschine

Während der Diffusionsglühung diffundiert der Tracer nicht nur von der Stirnfläche, auf der der Tracer deponiert wurde, in die Probe hinein, sondern es findet gleichzeitig Oberflächendiffusion statt. Um nun einen Einfluss von seitlicher Diffusion auf die Konzentrations-Weg-Profile zu verhindern, wurde der Probendurchmesser zwischen 0,7 und 1 mm reduziert. Abb. 35 zeigt eine schematische Darstellung der Reduziermaschine. Die Proben werden mittels

## 5.6 Radiotracer-Methode

---

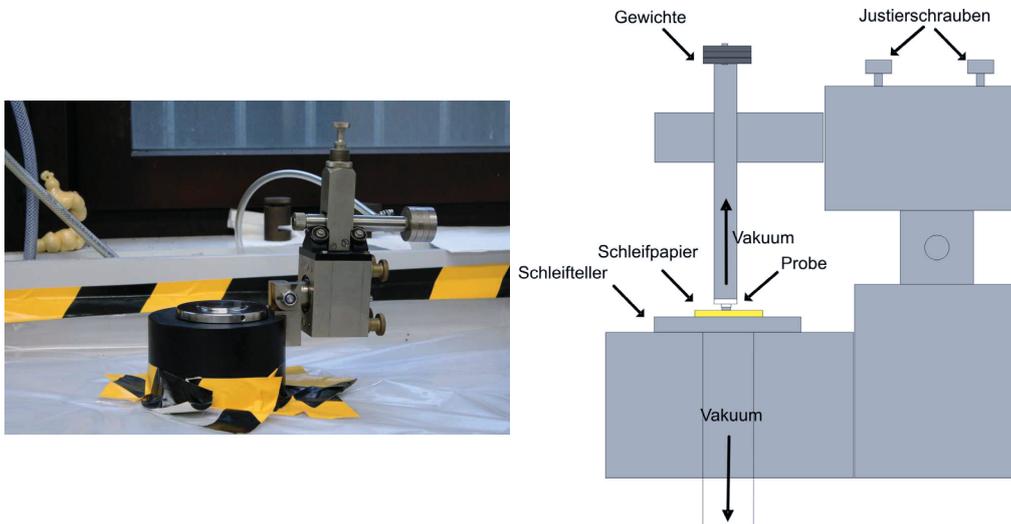


Abbildung 34: Links: Foto der Präzisionsschleifmaschine. Rechts: Schematische Darstellung der Präzisionsschleifmaschine.

Heißwachs zentriert auf einem Messinghalter aufgeklebt. Der Messinghalter, samt Probe, wird anschließend auf einer Achse befestigt. Der Durchmesser der Probe wird durch einen sich langsam nähernden Teller, auf dem ein Schleifpapier aufgebracht ist (welches dem Probematerial entsprechend ausgewählt wurde), verringert. Durch den variabel einstellbaren Vorschub des Tellers konnte die Reduziergeschwindigkeit der Proben je nach Materialeigenschaft und Schleifpapier angepasst werden.

Die Schleifmethode ist für viele verschiedene Probenmaterialien geeignet (z.B. Cu, Ni, Ti etc.). Abb. 37 zeigt eine schematische Darstellung. Die Probe wird zunächst auf einem speziellen Aluminiumhalter befestigt. Dieser wird zum Schleifen der Probe an einem Arm mittels Unterdruck, welcher durch eine Drehschieberpumpe erzeugt wird, festgehalten. Anschließend wird das Schleifpapier (Körnung je nach Material 1 bis  $30\mu\text{m}$ ) auf den Schleifteller gelegt und ebenfalls durch Unterdruck fixiert. Zu Beginn der Schichtenteilung wird die Probe mit vier Justierschrauben parallel zum Schleifpapier

ausgerichtet. Um das abgetragene Material auf dem Schleifpapier zu binden, wurden 1 bis 2 Tropfen des Schleifmittels Extender II von der Firma Struers auf das Schleifpapier aufgebracht. Der Abtrag des Materials konnte nun noch durch die regulierbare Drehgeschwindigkeit des Tellers, die Abtragsdauer und das zusätzlich am Arm angebrachte Gewicht variiert werden. Die Schichtdicke wurde durch die Differenzmethode bestimmt. Dazu wurden die Proben nach jedem Schnitt zunächst gewogen und danach wurde die Massendifferenz bestimmt. Da der Durchmesser und die Dichte des Materials bekannt waren, konnte die abgetragene Schichtdicke ermittelt werden. Für das Wiegen der Proben wurde eine Präzisionswaage der Firma SATORIUS verwendet, welche die Bestimmung der Masse mit einer Genauigkeit von  $0,1\mu\text{g}$  ermöglichte.

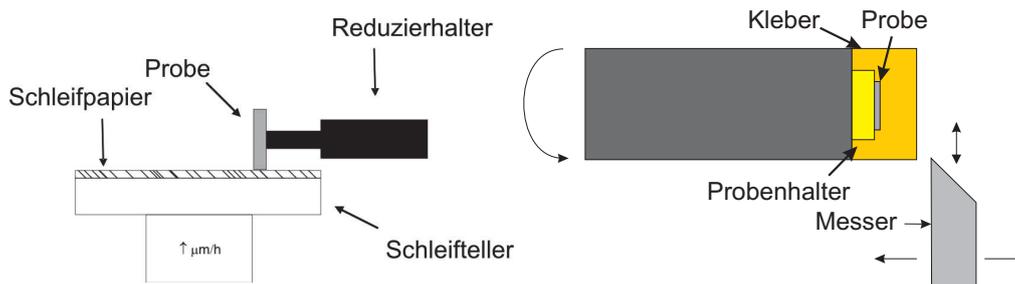


Abbildung 35: Links: Schematische Darstellung der Reduziermaschine. Der Probenteller bewegt sich mit einer variablen Geschwindigkeit von einigen zehn  $\mu\text{m}$  pro Stunde. Rechts: Schematische Darstellung der Drehbank. Das Messer kann in den eingezeichneten Richtungen bewegt werden. Die Probe dreht sich während des Vorgangs um die eigene Achse.

## 2.Mikrotom

Die Reduzierung des Probendurchmessers wurde mit einer Drehbank durchgeführt, siehe Abb. 35. Bei der Schichtenteilungsmethode mit dem Mikrotom wird die Probe mit einem sehr scharfen Messer in Schichten geschnitten. Dieses Verfahren eignet sich nur für weiche Proben wie z.B. Silber.

## 5.6 Radiotracer-Methode

---

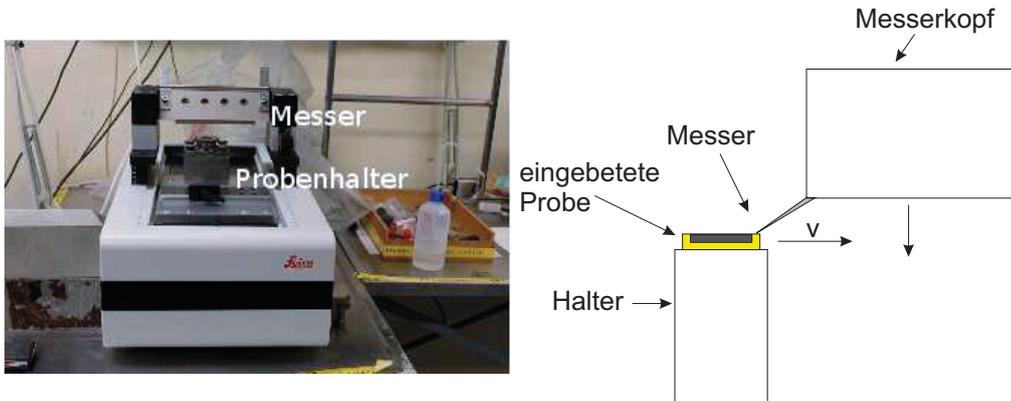


Abbildung 36: Links: Foto des Mikrotoms. Rechts: Schematische Darstellung des Schichtteilungsprozesses mit dem Mikrotom. Die eingebettete Probe bewegt sich auf einem Schichten auf das Messer zu. Nach jedem Schnitt wird der Kopf, an dem das Messer befestigt ist um die eingestellte Schichtdicke abgesenkt.

Bei der Verwendung des Mikrotoms ist jedoch zu beachten, dass die minimal abgetragene Schichtdicke ungefähr  $2 \mu\text{m}$  beträgt, d.h. die Glühzeiten und Glühtemperaturen mussten so gewählt werden, dass der Tracer ausreichend tief in das Material hinein diffundieren konnte. Zu Beginn muss die Probe, ähnlich wie bei der Schichtteilungsmethode mit der Präzisionsschleifmaschine, justiert werden. Analog zur Schleifmaschine wurden ebenfalls vier Justierschrauben verwendet, um die Probenoberfläche parallel zur Schnittkante des Messers auszurichten. Als Orientierung diente der Grad, der mit der Drehbank am Rand der Probe erzeugt wurde. Die geschnittenen Probestücke wurden mit einer Metallpinzette in die ppn-Röhrchen gepackt. Anschließend wurde sowohl die Pinzette als auch das Messer gereinigt, um keine Aktivität zu verschleppen. Nach jedem Schnitt senkt sich die Vorrichtung, an dem das Messer befestigt ist, um die eingestellte Schichtdicke. Nach Beendigung der Schichtteilung und der Zählung der einzelnen Schnitte wurden diese mit der Mikrowaage von Satorius gewogen.

### 3. Ionensputteranlage

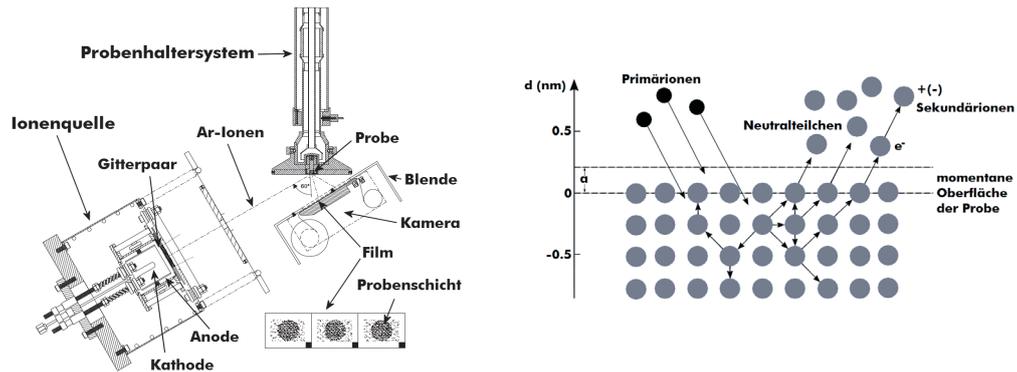


Abbildung 37: Links: Schematische Darstellung der Sputteranlage. Die Probe wird unter einem Winkel von  $60^\circ$  mit beschleunigten Argonionen beschossen. Auf dem der Probe gegenüberliegenden Film wird das herausgelöste Material aufgefangen. Nach jeder Schicht wird der Film, eine dünne Folie, mit einem Schrittmotor weiterbewegt. Rechts: Schematische Darstellung des Sputterprozesses. Die beschleunigten Primärionen treffen auf die Probenoberfläche und lösen die Atome im oberflächennahen Bereich heraus.

Bei der Ionenzerstäubungsanlage wird der Abtrag, wie der Name schon sagt, durch den Beschuss mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen erreicht, die auf eine Energie von 1000 eV beschleunigt werden (Beschleunigungsspannung zwischen Anode und Kathode beträgt 1000 V) und unter einem Winkel von  $60^\circ$  auf die Probenoberfläche treffen. Das herausgelöste Material wird auf einer transparenten sehr dünnen Folie aufgefangen, die sich mittels eines Schrittmotors weiterbewegt und somit ähnlich zu einem Negativfilm in einem Fotoapparat eine Serie von 'Bildern' erzeugt. Nach Beendigung des Sputterprozesses wird die Folie, angefangen mit dem letzten Schnitt, zerschnitten und die Folienstücke werden in die ppn-Röhrchen gefüllt. Die Dicke der Schnitte richtet sich nach der eingestellten Beschussdauer. Zur Bestimmung der Eindringtiefe

## 5.6 Radiotracer-Methode

---

wird die Probe vor und nach der Schichtenteilung mit der Mikrowaage von Satorius gewogen und die Masse des abgetragenen Materials bestimmt. Der Sputterkater, der durch die aufgesetzte Blende vorgegeben wird, wurde nach der Schichtenteilung mit einem Messmikroskop bestimmt.

---

## 6 Volumendiffusion von $^{63}\text{Ni}$ und $^{44}\text{Ti}$ in grobkristallinem NiTi

Die Klassifikation nach Harrison [Har61] wird unter anderem durch den Parameter  $\alpha$  bestimmt, der von der Volumendiffusion abhängt. Die Kenntnis des atomaren Transports innerhalb des Kornvolumens ist daher von fundamentaler Bedeutung. Die Messungen in dieser Arbeit sollten zunächst mit den von Divinski et al. [DSKH09] und Bernardini et al. [BLDB03] bestimmten Arrhenius-Beziehungen verglichen werden.

Als Probenmaterial wurden zwei verschiedene NiTi-Legierungen verwendet, eine Legierung stammte aus Frankreich (55,4 Gew. % entsprechend Ni = 50,3 at.%, Gruppe von Prof. Lexcelent) und eine zweite Legierung wurde von Prof. Valiev zur Verfügung gestellt (50,2 at-% Ni). Die Diffusionsmessungen wurden unter Verwendung der Radioisotope  $^{44}\text{Ti}$  und  $^{63}\text{Ni}$  zwischen 773 und 1368 K durchgeführt.

### 6.1 Volumendiffusion von $^{63}\text{Ni}$ in grobkristallinem NiTi

Die von Divinski et al. gefundene Arrhenius-Beziehung für die Diffusion von  $^{63}\text{Ni}$  in NiTi (50,6-at % Ni) hat die folgende Gestalt [DSKH09]:

$$D(T)_{\text{V,Ni}} = 4,2_{-2,9}^{+8,0} \cdot 10^{-9} \exp\left(-\frac{(142,8 \pm 11) \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ m}^2\text{s}^{-1}.$$

Diese ist im Rahmen der Fehler vergleichbar mit der von Bernardini et al. [BLDB03] gefundenen Temperaturabhängigkeit für die Diffusion von  $^{63}\text{Ni}$  in NiTi nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung (49,93-at % Ni):

$$D(T)_{\text{V,Ni}} = 1,8_{-0,9}^{+2,0} \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{(155 \pm 6) \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ m}^2\text{s}^{-1}.$$

## 6.1 Volumendiffusion von $^{63}\text{Ni}$ in grobkristallinem NiTi

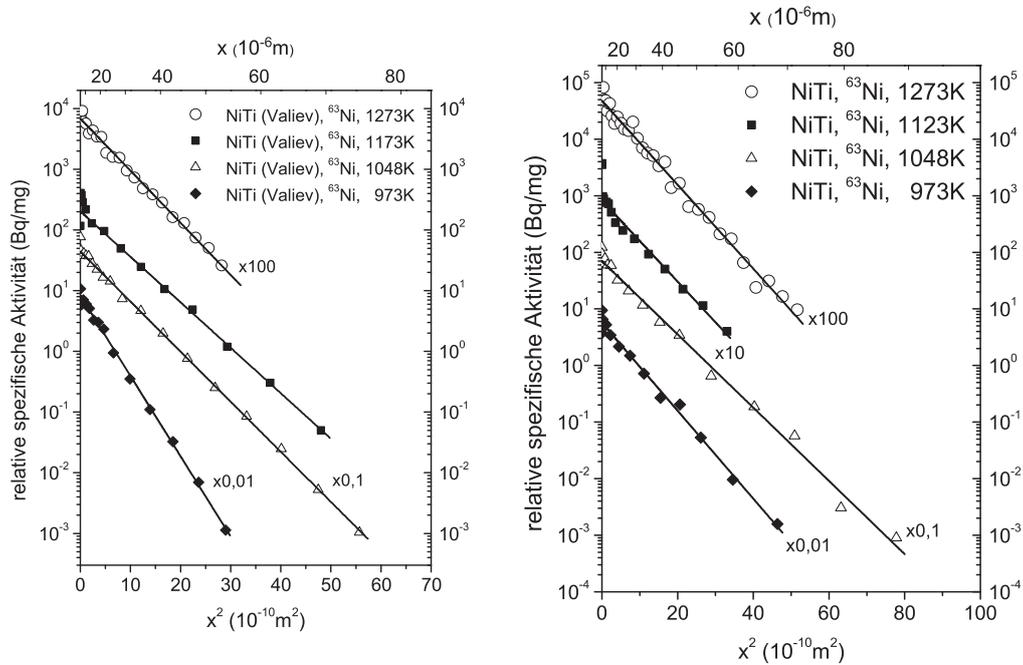


Abbildung 38: Konzentrations-Weg-Profile für  $^{63}\text{Ni}$  in grobkristallinem NiTi. Links: NiTi-Legierung aus Russland (Gruppe von Prof. Valiev, Ufa). Rechts: NiTi-Legierung aus Frankreich (Gruppe von Prof. LExcellent). Um die Profile besser miteinander vergleichen zu können, wurde die relative spezifische Aktivität ausgewählter Profile mit dem angegebenen Faktor multipliziert.

Anhand dieser beiden Veröffentlichungen konnten die Glühzeiten bei den entsprechenden Glühtemperaturen abgeschätzt werden (Tab. 1). Die gemessenen Konzentrations-Weg-Profile zeigen ein gaußsches Verhalten über mehrere Dekaden, siehe Abb. 38. Der Einfluss von Kurzschlussdiffusionspfaden scheint unwahrscheinlich, da ansonsten eine Krümmung der Diffusionsprofile bei größeren Eindringtiefen zu erwarten wäre. Trägt man die Diffusionskoeffizienten nun gegen die inverse Temperatur auf, so erhält man für die beiden NiTi-Legierungen die folgenden temperaturabhängigen Diffusionskoeffizien-

## 6.1 Volumendiffusion von $^{63}\text{Ni}$ in grobkristallinem NiTi

ten:

$$D(T)_{\text{V,Ni,Lexcellent}} = 2.34_{-0.59}^{+0.78} \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{(148,1 \pm 2.6) \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$$

$$D(T)_{\text{V,Ni,Valiev}} = 6.26_{-2.12}^{+3.2} \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{(159,7 \pm 3.7) \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ m}^2\text{s}^{-1}.$$

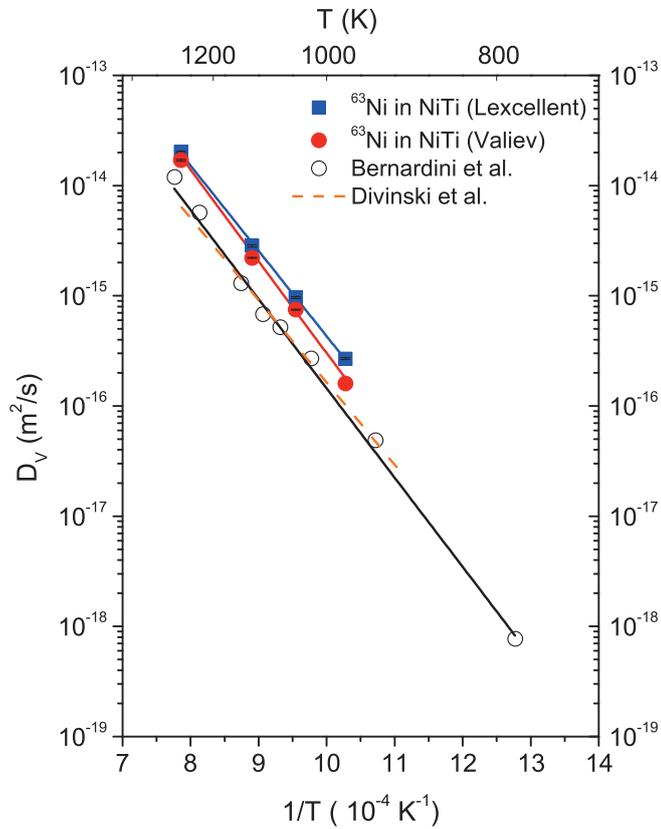


Abbildung 39: Arrhenius-Darstellungen für die Diffusion von  $^{63}\text{Ni}$  in grobkristallinen NiTi-Legierungen. Die in dieser Arbeit erhaltenen Daten werden mit den Literaturdaten von Divinski et al. [DSKH09] und Bernardini et al. [BLDB03] verglichen.

## 6.2 Diffusionsergebnisse zur Volumendiffusion von $^{44}\text{Ti}$

NiTi (Valiev)			NiTi (Lexcelent)		
T [K]	t [s]	$D_V \left[ \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$	T [K]	t [s]	$D_V \left[ \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$
973	511620	$1,60 \cdot 10^{-16}$	973	518850	$2,69 \cdot 10^{-16}$
1048	175980	$7,48 \cdot 10^{-16}$	1048	172140	$9,74 \cdot 10^{-16}$
1123	66000	$2,20 \cdot 10^{-15}$	1123	53340	$2,84 \cdot 10^{-15}$
1273	7200	$1,76 \cdot 10^{-14}$	1273	7200	$2,03 \cdot 10^{-14}$

Tabelle 1: Experimentelle Parameter der  $^{63}\text{Ni}$  Volumendiffusion in den grobkristallinen NiTi-Legierungen.

## 6.2 Diffusionsergebnisse zur Volumendiffusion von $^{44}\text{Ti}$

Die Diffusionsexperimente zur Volumendiffusion von  $^{44}\text{Ti}$  wurden für die NiTi-Legierungen zwischen 773 und 1368 K durchgeführt (773 - 1273 K: NiTi aus Russland, 873 - 1368 K: NiTi aus Frankreich). Für die Ermittlung der Konzentrations-Weg-Profile konnte für die erstgenannten Proben sowohl die Präzisions-Schleifmaschine als auch die Ionensputteranlage verwendet werden. Aufgrund des geringen Probendurchmessers wurde für die zweitgenannten Proben auf Messungen mit der Ionensputteranlage verzichtet. Die Glühzeiten (Tab. 2) wurden basierend auf der von Divinski et al. [DSKH09] gefundenen Arrhenius-Beziehung ausgewählt:

$$D(T)_{V,\text{Ti}} = 2,7_{-1,2}^{+2,0} \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{(204,7 \pm 6) \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ m}^2\text{s}^{-1}.$$

Abb. 40 zeigt die mit der Schleifmaschine gemessenen Diffusionsprofile. Zu Beginn ist immer ein Abfall der Aktivität von ein bis zwei Größenordnungen zu erkennen. Dies geschieht im oberflächennahen Bereich, innerhalb der ersten 2-3  $\mu\text{m}$ . Aus dem anschließenden linearen Verlauf wurde der Diffusionskoeffizient bestimmt:

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



## 6.2 Diffusionsergebnisse zur Volumendiffusion von $^{44}\text{Ti}$

---

breiterung zurückzuführen (Gerätefunktion). Bei 973 K ist die Schichtteilung sowohl mit der Präzision-Schleifmaschine ( $D_V = 5,17 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ ) als auch mit der Ionensputteranlage ( $D_V = 9,79 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ ) durchgeführt worden, um beide Methoden miteinander zu vergleichen. Die erhaltenen Diffusionskoeffizienten unterscheiden sich ca. um einen Faktor 2 (siehe Tab. 2). Im Rahmen von Diffusionsmessungen ist dieser Unterschied jedoch akzeptable. Trägt man die gemessenen Diffusionskoeffizienten gegen die inverse Temperatur auf, so erhält man die erwarteten linearen Arrhenius-Beziehungen:

$$D(T)_{\text{V,Ti,Valiev}} = 1,03_{-0,63}^{+1,63} \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{(170,3 \pm 7,9) \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$$

$$D(T)_{\text{V,Ti,Lexcellent}} = 4,37_{-2,37}^{+5,19} \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{(155,2 \pm 7,3) \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ m}^2\text{s}^{-1}.$$

NiTi (Valiev)			NiTi (LExcellent)		
T [K]	t [s]	$D_V \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right]$	T [K]	t [s]	$D_V \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right]$
773	252420	$2,97 \cdot 10^{-19}$	873	450000	$2,41 \cdot 10^{-17}$
973	605640	$5,17 \cdot 10^{-17}$	1100	518400	$1,36 \cdot 10^{-15}$
973	7200	$9,79 \cdot 10^{-17}$	1200	156180	$8,39 \cdot 10^{-15}$
1073	259200	$5,85 \cdot 10^{-16}$	1273	57600	$2,87 \cdot 10^{-14}$
1123	82800	$1,89 \cdot 10^{-15}$	1368	12600	$4,35 \cdot 10^{-14}$
1273	57600	$7,36 \cdot 10^{-15}$	-	-	-

Tabelle 2: Experimentelle Parameter der  $^{44}\text{Ti}$  Volumendiffusion in den grobkristallinen NiTi-Legierungen.

### 6.3 Diskussion der Volumendiffusion

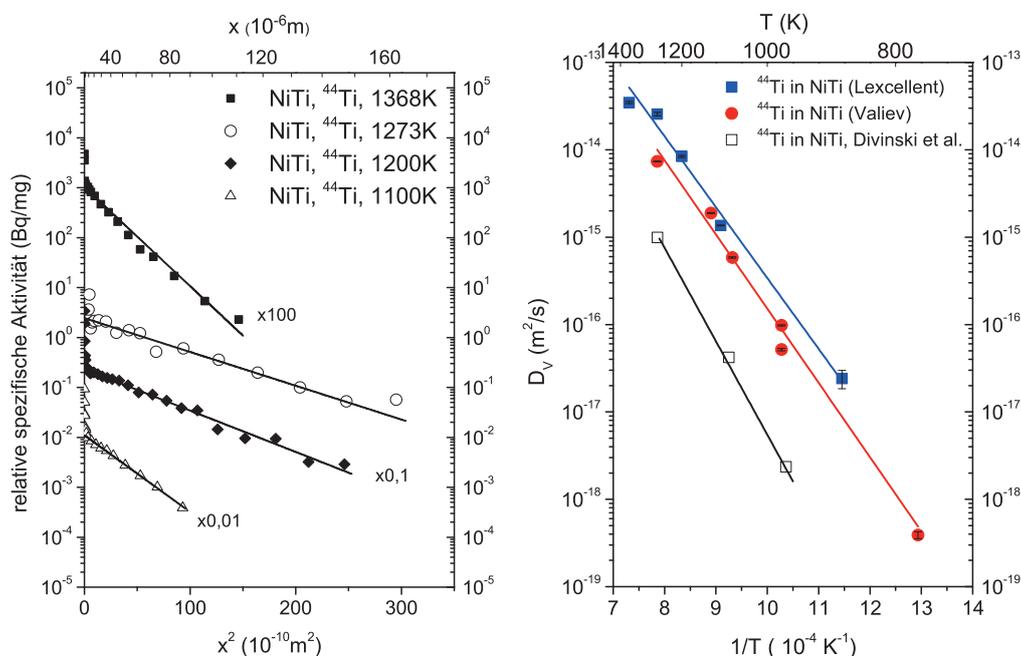


Abbildung 41: Links:  $^{44}\text{Ti}$ -Volumendiffusion in grobkristallinem NiTi, Her- kunft der Proben: Gruppe von Prof. Lexcelent, Frankreich. Um die Profile besser miteinander vergleichen zu können, wurde die relative spezifische Akti- vität ausgewählter Profile mit dem angegebenen Faktor multipliziert. Rechts: Arrhenius-Darstellungen der Volumendiffusion von  $^{44}\text{Ti}$  in den verwendeten NiTi-Legierungen verglichen mit der von Divinski et al. [DSKH09] gemesse- nen Arrhenius-Beziehung.

### 6.3 Diskussion der Volumendiffusion

#### Diskussion der $^{63}\text{Ni}$ -Volumendiffusion

Die Arrhenius-Darstellungen, der in dieser Arbeit untersuchten NiTi-Proben, sind im Rahmen der Messgenauigkeit vergleichbar. Sowohl die NiTi-Legierung aus Russland (50,2 at.% Ni) als auch die NiTi-Legierung aus Frankreich sind Ni-reich (50,3 at-% Ni). Nach Kao und Chang [KC93] sollte die Diffusivität,

in B2-Legierungen mit Anti-Struktur-Unordnung, mit größerem Abstand von der stöchiometrischen Zusammensetzung zunehmen. Des Weiteren sollte die Aktivierungsenthalpie abnehmen und der präexponentielle Faktor sollte kleiner werden. Der Trend wird für die Diffusivität ( $D_{\text{Ni,Excellent}} > D_{\text{Ni,Valiev}}$ ), die Aktivierungsenthalpien ( $Q_{\text{Ni,Excellent}} (148,1 \text{ kJ}) < Q_{\text{Ni,Valiev}} (159,2 \text{ kJ/mol})$ ) und den präexponentiellen Faktor erfüllt ( $D_{0,\text{Ni,Excellent}} < D_{0,\text{Ni,Valiev}}$ ).

Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen die Aktivierungsenthalpien der beiden verwendeten NiTi-Legierungen mit den Literaturdaten von Bernardini et al. [BLDB03] und Divinski et al. [DSKH09] überein. Die Diffusionskoeffizienten sind im gesamten Temperaturbereich systematisch einen Faktor 3 höher als die von Bernardini et al. [BLDB03] und Divinski et al. [DSKH09](39) bestimmten Diffusionskoeffizienten.

#### **Diskussion der $^{44}\text{Ti}$ -Volumendiffusion**

Eine analoge Betrachtung der Volumendiffusionsdaten von  $^{44}\text{Ti}$  in den NiTi-Legierungen zeigt, dass auch für diese Messungen die von Kao und Chang [KC93] herausgearbeiteten Tendenzen auftreten.

Ein Vergleich mit den von Divinski et al. [DSKH09] veröffentlichten Daten zeigt jedoch einen signifikanten Unterschied zwischen den Arrhenius-Darstellungen der Ti-Diffusion. Die Aktivierungsenthalpie für die Volumendiffusion von  $^{44}\text{Ti}$  ist nach Divinski et al. [DSKH09] ca. 40-50 kJ/mol größer als die in dieser Arbeit bestimmten Aktivierungsenthalpien für die Volumendiffusion von  $^{44}\text{Ti}$  in NiTi. Folglich unterscheiden sich auch die Diffusionskoeffizienten um ca. 1-1,5 Größenordnungen. Um diese Diskrepanz zu verstehen, wurde ein Diffusionsexperiment ( $^{44}\text{Ti}$  bei 1073 K,  $t = 302400 \text{ s}$ , die Glühzeit ist also vergleichbar mit der Glühzeit der in dieser Arbeit durchgeführten Diffusionsexperimente bei 1073 K) an Probenmaterial aus der Veröffentlichung von Divinski et al. [DSKH09] durchgeführt. Die Differenz der von Divinski et al. [DSKH09] und den in dieser Arbeit bestimmten Diffusionskoeffizienten

### 6.3 Diskussion der Volumendiffusion

---

beträgt bei 1073 K etwas mehr als eine Größenordnung. In Abb. 42 ist das ermittelte Konzentrations-Weg-Profil gezeigt. Der von Divinski et al. [DSKH09] gemessene Diffusionskoeffizient konnte auch unter Verwendung des in ihrer Veröffentlichung verwendeten Probenmaterials nicht reproduziert werden. Eine Analyse des bei 1073 K gemessenen Konzentrations-Weg-Profiles zeigt eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit der Arrhenius-Darstellung für die von Prof. Valiev zur Verfügung gestellte NiTi-Legierung ( $D_{V,Ti,Valiev}(1073\text{ K}) = 5,85 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ , Probe aus der Veröffentlichung von Divinski et al.  $D_{V,Ti}(1073\text{ K}) = 5,47 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ ).

Die einzige mögliche Ursache für den starken Unterschied der Volumendiffusionsdaten von  $^{44}\text{Ti}$  dieser Arbeit und der Veröffentlichung von Divinski et al. [DSKH09] wäre eine andere Zusammensetzung des verwendeten Probenmaterials. Für die damalige Studie standen neben den Proben mit einem Anteil von 50,6-at% (eine davon wurde für das eben erwähnte Diffusionsexperiment verwendet) auch Proben mit einem Anteil von 52-at% Ni zur Verfügung. Eine mögliche Ursache wäre also ein Vertauschen der Proben.

Welcher Diffusionsmechanismus dominiert nun in NiTi? Für das Verständnis von Diffusion in B2-Legierungen sind verschiedene Faktoren wichtig:

- Welche Punktdefekte treten bevorzugt in der Legierung auf (Anti-Struktur-Defekte, Leerstellen oder Tripel-Defekte)?
- Aktivierungsenthalpie
- Verhältnis der Diffusionskoeffizienten der Legierungselemente
- Die Diffusion in B2-Legierungen hängt stark von der Zusammensetzung der Legierung ab. Dies konnte für Diffusionsmessungen in AuZn [GL83] in Abhängigkeit von der Zusammensetzung gezeigt werden.
- Die Bestimmung des Aktivierungsvolumens und des Isotopeneffekts erlauben Rückschlüsse auf den Diffusionsmechanismus

- Simulation als Ergänzung zu den experimentellen Ergebnissen

Die oben genannten Punkte werden zunächst einzeln diskutiert, bevor am Ende ein Fazit gezogen wird.

### Punktdefekte in NiTi

Araki et al. [AMCS00], Donner et al. [DWHS91] und Würschum et al. [WBGK<sup>+</sup>97] untersuchten Ni-reiche NiTi Legierungen mittels Positronannihilationsspektroskopie. Zunächst glühten Araki et al. [AMCS00] eine Probe bei 1273 K und schreckten sie anschließend in Eiswasser ab, um die Defekte einzufrieren. Die anschließende Messung zeigte, dass leicht Ni-reiche Legierungen (Ni<sub>51</sub>Ti<sub>49</sub>) keine hohe Leerstellenkonzentration aufweisen, da sich die gemessene Positronenlebensdauer nicht wesentlich von den von Donner et al. [DWHS91] und Würschum et al. [WBGK<sup>+</sup>97] bestimmten Werten für den 'free-state' unterscheidet. Des Weiteren schlussfolgerten sie, dass Abweichungen von der Stöchiometrie in Ni-reichen NiTi-Legierungen durch Anti-Struktur-Atome ausgeglichen werden [AMCS00].

Neumann und Chang [NC76][Neu80] entwickelten ein Modell zur Berechnung von substitutionellen Defekten (Anti-Struktur-Atomen) und Tripeldefekten in B2-Legierungen. Neumann [Neu80] unterteilte die B2-Legierungen entsprechend ihrer Bildungsenthalpie in zwei Klassen. Legierungen mit einer Bildungsenthalpie  $-\Delta H_f$  größer als 30 kJ/mol bilden nach dem Modell in der Regel mehr Anti-Struktur-Defekte [Neu80]:

$$(N_A^\beta/N)_{\text{Anit}} = 0,5 \exp\left(\frac{2\Delta H_f}{RT}\right) \quad (84)$$

$$(N_A^\beta/N)_{\text{Tripel}} = 0,315 \exp\left(\frac{2((2/3)\Delta H_f - (1/3)\Delta H_{\text{Leer}})}{RT}\right). \quad (85)$$

$\Delta H_f$  und  $\Delta H_{\text{Leer}}$  sind die Bildungsenthalpien der Legierung und die Bildungsenthalpie der Leerstellen auf dem Untergitter der B-Atome.

### 6.3 Diskussion der Volumendiffusion

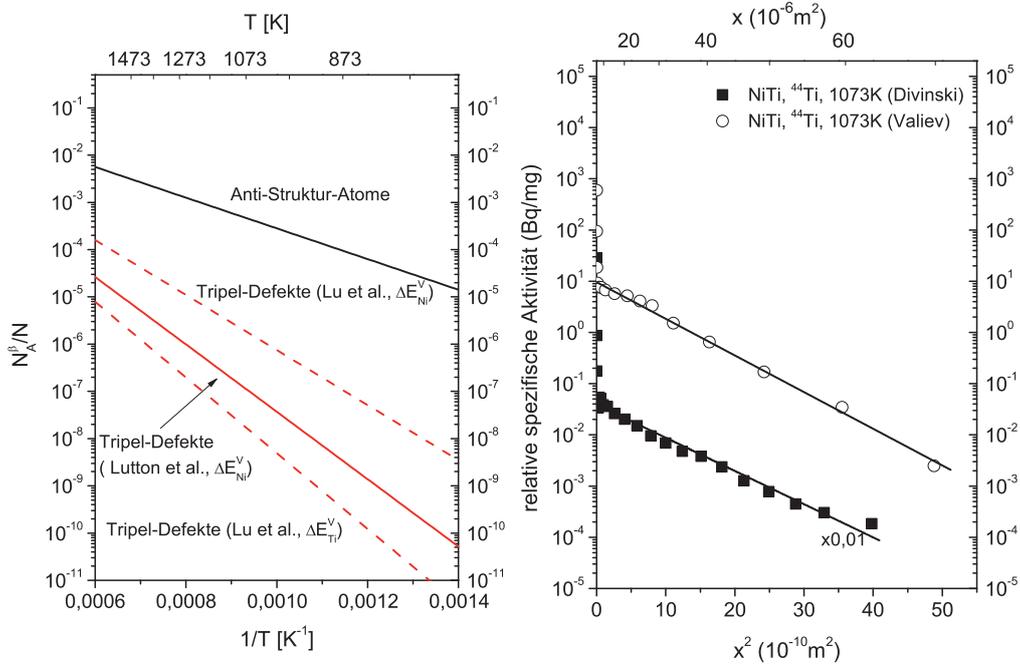


Abbildung 42: Links: Konzentration der Anti-Struktur-Atome und Tripel-Defekte in NiTi in Abhängigkeit von der Temperatur nach dem Modell von Neumann und Chang [NC76][Neu80]. Die für die Berechnungen benötigten Parameter sind dem Text zu entnehmen. Rechts: Vergleich der Konzentrations-Weg-Profile zur Diffusion von <sup>44</sup>Ti bei 1073 K in unterschiedlicher NiTi-Legierungen.

Beträgt die Bildungsenthalpie  $-\Delta H_f$  weniger als  $-30 \text{ kJ/mol}$  entstehen bevorzugt Tripel-Defekte [Neu80].

Eine Studie von Moser et al. [MGRD06], ergab einen Wert von  $-31,1 \text{ kJ/mol}$  für die Bildungsenthalpie von NiTi. Die Leerstellenbildungsenthalpie wurde bisher nicht experimentell bestimmt. Lutton [Lut91][LSL91] berechnete einen Wert von  $1,48 \text{ eV} = 142,6 \text{ kJ/mol}$  für die Leerstellenbildungsenthalpie in NiTi mit stöchiometrischer Zusammensetzung. Weitere theoretische Werte für die Leerstellenbildungsenthalpie wurden von Lu et al. [LHW<sup>+</sup>07] bei 323

K für die stöchiometrische Zusammensetzung bestimmt. Eine Leerstelle auf dem Ti-Untergitter hat eine Bildungsenthalpie von 1,74 eV (167,7 kJ/mol) und eine Leerstelle auf dem Ni-Untergitter hat eine Bildungsenthalpie von 1,09 eV (105,1 kJ/mol) [LHW<sup>+</sup>07].

Mit diesen Werten können nun die Defektkonzentrationen nach dem Modell von Chang und Neumann [NC76][Neu80] in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden (siehe Abb.42). Nach dem Modell werden signifikant mehr Anti-Struktur-Atome als Tripel-Defekte erzeugt.

First-principle Rechnungen von Lu et al. [LHW<sup>+</sup>07] unterstützen die Rechnungen nach dem Modell von Neumann. In ihrer Studie berechneten sie die Punktdefektkonzentrationen bei 923 K in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Für die Ni-reiche Zusammensetzung dominieren die Ni-Anti-Struktur-Atome auf dem Ti-Untergitter [LHW<sup>+</sup>07]. In Ti-reichen NiTi-Legierungen sind die Ti-Anti-Struktur-Atome auf dem Ni-Untergitter [LHW<sup>+</sup>07] der dominierende Defekt. Allerdings bilden sich in Ti-reichen NiTi-Legierungen Ti<sub>2</sub>Ni Ausscheidungen, welche dazu führen, dass die in der Matrix eine nahezu stöchiometrische Zusammensetzung vorliegt [LHW<sup>+</sup>07]. Des Weiteren geht aus ihrer Arbeit hervor, dass wesentlich weniger Leerstellen als Anti-Struktur-Atome in NiTi nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung gebildet werden [LHW<sup>+</sup>07]. Dies führt zu dem Schluss, dass der Tripel-Defekt-Mechanismus als Diffusionsmechanismus unwahrscheinlich ist.

#### **Aktivierungsenthalpie für die Diffusion von <sup>63</sup>Ni und <sup>44</sup>Ti in Ni-Ti**

Tab. 3 zeigt die Verhältnisse aus der Aktivierungsenthalpie des diffundierenden Elements und der Schmelztemperatur der Legierung für verschiedenen B2-Legierungen. Der Vergleich macht deutlich, dass die Verhältnisse aus Aktivierungsenthalpie und Schmelzpunkt für die Diffusion von <sup>63</sup>Ni und <sup>44</sup>Ti in NiTi gering sind. Nur NiGa zeigt im stöchiometrischen Fall einen ähnlichen

### 6.3 Diskussion der Volumendiffusion

Legierung	Zusammen- setzung	Isotop	Q [kJ/mol]	T <sub>m</sub> [K]	Q/RT <sub>m</sub>	Typ	Ref
AuCd	Au 50,0 at-%	<sup>198</sup> Au	116,7	902	15,6	AS	[HMN61]
AuCd	Au 50,0 at-%	<sup>115</sup> Cd	117,2	902	15,6	AS	[HMN61]
AuZn	Zn 50,0 at-%	<sup>195</sup> Au	138,5	1031	16,2	AS*	[GL83]
AuZn	Zn 50,0 at-%	<sup>65</sup> Zn	148,1	1031	17,3	AS*	[GL83]
CoGa	Co 50,0 at-%	<sup>60</sup> Co	244,9	1483	19,9	TD	[SvGB80]
CoGa	Co 50,0 at-%	<sup>72</sup> Ga	300,8	1483	24,4	TD	[SvGB80]
NiGa	Ni 50,01 at-%	<sup>63</sup> Ni	172,5	1493	14,0	TD	[DR76]
NiGa	Ni 50,01 at-%	<sup>67</sup> Ga	146,5	1493	11,8	TD	[DR76]
NiAl	Ni 50,0 at-%	<sup>63</sup> Ni	288,2**	1911	18,1	TD	[FDSH01]
NiTi	Ni 50,3 at-%	<sup>63</sup> Ni	148,1	1583	11,3	SeSp, AS?	d. Arb.
NiTi	Ni 50,3 at-%	<sup>44</sup> Ti	155,2	1583	11,8	SeSp, AS?	d. Arb.
NiTi	Ni 50,2 at-%	<sup>63</sup> Ni	159,7	1583	12,1	SeSp, AS?	d. Arb.
NiTi	Ni 50,2 at-%	<sup>44</sup> Ti	170,2	1583	12,9	SeSp, AS?	d. Arb.

Tabelle 3: Vergleich verschiedener B2-Legierungen: Zusammensetzung, Aktivierungsenthalpie, Schmelzpunkt, Verhältnis aus Aktivierungsenthalpie und Schmelzpunkt und der dominierende Diffusionsmechanismus. Die Abkürzungen stehen für: AS = Anti-Side-Bridge-Mechanismus, TD = Tripel-Defekts-Mechanismus, SeSp: Sechs-Sprung-Mechanismus, d. Arb.: diese Arbeit.\* Gupta vermutete in seiner Veröffentlichung, dass in AuZn bei der stöchiometrischen Zusammensetzung der Sechs-Sprung-Mechanismus auftritt. \*\* Die Aktivierungsenthalpie ist ein Mittelwert aus drei Aktivierungsenthalpien für verschiedenen NiAl-Einkristalle (3,01 eV = 290,2 kJ/mol, 2,99 eV = 288,2 kJ/mol, 2,97 eV = 286,3 kJ/mol [FDSH01]).

Wert für Q/RT<sub>m</sub>. Laut Neumann [Neu80] bilden AuCd, AuZn eher Anti-Struktur-Atome aus während in Legierungen wie CoGa oder NiGa [Neu80] nach ihrem Modell bevorzugt Tripel-Defekte auftreten.

Aus dem Verhältnis von Aktivierungsenthalpie und Schmelztemperatur lässt sich kein Rückschluss auf den Diffusionsmechanismus ziehen, da der Tripel-Defekt-Mechanismus sowohl bei relativ kleinen Werten von  $Q/RT_m$  (NiGa [DR76], siehe Tab.3) als auch bei relativ großen Werten von  $Q/RT_m$  (CoGa, [SvGB80], siehe Tab.3) auftritt.

Lutton et al. [Lut91][LSL91] berechneten die Aktivierungsenthalpie für den Sechs-Sprung-Mechanismus. Diese setzt sich zusammen aus der Bildungsenthalpie für die Leerstellen (142,6 kJ/mol im stöchiometrischen Fall) und der Migrationsenthalpie für den Sechs-Sprung-Mechanismus (122,6 kJ/mol) [Lut91][LSL91]. Es ergibt sich eine Gesamtenthalpie von 265,6 kJ/mol. Die gemessenen Aktivierungsenthalpien sind ungefähr 100 kJ/mol geringer als der von Lutton berechnete Wert und liegen im Bereich der berechneten Leerstellenbildungsenthalpie für NiTi nach Lutton. Folglich lassen sich nach den Berechnungen von Lutton [Lut91][LSL91] die in dieser Arbeit gemessenen Aktivierungsenthalpien nicht mit dem Sechs-Sprung-Mechanismus erklären.

#### Verhältnis der Diffusionskoeffizienten

Wie bereits im Theorieteil erwähnt, sollte das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten für eine exakt stoichiometrische Legierung für den Sechs-Sprung-Mechanismus zwischen  $1/2,034$  und  $2,034$  betragen [AKI89]. Für den Tripel-Defekt-Mechanismus wird ein Verhältnis von  $1/13,3 < D_A/D_B < 13,3$  [BSHE81] benötigt. Eine Untersuchung der in dieser Arbeit ermittelten Diffusionskoeffizienten liefert:

$$\frac{D_{\text{Ni,Valiev}}}{D_{\text{Ti,Valiev}}} = 1,34 \cdot \exp\left(\frac{10,59 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$$

$$\frac{D_{\text{Ni,Lexcellent}}}{D_{\text{Ti,Lexcellent}}} = 0,54 \cdot \exp\left(\frac{7,1 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ m}^2\text{s}^{-1}.$$

Abb. 43 zeigt das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Ähnlichkeit der Diffusionskoeffizienten spricht für einen

gekoppelten Diffusionsmechanismus. Im betrachteten Temperaturintervall ist für die NiTi-Legierung aus Frankreich die Bedingungen für den Sechs-Sprung-Mechanismus erfüllt. Bei der NiTi-Legierung aus Russland wird die Bedingung unterhalb von 1073 K verletzt. Das bedeutet natürlich, dass auch die Bedingungen für den Tripel-Defekt Mechanismus erfüllt sind, da für diesen Diffusionsmechanismus der Unterschied zwischen den beiden Diffusionskoeffizienten größer sein darf. Dennoch spricht das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten eher für den Sechs-Sprung-Mechanismus.

#### **Aktivierungsvolumen und Isotopeneffekt**

Erdelyi et al. [EEB00] untersuchten die Druckabhängigkeit der Ni-Volumendiffusion in NiTi (49,93 %-Ni) und fanden für das Aktivierungsvolumen einen Wert von  $(0,01 \pm 0,13)\Omega$ . Aufgrund dieser Tatsache äußerten sie die Vermutung, dass das kleinere Ni-Atom nicht über Leerstellen (also auch nicht mittels Sechs-Sprung-Mechanismus) diffundiert, sondern sich über Zwischengitterplätze bewegt [EEB00]. Theoretischen Berechnungen zur Folge können die Ni-Atome durchaus interstitielle Plätze besetzen [LSL91] (Ni-Ni dumbell, orientiert in der  $\langle 111 \rangle$  Richtung zentriert auf einem Ti-Platz). Die Migrationsenthalpie für interstitiell diffundierende Ni-Atome in NiTi ist jedoch nicht berechnet worden. Erdelyi et al. [EEB00] haben jedoch nur die Druckabhängigkeit für die Diffusion von  $^{63}\text{Ni}$  bestimmt.

Basierend auf den experimentellen Ergebnissen der vorliegenden Arbeit scheint ein interstitieller Diffusionsmechanismus für die Ni-Diffusion unwahrscheinlich zu sein, da der Unterschied zwischen der Ni- und Ti-Volumendiffusion größer sein sollte. Aufgrund der unterschiedlichen Atomgrößen von Ni und Ti ist nicht davon auszugehen, dass sich das Ti ebenfalls mittels eines interstitiellen Mechanismus bewegt.

### 6.3 Diskussion der Volumendiffusion

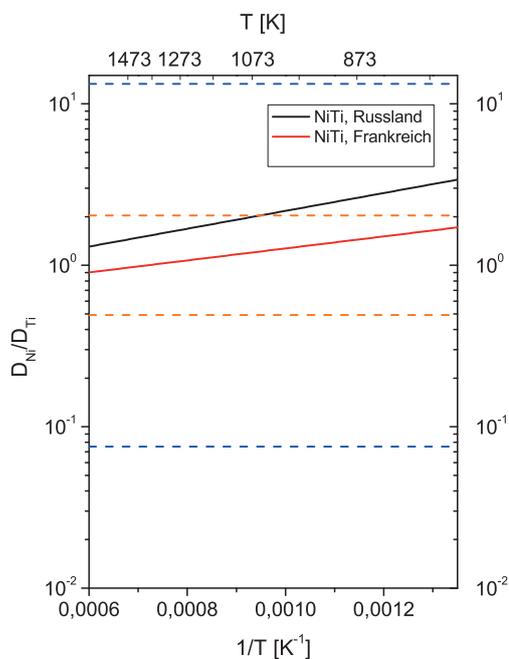


Abbildung 43: Verhältnis der Diffusionskoeffizienten für die in dieser Arbeit untersuchten NiTi-Legierungen. Die orangen gestrichelten Linien zeigen die Grenzen des Sechs-Sprung-Mechanismus. Die blauen gestrichelten Linien stehen für die Grenzen des Tripel-Defekt-Mechanismus.

Eine ähnliche Vermutung äußerten Divinski et al. [DSKH09] trotz des von ihnen gefundenen Unterschiedes der Diffusionskoeffizienten von Ti und Ni in NiTi (ca. 1-1,5 Dekaden). Divinski et al. [DSKH09] zogen für diese Vermutung einen Vergleich zwischen der Volumenselbstdiffusion (Leerstellenmechanismus) und der Ni-Fremddiffusion (Ni diffundiert über Zwischengitterplätze) in  $\alpha$ -Ti heran. Hier beträgt der Unterschied zwischen der Volumendiffusion von Ni und Ti mehrere Dekaden.

Das Diffusionsverhalten von AuZn [GL83] ist ähnlich zu dem von NiTi. Auch in dieser B2-Legierung sind die Aktivierungsenthalpien für die Diffusion der beiden Legierungselemente vergleichbar [GL83]. Für diese Legierung wurde

sowohl das Aktivierungsvolumen (49 at% Zn, 50% Zn, 51,2%) [JG83], als auch der Isotopeneffekt [HH83] (zwischen 48,4 - 51,9 at-% Zn) in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung bestimmt. Im Unterschied zu NiTi beträgt das Aktivierungsvolumen für die stöchiometrische Zusammensetzung  $0,9 V_0$  ([JG83],  $V_0$  ist das gewichtete mittlere atomare Volumen in AuZn). Ändert sich die Zusammensetzung um 1 at-%, so nimmt das Aktivierungsvolumen deutlich ab (49% Zn:  $\Delta V/V_0 = 0,36$ ; 51,2 % Zn:  $\Delta V_0 = 0,37$ ) [JG83]. Nach Gupta und Jeffery [JG83] wird die Diffusion im stöchiometrischen Fall durch einen Leerstellenmechanismus (Sechs-Sprung-Mechanismus) dominiert. Bei leichten Abweichungen von der Stöchiometrie, speziell auf der goldreichen Seite, vermuteten sie, dass Anti-Struktur-Atome zum Diffusionsprozess beitragen [JG83].

Hildgedieck und Herzig [HH83] untersuchten die Diffusion verschiedener Au und Zn Isotope in AuZn in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Aufgrund des von ihnen gefunden Isotopeneffekts äußerten sie die Vermutung, dass der Sechs-Sprung-Mechanismus in geordneten Legierungen mit CsCl-Struktur eher zu vernachlässigen sei [HH83]. Neuere Simulation von Divinski und Herzig liefern jedoch einen niedrigeren Korrelationsfaktor als ursprünglich angenommen [DH00].

Durch Simulationen berechneten Mishin und Farkas [MF98] das Aktivierungsvolumen für verschiedene Diffusionsmechanismen in NiAl. Sie fanden heraus, dass das Aktivierungsvolumen für den Sechs-Sprung-Mechanismus ungefähr den 3-fachen atomaren Volumen entspricht (Ni  $V/V_0 = 3,14$ , Al  $V/V_0 = 2,90$  [MF98],  $V_0$  ist das atomare Volumen). Für den von Kao und Chang eingeführten Anti-Side-Bridge Mechanismus hingegen bestimmten Mishin und Farkas ein niedriges Aktivierungsvolumen von nur  $V/V_0 = 0,44$  [MF98].

Sollte sich dies auf NiTi übertragen lassen, würde dies bedeuten, dass  $^{63}\text{Ni}$  in NiTi nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung nicht über den Sechs-

Sprung-Mechanismus diffundiert, sondern eher über den Anti-Side-Bridge-Mechanismus. Dieser erklärt jedoch nicht die Ähnlichkeit der Diffusionskoeffizienten im gemessenen Temperaturintervall, da bei diesem Diffusionsmechanismus die Bewegung der beiden Legierungselemente unabhängig voneinander stattfindet.

#### **Zusammenfassung des Abschnitts:**

- Aus den ähnlichen Aktivierungsenthalpien und Diffusionskoeffizienten kann gefolgert werden, dass die Diffusion von  $^{44}\text{Ti}$  und  $^{63}\text{Ni}$  in NiTi-Legierungen gekoppelt sein sollte. Mögliche Diffusionsmechanismen sind der Sechs-Sprung-Mechanismus oder der Tripel-Defekt-Mechanismus.
- Betrachtet man die experimentellen (Positronenannihilationsmessungen von Araki et al.[AMCS00] und Donner et al. [DWHS91]) und theoretischen Untersuchungen (Modell von Neumann und Chang [NC76][Neu80] und First-principle-Rechnungen von Lu et al. [LHW<sup>+</sup>07] zu Punktdefekten in NiTi so ergibt sich, dass in NiTi mehr Anti-Struktur-Atome (Ni Anti-Struktur-Atome auf dem Ti-Untergitter) als Leerstellen vorhanden sind. Auch Tripeldefekte treten nach dem Modell von Neumann und Chang kaum auf [NC76][Neu80]. Der Anti-Side-Bridge-Mechanismus könnte das geringe Aktivierungsvolumen von  $^{63}\text{Ni}$  in NiTi erklären. Hierbei ist die Diffusion der beiden Legierungselemente jedoch entkoppelt, d. h. während Ni über den Anti-Side-Bridge-Mechanismus diffundiert, könnte sich das Ti über einen anderen Diffusionsmechanismus bewegen der ähnliche Diffusionskoeffizienten und eine vergleichbare Aktivierungsenthalpie liefert.

- 
- Aus den bisherigen Betrachtungen lässt sich nur sagen, dass sowohl der Sechs-Sprung-Mechanismus (aufgrund der starken Kopplung der Diffusionskoeffizienten), als auch der Anti-Side-Bridge Mechanismus (nur für die Diffusion von  $^{63}\text{Ni}$ ) mögliche Diffusionsmechanismen in den verwendeten NiTi-Legierungen sind. Es werden jedoch noch weitere experimentelle Daten (Messungen des Aktivierungsvolumens von  $^{44}\text{Ti}$  und  $^{63}\text{Ni}$ , Bestimmung des Isotopeneffekts) und Simulationen benötigt um den Diffusionsmechanismus eindeutig bestimmen zu können.

## 7 Ergebnisse zu ECAP-verformten NiTi

### 7.1 Mikrostruktur

Die Mikrostruktur der NiTi-Legierung wurde mittels TEM untersucht. Abb.44 zeigt das Gefüge nach der starken Deformation. Die Mikrostruktur ist sehr feinkristallin, die mittlere Korngröße liegt zwischen 100 und 300 nm. Innerhalb der Körner sind kaum Kontrastunterschiede zu beobachten. Dies deutet auf relativ defektfreie Körner hin. Die TEM-Bilder zeigen die für NiTi typischen Ausscheidungen  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  und  $\text{NiTi}_2$  [OR05].

Eine Untersuchung der verformten NiTi-Proben mittels Röntgendiffraktometrie zeigt, dass bei Raumtemperatur die B2-Phase vorliegt. Die Röntgenreflexe konnten unter Verwendung der Gitterkonstante der B2-Phase von 0,3015 nm [OR05] zugeordnet werden. Die leichte Verbreiterung des (110)-Peaks deutet jedoch darauf hin, dass neben der B2 Phase noch die B19'-Phase vorliegt. Dies wird durch eine Analyse des mit dem TEM aufgenommenen Beugungsbildes bestätigt. Hier lassen sich die Reflexe auch der B19' Phase zuordnen. Die B19'-Phase ist bei den verwendeten Glühtemperaturen (373 -

## 7.1 Mikrostruktur

---

673 K) nicht stabil, sondern wandelt sich in die B2-Phase um [OR05]. Daher ist kein Einfluss der B19'-Phase auf die Diffusionskoeffizienten zu erwarten.

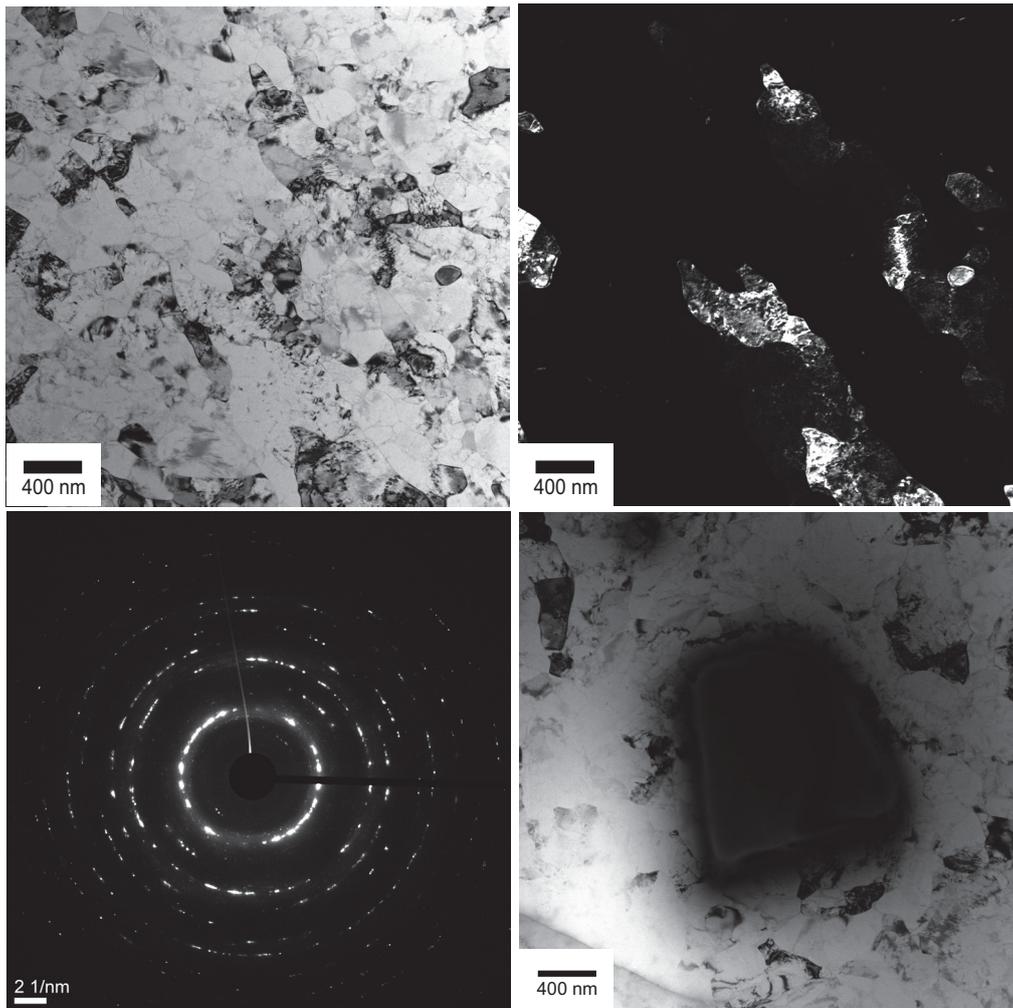


Abbildung 44: Oben links: Hellfeldaufnahme der feinkristallinen NiTi Legierung. Oben rechts: Dunkelfeldaufnahme derselben Stelle. Unten links: Beugungsbild derselben Stelle. Unten rechts: Hellfeldaufnahme einer  $\text{NiTi}_2$  Ausscheidung.

## 7.2 Korngrenzendiffusion von $^{63}\text{Ni}$ und $^{44}\text{Ti}$ in NiTi nach starker plastischer Deformation

---

Reflex	$2 \Theta_{The} [^\circ]$	$2 \Theta_{Ex} [^\circ]$
B <sub>2</sub> (110)	42,40	42,50
B <sub>2</sub> (200)	61,51	61,63
B <sub>2</sub> (211)	77,55	77,69
B <sub>2</sub> (220)	92,63	92,79
B <sub>2</sub> (310)	107,91	108,01

Tabelle 4: Vergleich theoretisch berechneter und experimentelle gefundener Röntgenreflexe. Die B2-Struktur ist kubisch mit einer Gitterkonstanten von 0,3015 nm [OR05].

## 7.2 Korngrenzendiffusion von $^{63}\text{Ni}$ und $^{44}\text{Ti}$ in NiTi nach starker plastischer Deformation

Basierend auf den Volumendiffusionsdaten wurde die Korngrenzendiffusion in grobkristallinem NiTi und feinkristallinem NiTi, hergestellt durch ECAP (50,2 at-%, 8 Pässe, Route B<sub>C</sub>, Verformungstemperatur 673 K) untersucht. Die Arbeit von Nyeki et al. [NEL<sup>+</sup>05] zur Korngrenzendiffusion von  $^{63}\text{Ni}$  in NiTi liefert eine gute Orientierung für die Wahl der Glühzeiten und Glühtemperaturen. Die Diffusionsmessungen wurden zwischen 373 K und 673 K durchgeführt. Nur die Messung bei 373 K erfüllt die Anforderungen für Harrisons C-Regime. Bei den höheren Temperaturen (673 K und 573 K) müssen die Konzentrations-Weg-Profile entsprechend der B-Kinetik ausgewertet werden. Die Messung bei 473 K fällt in den Bereich zwischen B und C-Regime. Der wahre Diffusionskoeffizient wird daher unterschätzt [SK90].

Abb. 45 zeigt die Konzentrations-Weg-Profile aufgetragen nach Harrisons B und Harrisons-C Regime. Aus den linearen Anteilen der Profile wurden die Diffusionskoeffizienten bestimmt und gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Aufgrund des zweistufigen Profils bei 673 K wurde noch keine

## 7.2 Korngrenzendiffusion von $^{63}\text{Ni}$ und $^{44}\text{Ti}$ in NiTi nach starker plastischer Deformation

$T$ [K]	$t$ [s]	$D_V$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	$\alpha$	$\beta$	$P$ [ $\text{m}^3/\text{s}$ ]	$D_{\text{KG,GK}}$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
373	2332800	$2,71 \cdot 10^{-30}$	99	-	-	$3,21 \cdot 10^{-18}$
473	1209600	$1,45 \cdot 10^{-25}$	0,6	-	-	$2,08 \cdot 10^{-17}$
573	604800	$1,73 \cdot 10^{-22}$	0,02	$7,52 \cdot 10^4$	$2,74 \cdot 10^{-25}$	$5,48 \cdot 10^{-16}$
673	259200	$2,52 \cdot 10^{-20}$	$3,09 \cdot 10^{-3}$	$7,62 \cdot 10^2$	$2,95 \cdot 10^{-24}$	$5,90 \cdot 10^{-15}$
673	259200	$2,52 \cdot 10^{-20}$	$3,09 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^5$	$4,77 \cdot 10^{-22}$	$5,44 \cdot 10^{-13}$

Tabelle 5: Experimentelle Parameter und Diffusionskoeffizienten zur Diffusion von  $^{63}\text{Ni}$  in feinkristallinem NiTi. Zur Bestimmung der Volumendiffusionskoeffizienten wurden die in dieser Arbeit gemessene Arrhenius-Beziehung für die Diffusion von  $^{63}\text{Ni}$  in der von Prof. Valiev zur Verfügung gestellten NiTi-Legierung verwendet.

Arrhenius-Beziehung bestimmt, da hierfür weitere Messungen erforderlich sind um die Diffusionspfade zuordnen zu können. Es lässt sich jedoch sagen, dass die Korngrenzendiffusion von  $^{63}\text{Ni}$  in stark plastisch verformten NiTi gegenüber dem grobkristallinen Material - die Vergleichsdaten stammen von Nyeki et al. [NEL<sup>+</sup>05] - erhöht ist.

In Abb. 46 sind die Profile zur Korngrenzendiffusion von  $^{44}\text{Ti}$  in verformten NiTi zu sehen. Bei 673 K erkennt man, verglichen mit dem Konzentrations-Weg-Profil von  $^{63}\text{Ni}$  unter den gleichen Diffusionsbedingungen, nur einen Profilanteil, welcher einen vergleichbaren Diffusionskoeffizienten liefert. Aus dem Diffusionsprofil bei 473 K, ebenfalls identische Diffusionsbedingungen wie für die Diffusion von  $^{63}\text{Ni}$  (Tab. 6), lässt sich kein Diffusionskoeffizient bestimmen, da das Diffusionsprofil nur 2-3  $\mu\text{m}$  lang ist.

Zusätzlich zu den Messungen im feinkristallinen NiTi wurden auch Messungen im grobkristallinen NiTi, welches ebenfalls von Prof. Valiev stammt und die gleiche Reinheit besitzt wie das feinkristalline Material, durchgeführt. Unter Verwendung der gleichen Parameter ( $T = 573$  K,  $t = 604800$  s) ergibt

## 7.2 Kongrenzendiffusion von $^{63}\text{Ni}$ und $^{44}\text{Ti}$ in NiTi nach starker plastischer Deformation

---

sich für die Diffusion von  $^{63}\text{Ni}$  in grobkristallinem NiTi (Konzentrations-Weg-Profil siehe Abb. 45) ein Wert für das Dreierprodukt von  $6.032 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3/\text{s}$ . Für die Diffusion von  $^{44}\text{Ti}$  in grobkristallinem NiTi konnte bei 673 K ( $t = 1814400 \text{ s}$ ) kein Diffusionskoeffizient bestimmt werden (Abb. 46, rechts).

$T$ [K]	$t$ [s]	$D_V$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	$\alpha$	$\beta$	$P$ [ $\text{m}^3/\text{s}$ ]	$D_{KG,GK}$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
473	1209600	$1,61 \cdot 10^{-26}$	1,8	-	-	-
673	259200	$6,26 \cdot 10^{-21}$	$6,21 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^3$	$1,26 \cdot 10^{-24}$	$7,64 \cdot 10^{-12}$

Tabelle 6: Experimentelle Parameter und Diffusionskoeffizienten zur Diffusion von  $^{44}\text{Ti}$  in feinkristallinem NiTi. Zur Bestimmung der Volumendiffusionskoeffizienten wurden die in dieser Arbeit gemessene Arrhenius-Beziehung für die Diffusion von  $^{44}\text{Ti}$  in der von Prof. Valiev zur Verfügung gestellten NiTi-Legierung verwendet.

## 7.2 Korngrenzendiffusion von $^{63}\text{Ni}$ und $^{44}\text{Ti}$ in NiTi nach starker plastischer Deformation

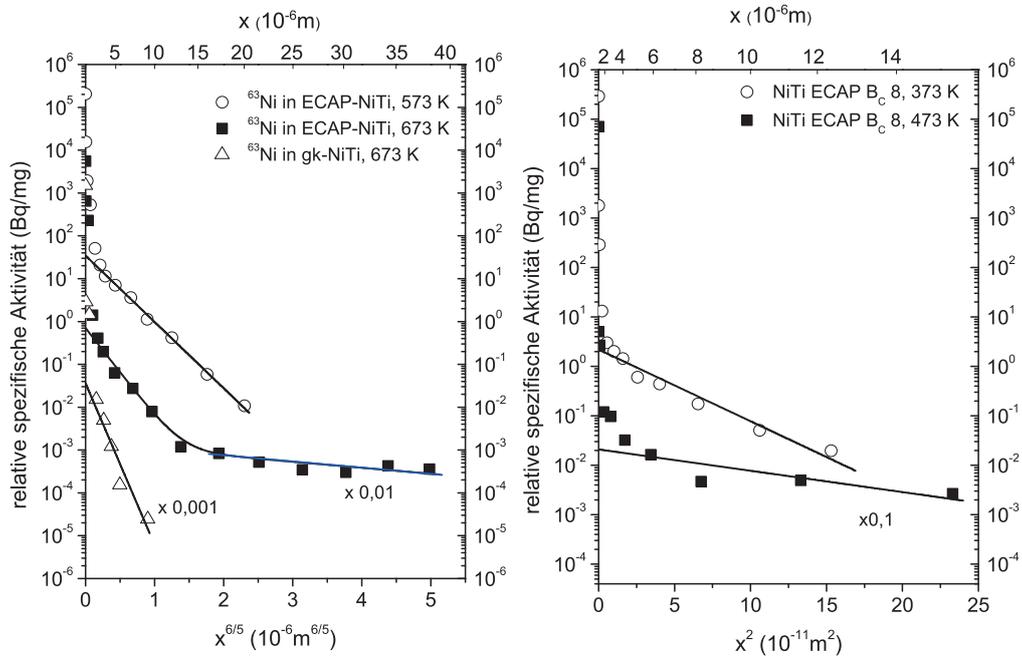


Abbildung 45: Konzentrations-Weg-Profile für  $^{63}\text{Ni}$ -Korngrenzendiffusion in feinkristallinem NiTi. Links: Auftragung nach Harrison's B-Regime nach Glühungen bei 673 K und 573 K, die gemessenen Diffusionsprofile in feinkristallinem NiTi werden mit einem Diffusionsprofil in grobkristallinem NiTi (gk-NiTi) verglichen. Die blaue Kurve steht für den schnelleren Anteil des Profils in feinkristallinem NiTi bei 673 K. Rechts: Auftragung nach Harrison's C-Regime nach Glühungen bei 473 K und 373 K. Um die Profile besser miteinander vergleichen zu können, wurde die relative spezifische Aktivität ausgewählter Profile mit dem angegebenen Faktor multipliziert.

## 7.2 Korngrenzendiffusion von $^{63}\text{Ni}$ und $^{44}\text{Ti}$ in NiTi nach starker plastischer Deformation

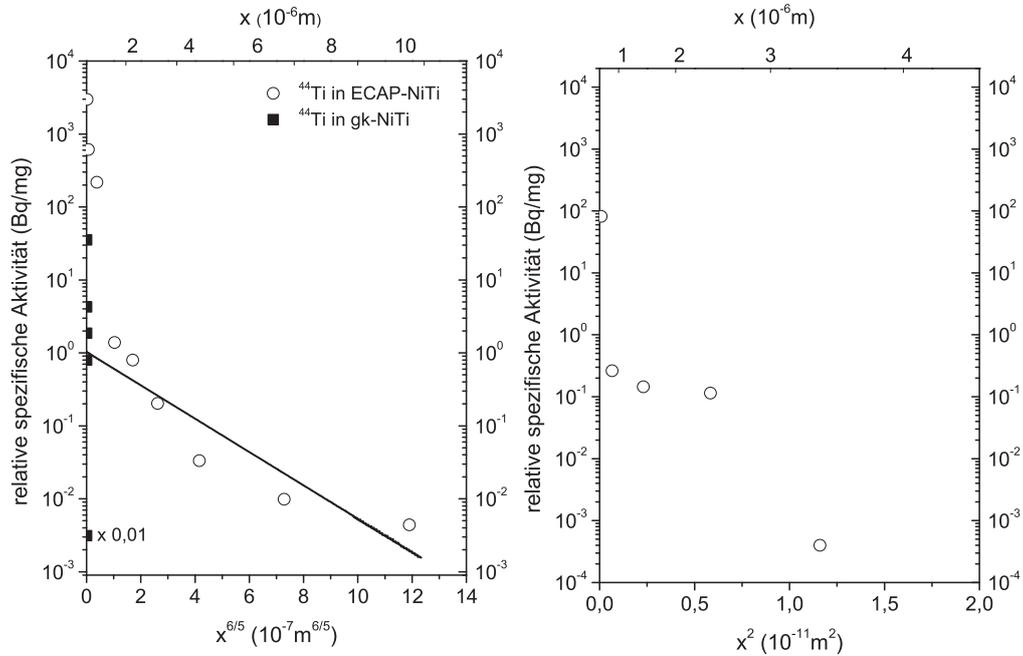


Abbildung 46: Konzentrations-Weg-Profile für  $^{44}\text{Ti}$ -Korngrenzendiffusion in feinkristallinem NiTi. Links: Auftragung nach Harrison's B-Regime nach Glühungen bei 673 K für grob-(gk-NiTi) und feinkristallines NiTi. Rechts: Konzentrations-Weg-Profil zur Diffusion von  $^{44}\text{Ti}$  in einer feinkristallinen NiTi-Probe nach einer Glühungen bei 473 K. Um die Profile besser miteinander vergleichen zu können, wurde die relative spezifische Aktivität ausgewählter Profile mit dem angegebenen Faktor multipliziert.

7.2 Kongrenzdiffusion von  $^{63}\text{Ni}$  und  $^{44}\text{Ti}$  in NiTi nach starker plastischer Deformation

---

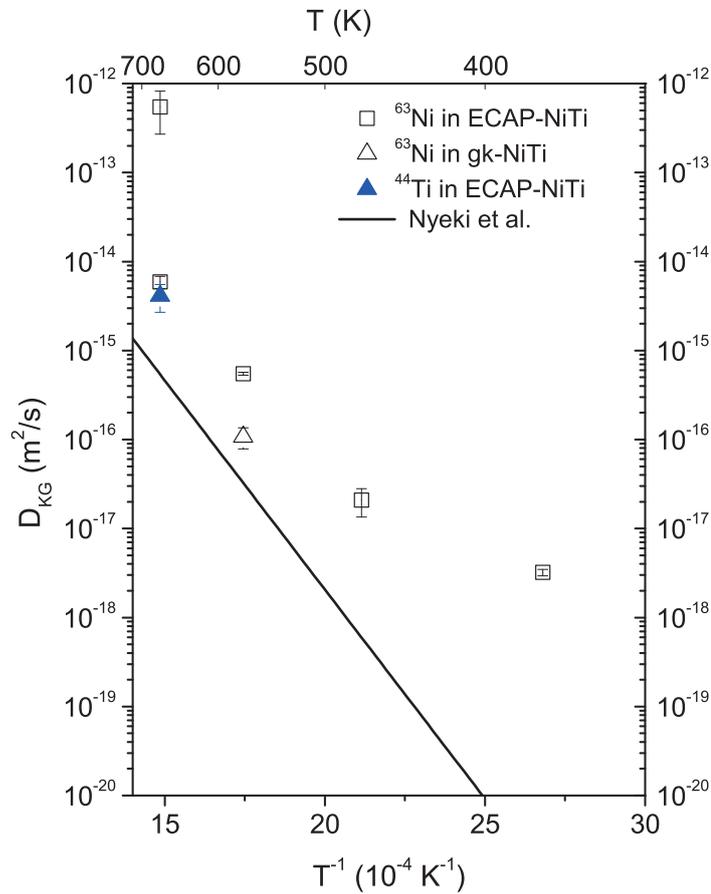


Abbildung 47: Arrhenius-Darstellung zur Diffusion von  $^{63}\text{Ni}$  und  $^{44}\text{Ti}$  in feinkristallinem NiTi. Die Daten dieser Arbeit werden mit den Literaturdaten zur Diffusion von  $^{63}\text{Ni}$  in grobkristallinem NiTi von Nyeki et al. [NEL<sup>+</sup>05] verglichen.

## 7.3 Diskussion

### 7.3.1 Vergleich der Korngrenzendiffusionskoeffizienten von $^{44}\text{Ti}$ und $^{63}\text{Ni}$

Aus den Korngrenzendiffusionsexperimenten in den grobkristallinen Proben lässt sich schließen, dass die Diffusion der beiden Legierungselemente entlang von Korngrenzen verschieden ist.

Dies bestätigen die Messungen in der ECAP-verformten NiTi-Legierung. Auch hier zeigt sich ein signifikanter Unterschied bei den gemessenen Konzentrations-Weg-Profilen. Folglich ist die Korngrenzendiffusion von  $^{63}\text{Ni}$  sowohl in der grobkristallinen als auch in der feinkristallinen Legierung schneller als die Korngrenzendiffusion von  $^{44}\text{Ti}$ . Untersuchungen von Divinski und Larikov deuten darauf hin, dass Anti-Struktur-Defekte eine wichtige Rolle bei der Korngrenzendiffusion in B2-Legierungen spielen könnten [DL98]. Dies könnte die erhöhte Korngrenzendiffusion von  $^{63}\text{Ni}$ , im Vergleich zu  $^{44}\text{Ti}$ , erklären. Bei vergleichbaren Temperaturen - hier 673 K - ist jedoch auch die Diffusion von  $^{44}\text{Ti}$  in der feinkristallinen NiTi-Legierung, im Vergleich zur grobkristallinen NiTi-Legierung, erhöht

Die erhöhte Korngrenzendiffusion von  $^{63}\text{Ni}$  und  $^{44}\text{Ti}$  nach der plastischen Deformation, verglichen mit den grobkristallinen Proben, könnte durch die veränderte Korngrenzenstruktur als Folge der Deformation erklärt werden. Die Veränderung der Korngrenzenstruktur könnte durch die Wechselwirkung von Gitterdefekten und Korngrenzen verursacht werden, wie sie z. B. durch die Modelle von Nazarov et al. [NRV93] oder Perevezentsev [Per02], beschrieben wird.

Auf die Verwendung der Borisov-Formel [BGS64] und die sich daraus ergebenden Berechnungen der Korngrenzenversetzungsdichte und des freien Volumens (siehe Kapitel zu Ag und Ti) wurde verzichtet, da dieser Formalismus sich nur für die Beschreibung von Selbstdiffusion in reinen Metallen eignet.

### 7.3.2 Einfluss der thermischen Vorbehandlung auf die Diffusionseigenschaften

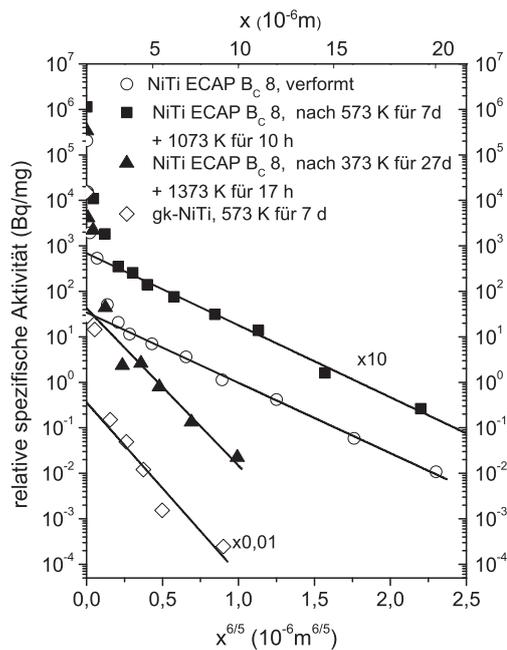


Abbildung 48: Konzentrations-Weg-Profile zur  $^{63}\text{Ni}$  Korngrenzendiffusion ECAP-verformten NiTi nach verschiedenen thermischen Vorbehandlungen verglichen mit dem Diffusionsprofil einer grobkristallinen Probe (gk-NiTi). Die Diffusionsglühungen wurden alle bei 573 K (Glühzeit 7 d) durchgeführt. Die Auswertung erfolgte nach Harrison's B-Kinetik. Um die Profile besser miteinander vergleichen zu können, wurde die relative spezifische Aktivität ausgewählter Profile mit dem angegebenen Faktor multipliziert.

Für die NiTi-Legierung wurden Diffusionsmessungen nach dem Anlassen der Proben ( 1073 K und 1373 K) durchgeführt um die thermische Stabilität der gefundenen schnellen Diffusionswege zu untersuchen. Dazu werden Proben verwendet, die bereits bei vorherigen Diffusionsexperimenten verwendet

### 7.3 Diskussion

---

wurden. Die anschließende Diffusionsmessung erfolgte bei 573 K für 7 d. Ein Vergleich der drei Diffusionsprofile zeigt, dass erst nach dem Glühen bei 1373 K die im Ausgangszustand vorhandenen schnellen Diffusionswege nicht mehr messbar sind. Betrachtet man nun die Entwicklung der Mikrostruktur mit dem TEM (Abb. 49), so stellt man fest, dass bereits nach dem Auslagern bei 1073 K für 10 h die Probe vollständig rekristallisiert zu sein scheint. Die mittlere Korngröße beträgt einige  $\mu\text{m}$  und die Korngrenzen sind geradlinig und scheinbar defektfrei. Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, dass die Korngrenzen, welche den schnellen atomaren Transport ermöglichen, auch nach der Rekristallisation noch vorhanden sind. Während der Rekristallisation bewegen sich die Korngrenzen durch Bereiche mit hohen Defektdichten.

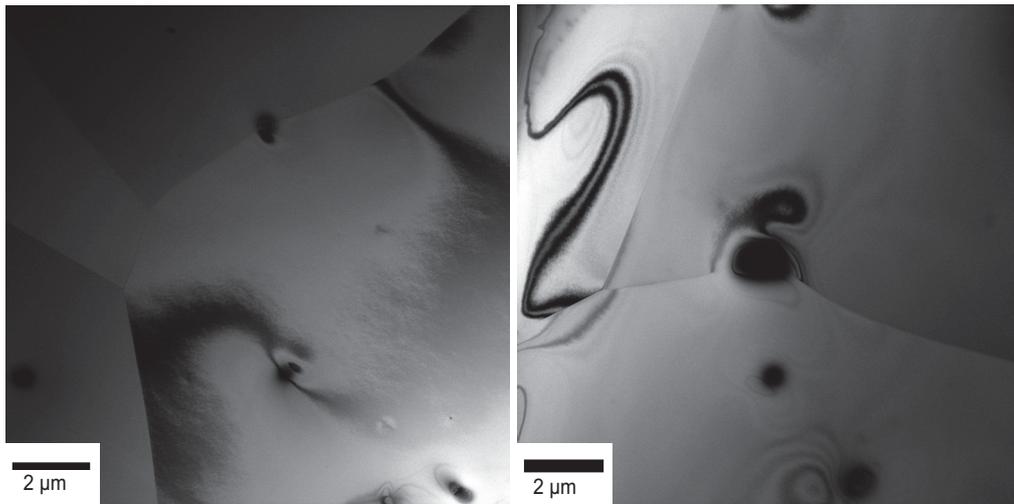


Abbildung 49: Hellfeldaufnahmen von NiTi. Links: Nach thermischer Vorbehandlung bei 573 K für 3 d und 1073 K für 10 h. Rechts: Nach thermischer Vorbehandlung bei 473 K für 3 d und 1373 K für 17 h.

Eine mögliche Erklärung für die, auch nach Rekristallisation, erhöhte Korngrenzendiffusion ist, dass während der Korngrenzenmigration weiterhin Gitterdefekte aufgenommen werden, die das freie Volumen der Korngrenze

### 7.3 Diskussion

---

erhöhen. Das freie Volumen ist auch nach der Glühung bei 1073 K noch in den Korngrenzen enthalten und führt zu der erhöhten Diffusion.

---

## 8 Einfluss der starken plastischen Verformung auf die Selbstdiffusion in Silber

### 8.1 Untersuchung der Mikrostruktur des Ausgangsmaterials mittels EBSD

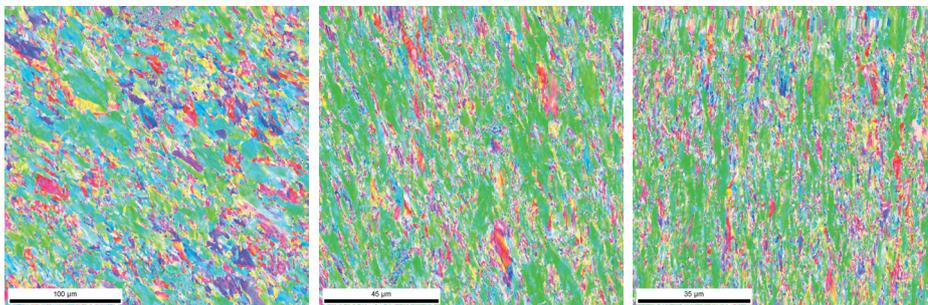


Abbildung 50: Vergleich der Mikrostruktur von Silber nach dem ersten (links), zweiten (mitte) und dritten ECAP-Pass (rechts). Farbkodierung nach inverser Polfigur [001].

Die Analyse der Mikrostruktur ist ein wichtiger Bestandteil der Probencharakterisierung, insbesondere für feinkörnige Materialien. Aufgrund der starken Verformung werden Defekte wie Versetzungen und Leerstellen eingebaut, die im thermodynamischen Gleichgewicht nicht vorhanden sind. Daher neigen die Proben dazu durch Erholung und Rekristallisation die eingebrachten Defekte abzubauen und in ihrem Gleichgewichtszustand zu relaxieren. Ein weiterer Effekt ist das Kornwachstum. All diese Vorgänge beeinflussen das Diffusionsverhalten der Proben, da die möglicherweise vorhandenen Nichtgleichgewichtskorngrenzen relaxieren, oder im Falle von Kornwachstum das Diffusionsprofil durch die migrierenden Korngrenzen beeinflusst wird [ADKR08]. Die Mikrostruktur der Silberproben wurde zunächst im Ausgangszustand mit dem EBSD-Verfahren untersucht.

## 8.2 Differentielle Rasterkalorimetrie (engl. DSC = differential scanning calorimetry)

---

Nach dem ersten ECAP-Pass beträgt die mittlere Korngröße ca.  $10\ \mu\text{m}$ . Mit zunehmender Verformung fragmentieren die Körner weiter und man erreicht nach dem zweiten bzw. dritten ECAP-Durchlauf Korngrößen von  $4,5\ \mu\text{m}$  bzw.  $1,5\ \mu\text{m}$  (Abb. 50). Die Körner sind entlang der letzten Scherung elongiert. Dies ist charakteristisch für Proben welche mittels ECAP Verfahren hergestellt wurden. Ein auffälliges Merkmal der Mikrostruktur aller Proben (1,2, und 3 ECAP-Pässe) ist die breite Verteilung der Korngröße. Neben den sehr kleinen, kaum elongierten Körnern, Korngröße unter  $500\ \text{nm}$ , treten immer wieder große, stark elongierte Körner (bis zu  $30\ \mu\text{m}$  lang) auf.

### 8.2 Differentielle Rasterkalorimetrie (engl. DSC = differential scanning calorimetry)

Die feinkristallinen Silber-Proben (nach 1,2 und 3 ECAP-Pässe) wurden bei vier verschiedenen Aufheizraten ( $10\ \text{K}/\text{min}$ ,  $20\ \text{K}/\text{min}$ ,  $50\ \text{K}/\text{min}$  und  $100\ \text{K}/\text{min}$ ), im Temperaturintervall zwischen  $303\ \text{K}$  und  $723\ \text{K}$ , analysiert. Dieselbe Probe wurde im jeweiligen Temperaturintervall 2 oder 3 mal mit der gleichen Heizrate geheizt und gekühlt. Bereits beim zweiten Durchlauf konnten keine kinetischen Prozesse mehr beobachtet werden, weshalb der zweite oder dritte Durchlauf als Basislinie verwendet werden konnte.

Die basislinienkorrigierten DSC-Kurven nach 1, 2 und 3 ECAP-Durchgängen sind in Abb. 51-53 gezeigt. Zwischen  $440\ \text{K}$  und  $540\ \text{K}$  ist ein ausgeprägter exothermer Peak zu erkennen. Oberhalb von  $550\ \text{K}$  treten weitere exotherme Prozesse auf. Insbesondere nach stärkerer plastischer Deformation ist eine Überlagerung von zwei Prozessen zu erkennen (Pfeile in Abb. 51-53). Nach dem ersten ECAP-Pass konnte diese Doppelpeakstruktur nur bei der niedrigsten Heizrate ( $10\ \text{K}/\text{min}$ ) beobachtet werden.

Die Peakpositionen wurden mit der Computersoftware Origin ermittelt. Als Fitfunktionen wurden dabei Gaußfunktionen verwendet. Die verwendete An-

## 8.2 Differentielle Rasterkalorimetrie (engl. DSC = differential scanning calorimetry)

---

passungsmethode führt eine zusätzliche Basislinienkorrektur durch. Mit zunehmender Heizrate  $\beta$  verschieben sich die Peaktemperaturen  $T_P$  wie erwartet zu höheren Temperaturen. Die freigesetzte Wärmemengen der Prozesse (Flächen unter der Kurve) konnten mit der zum DSC zugehörigen Software bestimmt werden (Tab.7-9 und Tab. 10-12). Um dem ersten exothermen Signal (dieser Peak wird im Folgenden mit  $P_1$  bezeichnet, die zugehörige freigesetzte Wärmemenge mit  $\Delta H_1$ ) nun einen kinetischen Prozess zuordnen zu können, wurde eine Probe (ECAP-Ag nach einem ECAP Pass) zunächst mittels EBSD und Röntgendiffraktometrie untersucht und anschließend mit dem Kalorimeter unter Verwendung einer Heizrate von 20 K/min von 303 K auf 543 K geheizt. Die Analyse der Mikrostruktur vor

---

$\beta$ [K/min]	$T_{P_1}$ [K]	$m$ [mg]	$\Delta H_1$ [mJ]	$\Delta H_1$ [J/g]
10	471,7	122,4	73,1	0,60
20	480,5	122,9	74,4	0,61
50	502,8	67,6	33,9	0,50
100	516,0	41,8	20,9	0,50

---

Tabelle 7: Peaktemperatur ( $T_{P_1}$ ) und freigesetzte Wärmemenge des ersten Signals der stark deformierten Silberproben (ein ECAP-Durchlauf) in Abhängigkeit von der Heizrate.

## 8.2 Differentielle Rasterkalorimetrie (engl. DSC = differential scanning calorimetry)

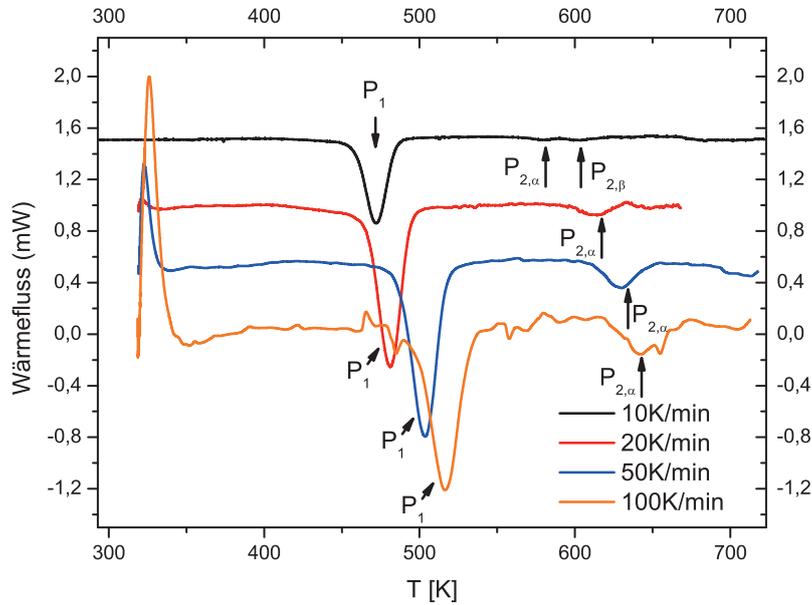


Abbildung 51: DSC-Messungen an ECAP-verformtem Silber (nach dem 1.Pass) mit verschiedenen Heizraten. Die Bezeichnungen der Peaks ( $P_1, P_{2,\alpha}, P_{2,\beta}$ ) werden im Text eingeführt.

$\beta$ [K/min]	$T_{P_1}$ [K]	$m$ [mg]	$\Delta H_1$ [mJ]	$\Delta H_1$ [J/g]
10	461,2	119,7	80,2	0,67
50	484,2	67,0	46,0	0,69
100	501,6	24,1	11,6	0,48

Tabelle 8: Peaktemperatur ( $T_{P_1}$ ) und freigesetzte Wärmemenge des ersten Signals der stark deformierten Silberproben (2 ECAP-Durchläufe) in Abhängigkeit von der Heizrate.

## 8.2 Differentielle Rasterkalorimetrie (engl. DSC = differential scanning calorimetry)

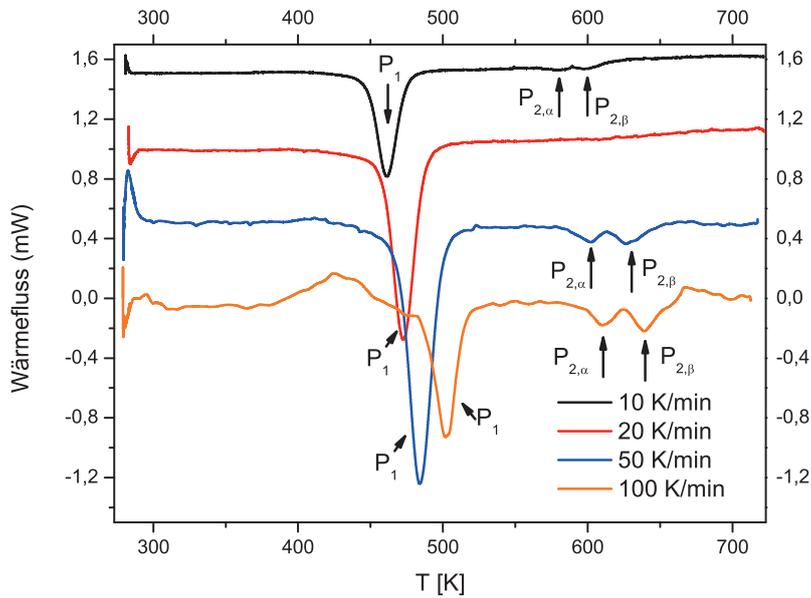


Abbildung 52: DSC-Messungen an ECAP-verformtem Silber (nach dem 2.Pass) mit verschiedenen Heizraten. Die Bezeichnungen der Peaks ( $P_1, P_{2,\alpha}, P_{2,\beta}$ ) werden im Text eingeführt.

$\beta$ [K/min]	$T_{P_1}$ [K]	$m$ [mg]	$\Delta H_1$ [mJ]	$\Delta H_1$ [J/g]
10	482,0	120,8	57,5	0,48
20	490,2	121,3	55,8	0,46
50	499,8	67,3	34,1	0,51
100	512,8	40,1	23,1	0,58

Tabelle 9: Peaktemperatur ( $T_{P_1}$ ) und freigesetzte Wärmemenge des ersten Signals der stark deformierten Silberproben (3 ECAP-Durchläufe) in Abhängigkeit von der Heizrate.

## 8.2 Differentielle Rasterkalorimetrie (engl. DSC = differential scanning calorimetry)

---

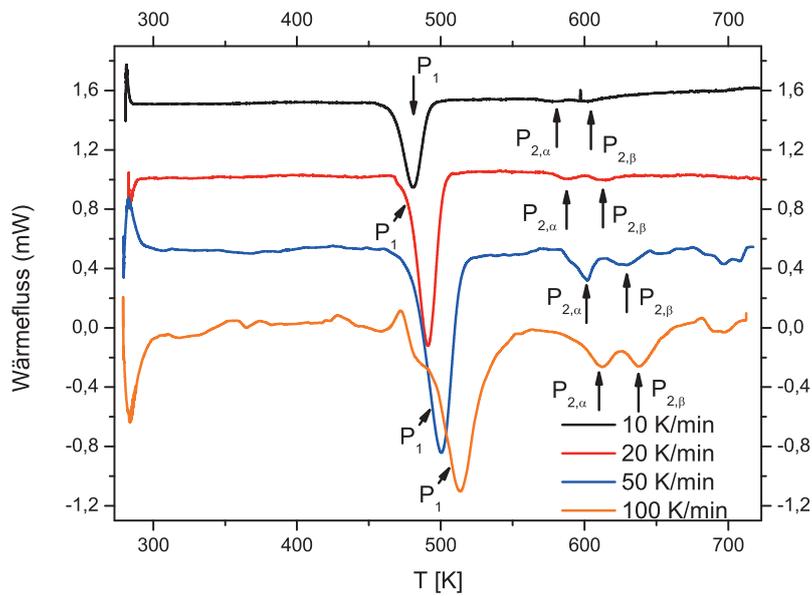


Abbildung 53: DSC-Messungen an ECAP-verformtem Silber (nach dem 3.Pass) mit verschiedenen Heizraten. Die Bezeichnungen der Peaks ( $P_1, P_{2,\alpha}, P_{2,\beta}$ ) werden im Text eingeführt.

und nach diesem Heizvorgang zeigt, dass Kornwachstum stattgefunden hat. Dies wird auch durch die gemessenen Röntgendiffraktogramme bestätigt. Die relative Intensität (Fläche der jeweiligen Peaks) der Röntgenreflexe hat sich signifikant

## 8.2 Differentielle Rasterkalorimetrie (engl. DSC = differential scanning calorimetry)

---

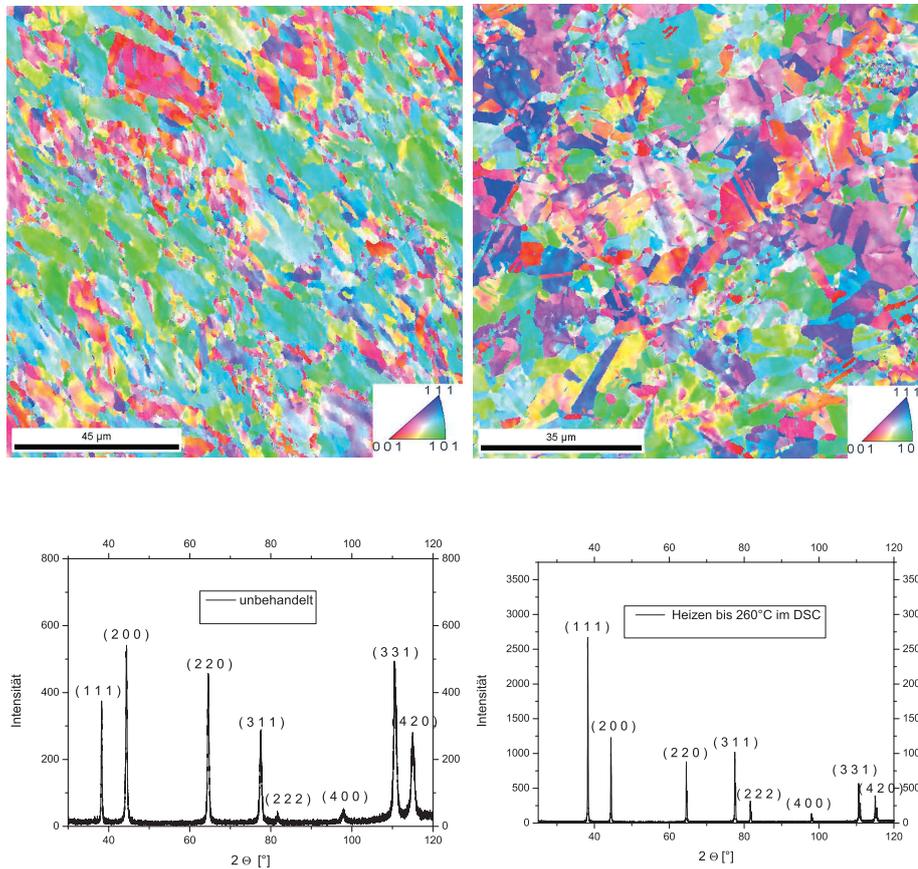


Abbildung 54: EBSD-Bilder und Röntgendiffraktogramme von verformten Silber (1 Pass). Oben links: typische Mikrostruktur einer unbehandelten Ag-Proben nach dem ersten ECAP-Pass. Oben rechts: Mikrostruktur nach dem Heizen im DSC bis 543 K. Man erkennt deutliche Anzeichen der Rekristallisation (Farbkodierung nach inverser Polfigur [001]). Unten links und unten rechts sind die zugehörigen Röntgendiffraktogramme gezeigt.

verändert, folglich hat sich die Textur verändert. Dies spricht eindeutig für die Rekristallisation, da für die Änderung der Textur eine Veränderung der Kornorientierungen erforderlich ist. Da der Rekristallisationsvorgang aus Keimbildung, welche zuerst einsetzt, und Kornwachstum besteht ist der zu-

8.2 Differentielle Rasterkalorimetrie (engl. DSC = differential scanning calorimetry)

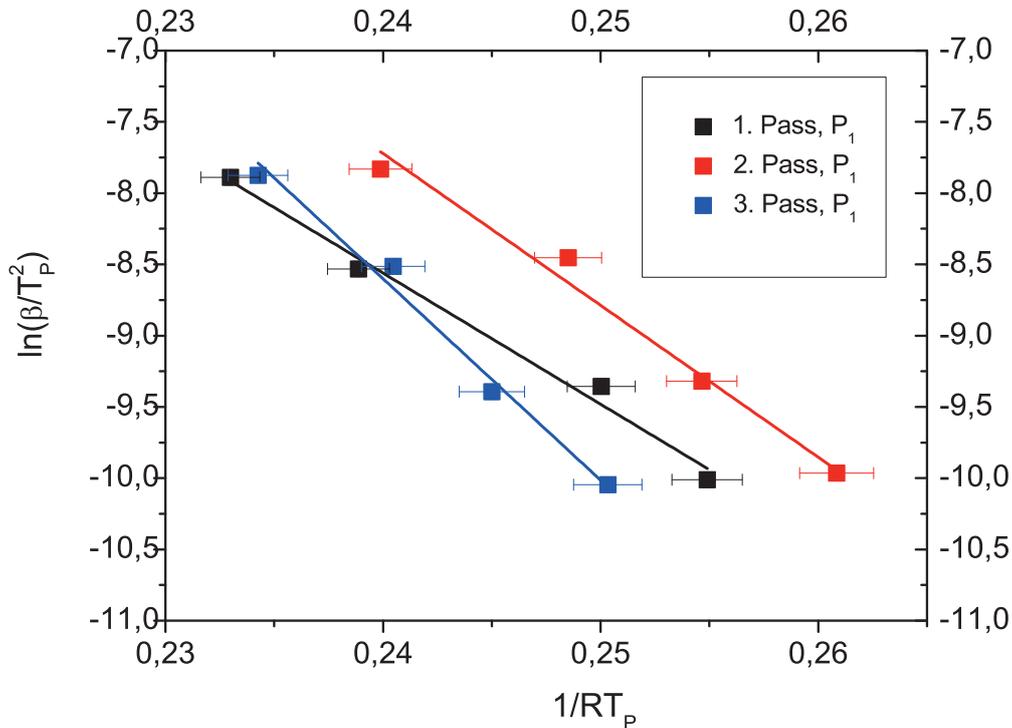


Abbildung 55: Kissingerdarstellungen des Rekristallisationsprozesses von ECAP-verformten Ag.

gehörige Peak bei niedrigen Temperatur asymmetrisch. Dies hat jedoch keinen Einfluss auf die mittels Origin bestimmte Peakposition. Die Flanke bei hohen Temperaturen wird durch den Gaußpeak dagegen sehr gut beschrieben.

Die Aktivierungsenergie der Rekristallisation kann nun durch eine Kissinger-Analyse bestimmt werden. Durch Verwendung von Gl. 83 erhält man die in Abb. 55 dargestellten Kissinger-Diagramme. Aus den Geradensteigungen konnten die Aktivierungsenergien erhalten werden:

- Nach dem 1 ECAP-Pass:  $Q_1 = 93,2 \pm 1,7 \text{ kJ/mol}$

## 8.2 Differentielle Rasterkalorimetrie (engl. DSC = differential scanning calorimetry)

---

- Nach dem 2 ECAP-Pass:  $Q_1 = 106,6 \pm 2,5$  kJ/mol
- Nach dem 3 ECAP-Pass:  $Q_1 = 141,4 \pm 2,8$  kJ/mol.

Die Aktivierungsenergien für die Rekristallisation nach dem ersten und zweiten ECAP-Pass sind vergleichbar mit Werten aus der Literatur für tordiertes Silber [HS85] (tordiert bis zu einer Scherung von  $\gamma = 4,8$ , Reinheit 99,999%). Häßner und Schönborn [HS85] haben sowohl isotherme und anisotherme Messungen (mit Heizraten zwischen 0,09 - 160 K/min) durchgeführt. Für die Aktivierungsenergie erhielten sie Werte von 86,6 kJ/mol (isotherme Messungen) und 84,6 kJ/mol (anisotherme Messungen). Die in dieser Arbeit verwendeten Proben haben einen höheren Anteil an Verunreinigungen (Reinheit: 99,96%) als die Proben von Häßner und Schönborn, wodurch die höhere Aktivierungsenergie zu erklären ist. Mit zunehmendem Verunreinigungsanteil steigt die Aktivierungsenergie des Rekristallisationsvorgangs an, da Fremdelemente bevorzugt an Defekten, wie Versetzungen und Korngrenzen, segregieren und deren Beweglichkeit beeinflussen. Vergleichbare Ergebnisse wurden Hegedus et al. gefunden, die kalorimetrische Untersuchungen an ECAP-verformten Silber (Route B<sub>C</sub> 4) verschiedener Reinheit (99,999% und 99,99%) durchgeführt haben [HGK<sup>+</sup>13]. Ihre Kissinger-Analysen lieferten für das reinere Silber eine Aktivierungsenergie von einem Wert ( $83,9 \pm 3,9$ ) kJ/mol und für das unreinere Silber einen Wert von ( $92,5 \pm 4,8$ ) kJ/mol [HGK<sup>+</sup>13]. Ein höherer Wert für die Aktivierungsenergie der Rekristallisation (101 kJ/mol) wurde von Günther et al. [GKK92] für ultrafeinkristalline - mittlere Korngröße 60 nm - Silberproben, welche mittels Inertgaskondensation hergestellt wurden, gefunden. Die Werte für die durch Rekristallisation freigesetzten Wärmemengen (0,48 - 0,69 J/g) sind vergleichbar mit von Hegedus et al. [HGK<sup>+</sup>13] gemessenen Werten für ECAP-verformtes Ag (Route B<sub>C</sub>4,  $\Delta H = 0,59$  J/g).

## 8.2 Differentielle Rasterkalorimetrie (engl. DSC = differential scanning calorimetry)

---

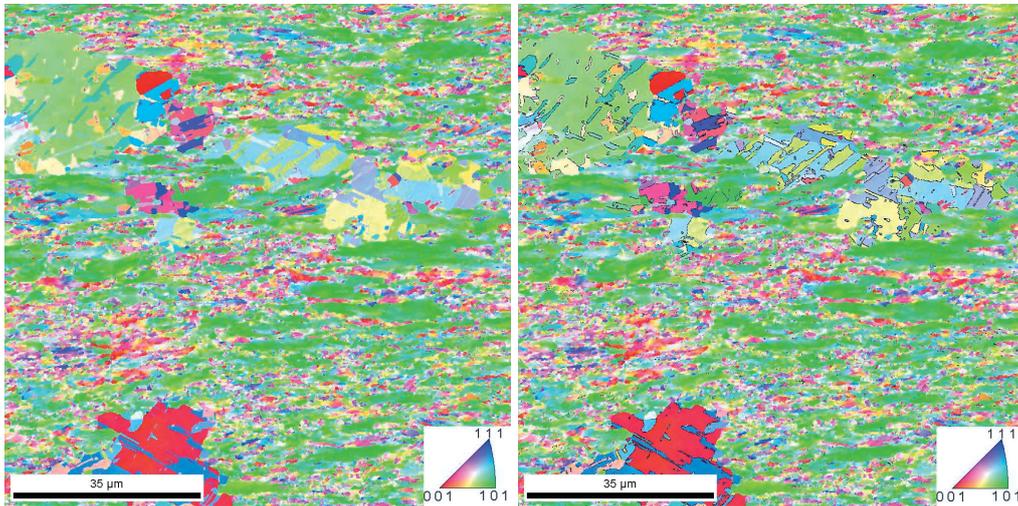


Abbildung 56: EBSD-Bilder von verformten Ag (3 Pass). Links: dynamisch rekristallisierte Bereiche sind deutlich zu erkennen. Rechts: Rekristallisationszwillinge sind durch schwarze Linien gekennzeichnet. Farbkodierung nach inverser Polfigur [001].

Die Aktivierungsenergie für die Rekristallisation nach dem dritten ECAP-Pass weicht auch im Rahmen der Fehler signifikant von den Aktivierungsenergie nach dem ersten und zweiten ECAP-Pass ab. Die Ursache hierfür könnte dynamische Rekristallisation sein, die während der Verformung auftritt.

Abb. 56 zeigt mittels EBSD aufgenommene Bilder der Mikrostruktur nach dem 3 ECAP-Pass. Die rekristallisierte Körner, in denen Rekristallisationszwillinge vorhanden sind, sind deutlich zu erkennen. Die primären Rekristallisationszwillinge sind durch schwarze Linien gekennzeichnet. Die Identifikation der Rekristallisationszwillinge erfolgte mit der zugehörigen Software. (Eine eindeutige Unterscheidung zwischen Rekristallisations- und Deformationszwillingen ist nur mit dem TEM möglich.)

Zugversuche von Gottstein und Stuitje [SG80] an Silbereinkristallen haben ergeben, dass sobald während der Verformung eine definierte Fließspannung überschritten wird, dynamische Rekristallisation auftritt. Die Ursache ist

8.2 Differentielle Rasterkalorimetrie (engl. DSC = differential scanning calorimetry)

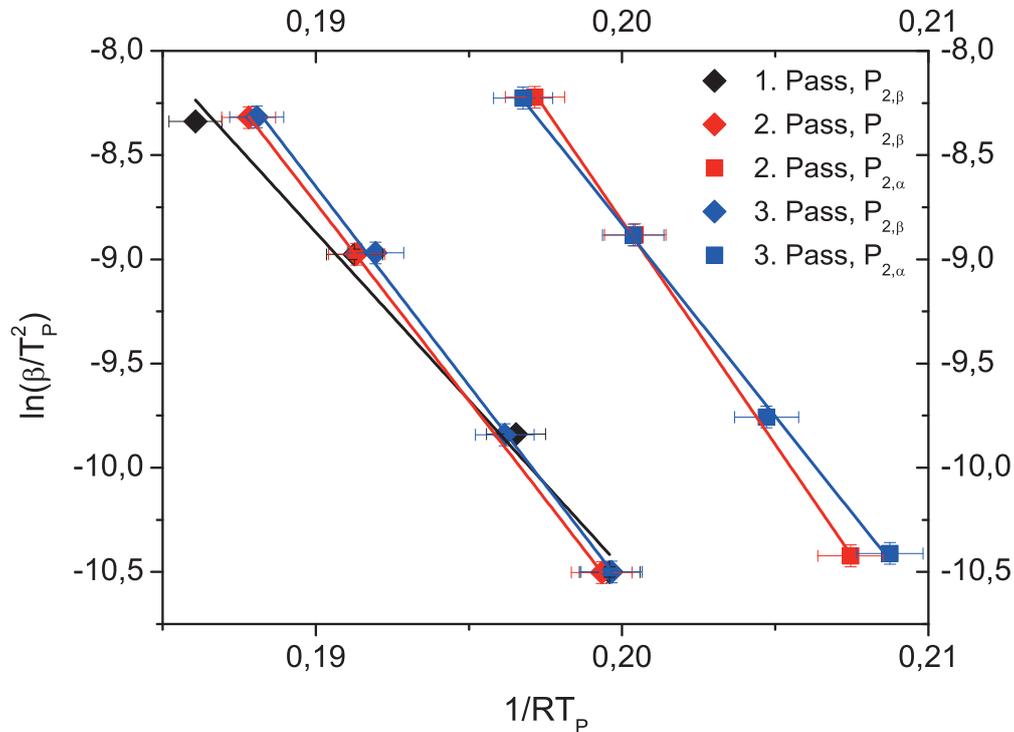


Abbildung 57: Kissingerdarstellungen der Peaks ( $P_{2,\alpha}$ ,  $P_{2,\beta}$ ) von ECAP-verformten Ag.

nicht ein kritischer Wert der treibenden Kraft oder der Korngrenzengeschwindigkeit, sondern der Beginn der dynamischen Rekristallisation wird durch verformungsinduzierte Keimbildungsprozesse bestimmt [SG80]. Da die treibende Kraft der Rekristallisation im Wesentlichen die in den Versetzungen gespeicherte Verformungsenergie ist, führt eine Verringerung der Versetzungsdichte oder eine Umordnung von Versetzungen zum Herabsetzen der treibenden Kraft und somit zu einer höheren Aktivierungsenergie der Rekristallisation.

Wie bereits erwähnt tritt der Doppelpeak (die Peaks werden im Folgenden mit  $P_{2,\alpha}$ ,  $P_{2,\beta}$  bezeichnet, die freigesetzte Wärmemenge ist  $\Delta H_2$ ), fast

## 8.2 Differentielle Rasterkalorimetrie (engl. DSC = differential scanning calorimetry)

$\beta$ [K/min]	$T_{P_{2,\alpha}}$ [K]	$T_{P_{2,\beta}}$ [K]	$m$ [mg]	$\Delta H_2$ [mJ]	$\Delta H_2$ [J/g]
10	602,8	602,8	122,4	5,31	0,04
20	-	612,2	122,9	5,84	0,05
50	-	629,1	67,6	5,51	0,08
100	-	646,6	41,8	4,79	0,11

Tabelle 10: Peaktemperaturen ( $T_{P_{2,\alpha}}$  und  $T_{P_{2,\beta}}$ ) und freigesetzte Wärmemenge der stark deformierten Silberproben nach einem ECAP-Durchlauf in Abhängigkeit von der Heizrate.

ausschließlich nach höherem Verformungsgrad auf. Daher wurde nach einem ECAP-Pass nur eine weitere Kissinger-Analyse durchgeführt, während nach dem 2 und 3 Pass zwei weitere Kissinger-Darstellungen angefertigt werden konnten. Die Flächenanteile der beiden Peaks an der Gesamtfläche sind etwa gleich groß.

Zur Bestimmung des kinetischen Prozesses wurde dieselbe Probe, welche zur Identifizierung der Rekristallisation verwendet wurde, erneut mit dem Kalorimeter geheizt. Am Kurvenverlauf erkennt man (Abb. 58), dass im Temperaturintervall in dem zuvor Rekristallisation gemessen werden konnte, erwartungsgemäß kein Signal messbar war. Es tritt ausschließlich der zweite Prozess auf. Anhand einer Analyse der Mikrostruktur mittels EBSD konnte jedoch außer Kornwachstum kein weiterer Prozess beobachtet werden, der die freigesetzte Wärmemenge erklärt.

Aufgrund einer Studie von Hegedus et al. [HGK<sup>+</sup>13] lässt sich darauf schließen, dass es sich um das Ausheilen von Versetzungsringen handelt. In der besagten Arbeit [HGK<sup>+</sup>13] wurden die stark deformierten Silberproben (B<sub>C</sub>4) zunächst im DSC rekristallisiert und anschließend weitergehend untersucht. Eine Analyse der gespeicherten Energie ergab, dass ca 15-20% der insgesamt gespeicherten Energie nach dem Rekristallisationspeak noch vorhan-

8.2 Differentielle Rasterkalorimetrie (engl. DSC = differential scanning calorimetry)

---

$\beta$ [K/min]	$T_{P_{2,\alpha}}$ [K]	$T_{P_{2,\beta}}$ [K]	$m$ [mg]	$\Delta H_2$ [mJ]	$\Delta H_2$ [J/g]
10	579,9	603,6	119,7	6,10	0,05
20	-	-	128,6	-	-
50	600,3	628,8	67,0	5,98	0,09
100	610,3	640,6	24,1	3,70	0,16

Tabelle 11: Peaktemperaturen ( $T_{P_{2,\alpha}}$  und  $T_{P_{2,\beta}}$ ) und Wärmemenge der stark deformierten Silberproben nach 2 ECAP-Durchläufen in Abhängigkeit von der Heizrate.

$\beta$ [K/min]	$T_{P_{2,\alpha}}$ [K]	$T_{P_{2,\beta}}$ [K]	$m$ [mg]	$\Delta H_2$ [mJ]	$\Delta H_2$ [J/g]
10	576,4	602,6	120,8	5,75	0,05
20	587,7	613,3	121,3	3,65	0,03
50	600,5	626,8	67,3	6,14	0,09
100	611,5	639,7	40,1	6,70	0,17

Tabelle 12: Peaktemperaturen ( $T_{P_{2,\alpha}}$  und  $T_{P_{2,\beta}}$ ) und freigesetzte Wärmemenge der stark deformierten Silberproben nach 3 ECAP-Durchläufen in Abhängigkeit von der Heizrate.

## 8.2 Differentielle Rasterkalorimetrie (engl. DSC = differential scanning calorimetry)

---

den war. Dies ist vergleichbar mit den in dieser Arbeit ermittelten freigesetzten Wärmemenge des Doppelpeaks, welche Tab. 10-12 entnommen werden können. Anhand von TEM-Aufnahmen konnte eine hohe Dichte von Versetzungsringen nachgewiesen werden ( $8 \pm 2 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$  [HGK<sup>+</sup>13]). Die umgesetzte Wärmemenge beträgt nach dem ersten Pass 0,07 J/g (11 % der durch  $P_1$  und  $P_{2,\alpha}$  und  $P_{2,\beta}$  freigesetzten Wärmemenge), nach dem zweiten Pass 0,10 J/g (13,6%) und nach dem dritten Pass 0,08 J/g (13,6%). Zusätzlich wurden mittels EBSD verbleibende feinkristalline Bereiche nachgewiesen, die ebenfalls in geringem Maße zur verbleibenden Energie beitragen [HGK<sup>+</sup>13].

Das Ausheilen von Versetzungsringen sollte durch die Diffusion von Leerstellen getrieben werden. Die Kissinger-Analyse der Doppelpeakstruktur liefert die folgenden Aktivierungsenergien:

- 1 Pass  $Q_{2,\beta} = 161,2 \text{ kJ/mol} \pm 2,5 \text{ kJ/mol}$
- 2 Pass  $Q_{2,\alpha} = 214,5 \text{ kJ/mol} \pm 0,8 \text{ kJ/mol}$
- 2 Pass  $Q_{2,\beta} = 189,7 \text{ kJ/mol} \pm 0,2 \text{ kJ/mol}$
- 3 Pass  $Q_{2,\alpha} = 190,4 \text{ kJ/mol} \pm 5,4 \text{ kJ/mol}$
- 3 Pass  $Q_{2,\beta} = 184,6 \text{ kJ/mol} \pm 5,2 \text{ kJ/mol}$ .

Ein Vergleich mit der Aktivierungsenergie der Volumenselbstdiffusion (169,8 kJ/mol [LRMN73] oder Balluffi [Bal78]) macht deutlich, dass die Prozesse ähnliche Aktivierungsenergien liefern. Im Rahmen der Messfehler sind die bestimmten Aktivierungsenergien jedoch höher als die Aktivierungsenergie für Volumendiffusion. Dennoch ist dieser Prozess nach bereits abgeschlossener Rekristallisation der wahrscheinlichste, da Hegedus et al. [HGK<sup>+</sup>13] nachweisen konnten, dass die Versetzungsringe nach abgeschlossener Rekristallisation noch in den bereits rekristallisierten Körnern vorhanden sind. Aus dem Rahmen fällt der Wert für  $Q_2$  nach dem zweiten ECAP-Pass. Dies könnte

## 8.2 Differentielle Rasterkalorimetrie (engl. DSC = differential scanning calorimetry)

---

der geringen Anzahl an Messpunkten geschuldet sein. Die Doppelpeakstruktur lässt sich durch das Vorhandensein von zwei verschiedenen Typen (siehe z. B. [HGK<sup>+</sup>13]: Versetzungsringe mit Burgersvektoren  $1/2 \langle 110 \rangle$  und  $1/3 \langle 111 \rangle$ ) von Versetzungsringen erklären.

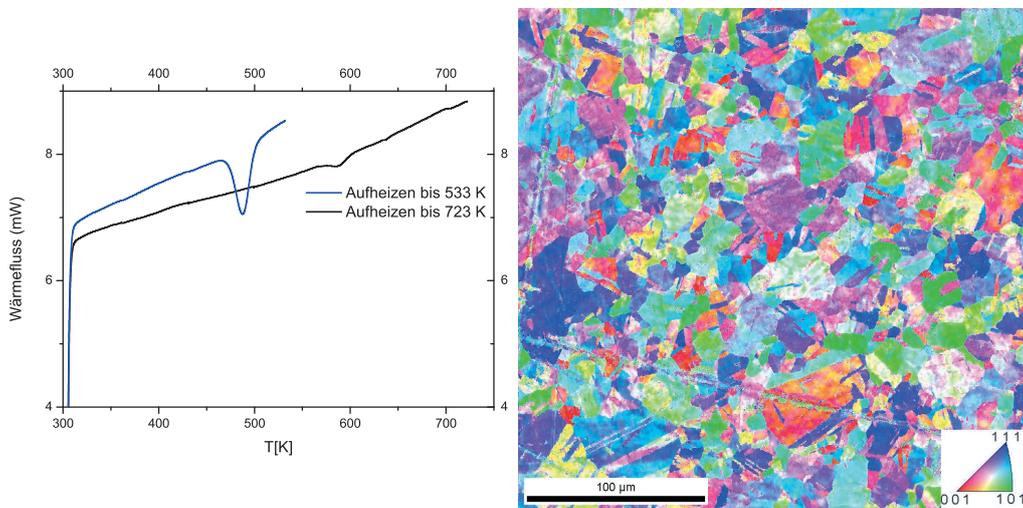


Abbildung 58: Links: DSC-Messungen einer verformten Ag-Probe (1 Pass). Die Heizrate betrug 20 K/min. Die Probe wurde beim ersten Durchlauf von 303 auf 533 K aufgeheizt, um dem Peak  $P_1$  einen kinetischen Prozess zuordnen zu können. Beim zweiten Durchlauf sollte das zweite Signal betrachtet werden (zwischen 303 und 723 K mit einer Heizrate von 20 K/min). Rechts: EBSD-Aufnahme der Mikrostruktur nach dem zweiten Heizvorgang im DSC, Farbkodierung nach inverser Polfigur [001].

### **Bestimmung der Versetzungsdichte aus den kalorimetrischen Messungen**

Die mittels DSC durchgeführten Messungen an stark verformtem Silber zeigen einen deutlichen Rekristallisationspeak im Bereich von 473 K. Aus diesem Signal lässt sich die Versetzungsdichte innerhalb des Materials abschätzen.

## 8.2 Differentielle Rasterkalorimetrie (engl. DSC = differential scanning calorimetry)

---

Dazu muss zunächst die Energie, welche durch Kornvergrößerung frei wird abgezogen werden. Durch Kornvergrößerung verringert sich die Korngrenzfläche innerhalb des Materials. Dadurch wird die Grenzflächenenergie als exothermes Signal mittels DSC messbar. Die Grenzflächenenergie, welche durch das Kornwachstum frei wird, lässt sich nach [BBG<sup>+</sup>05]

$$\Delta H_{\text{KG}} = \gamma_{\text{KG}} \alpha V \left( \frac{1}{d_{\text{Vor}}} - \frac{1}{d_{\text{Nach}}} \right) = \gamma_{\text{KG}} \alpha \frac{m}{\rho_m} \left( \frac{1}{d_{\text{Vor}}} - \frac{1}{d_{\text{Nach}}} \right) \approx \gamma_{\text{KG}} \alpha \frac{m}{\rho_m} \frac{1}{d_{\text{Vor}}} \quad (86)$$

bestimmen. Hierbei ist  $\alpha$  ein Geometriefaktor (Meijering  $\alpha = 2,91$  [Mei53]). Durch die Näherung wird die maximal durch Kornwachstum freigesetzte Grenzflächenenergie berechnet. Nach dem ersten ECAP-Durchlauf beträgt der mittlere Korndurchmesser im Ausgangszustand ungefähr  $10 \mu\text{m}$ . Verwendet man nun die Literaturwerte für die Dichte ( $\rho_m = 10,49 \text{ g/cm}^3$ ) und Korngrenzenenergie ( $\gamma_{\text{KG}} = 0,480 \text{ J/m}^2$  [FC75]) von Silber und setzt die Massen der jeweiligen DSC-Probe ein, so erhält man für die durch Kornwachstum umgesetzte Energie einen Mittelwert von  $0,013 \text{ J/g}$ .

Während der Rekristallisation wird auch die Versetzungsdichte innerhalb des Materials verringert. Geht man davon aus, dass die verbleibende Wärmemenge, nach Abzug der durch Kornvergrößerung freigesetzten Energie, nur durch die Annihilation von Versetzungen zustande kommt, so erhält man für die Versetzungsdichte in deformiertem Silber eine obere Grenze. In einer Veröffentlichung von Schafner et al. [SS<sup>+</sup>05] wird die Versetzungsdichte ( $\rho$ ) mit

$$E_{\text{Ver}} = \frac{Gb^2\rho}{\rho_m} \left( \ln \frac{1}{b\sqrt{\rho}} \right) \quad (87)$$

aus den kalorimetrischen Messungen bestimmt (Die Formel ist auch in [BHT73] zu finden). Hegedus et al. [HGK<sup>+</sup>13] berücksichtigten noch die unterschiedlichen Anteile von Stufen- und Schraubenversetzungen (bei Schafner et al. wurden gleiche Anteile für Stufen- und Schraubenversetzungen vorausge-

## 8.2 Differentielle Rasterkalorimetrie (engl. DSC = differential scanning calorimetry)

---

setzt [SS<sup>+</sup>05]):

$$E_{Ver} = A \frac{Gb^2\rho}{\rho_m} \left( \ln \frac{1}{b\sqrt{\rho}} \right). \quad (88)$$

Der Faktor  $A$  beschreibt eine Mischung aus Schrauben- und Stufenversetzungen:

$$A = \frac{q - 1,62}{0,73} \frac{1}{4\pi} + \frac{2,35 - q}{0,73} \frac{1}{4\pi(1 - \nu)}. \quad (89)$$

Der Parameter  $q$  konnte experimentell zu 2,2 [HGK<sup>+</sup>13] (eine Beschreibung der Methode ist für Cu in [GBH<sup>+</sup>05] zu finden, numerische Rechnungen für kubische Metalle [UDRB99]) bestimmt werden und gewichtet den Anteil an Stufen- und Schraubenversetzungen. Die Poissonzahl für Silber beträgt  $\nu = 0,37$ . Damit erhält man für  $A$  einen Wert von 0,089. Die Vorfaktoren  $1/4\pi$  und  $1/(4\pi(1 - \nu))$  stammen aus den Formeln für die Energie einer einzelnen Stufen- bzw. Schraubenversetzung:

Stufenversetzung:

$$E_{StV} = \frac{Gb^2}{4\pi(1 - \nu)} \left( \ln \frac{R_0}{r_0} + 1 \right) \quad (90)$$

Schraubenversetzung:

$$E_{StV} = \frac{Gb^2}{4\pi} \left( \ln \frac{R_0}{r_0} + 1 \right). \quad (91)$$

Mit den Materialkonstanten für Silber ( $b = 0,288 \text{ nm}$ ,  $\rho_m = 10,49 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$ ), dem Vorfaktor  $A=0,089$  und den gemittelten Wärmemengen aus den kalorimetrischen Messungen (1 Pass:  $0,54 \text{ J/g}$ , Tab. 7) erhält man für die Versetzungsdichte:

$$\rho = 6,8 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}. \quad (92)$$

Im Ausgangszustand beträgt der mittlere Korndurchmesser nach 2 Pässen ca.  $4,5 \mu\text{m}$ . Nach dem dritten ECAP-Pass verringert sich die mittlere Korngröße auf ungefähr  $1,5 \mu\text{m}$ . Die durch die Kornvergrößerung freigesetzte Energie ist mit ungefähr  $0,03 \text{ J/g}$  und  $0,09 \text{ J/g}$  nach dem zweiten bzw. dritten Pass immer noch sehr gering. Der Großteil des Rekristallisationssignals wird immer noch durch die Verringerung der Versetzungsdichte hervorgerufen.

### 8.3 Darstellung der Diffusionsergebnisse in Silber

---

- Versetzungsdichte nach dem 2 Pass:  $\rho = 7,5 \cdot 10^{15} \text{m}^{-2}$
- Versetzungsdichte nach dem 3 Pass:  $\rho = 5,1 \cdot 10^{15} \text{m}^{-2}$

Aufgrund der dynamischen Rekristallisation ist die gespeicherte Energie in den Silberproben nach dem dritten Pass geringer und demnach auch die Versetzungsdichte. Dies ist in Übereinstimmung mit der gemessenen höheren Aktivierungsenergie für den Rekristallisationsprozess verglichen mit der Aktivierungsenergie nach dem ersten und dem zweiten ECAP-Pass.

Aus der Versetzungsdichte lässt sich nun der mittlere Versetzungsabstand im Korninneren ( $d_{Ver}$ ) über die Beziehung

$$\rho = 1/d_{Ver}^2$$

berechnen. Er liegt zwischen 11 und 14 nm.

## 8.3 Darstellung der Diffusionsergebnisse in Silber

### 8.3.1 Grobkristallines Material

Die Diffusionsmessungen in ausgelagertem grobkristallinem Material dienen als Referenz für das feinkristalline Material. Der spätere Vergleich sollte eine Quantifizierung der erwarteten erhöhten Diffusivität im feinkristallinen Material ermöglichen.

Als Orientierung zur Berechnung der benötigten Glühzeiten und Glühtemperaturen wurden die Diffusionsergebnisse von Sommer [SH92] verwendet. Zur Bestimmung des Diffusionsregimes wurden die von Lam et al. [LRMN73] gemessenen Volumendiffusionskoeffizienten herangezogen:

$$D_V = 4,1 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{169,8 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{m}^2\text{s}^{-1}. \quad (93)$$

Der von Lam et al. [LRMN73] gemessene Wert für die Aktivierungsenthalpie ist in guter Übereinstimmung mit einem zusammengesetzten Wert von Baluffi [Bal78].

### 8.3 Darstellung der Diffusionsergebnisse in Silber

---

Vor den Diffusionsglühungen wurden alle Proben zunächst noch einer thermischen Vorbehandlung bei der entsprechend Temperatur unterzogen, um die Gleichgewichtssegregation innerhalb der Korngrenzen zu realisieren. Zwei Diffusionsexperimente, bei 673 und 573 K, wurden in Harrisons B-Regime durchgeführt ( $\alpha < 0,1$ ) und eine Messung in Harrisons C-Regime ( $\alpha > 1$ ). Die gemessenen Konzentrations-Weg-Profile sind in Abb. 59 dargestellt. Aus dem linearen Anteil der Profile wurden die Diffusionskoeffizienten bzw. das Dreierprodukt ermittelt.

Bei den im B-Regime gemessenen Proben lässt sich zunächst nur das Tripelprodukt  $P = s\delta D_{\text{KG}}$  bestimmen. Dieses vereinfacht sich jedoch im Falle von Selbstdiffusion zum Zweierprodukt  $P = \delta D_{\text{KG}}$ , da der Segregationsfaktor  $s$  für Selbstdiffusion eins beträgt. Die erhaltenen Zweierprodukte (bei 673 K und 573 K) wurden noch durch die konstante Korngrenzenbreite von 0,5 nm geteilt und zusammen mit dem direkt bestimmten Diffusionskoeffizienten (bei 473 K) in ein Arrhenius-Diagramm eingetragen. Ein Vergleich mit den Literaturdaten von Sommer und Herzig [SH92], Robinson und Peterson [RP72], Gas und Bernardini [GB78] und Kayodorov et al. [KKT68] zeigt eine gute Übereinstimmung der gemessenen Diffusionskoeffizienten mit der von Sommer ermittelten Arrhenius-Beziehung. Alle Diffusionskoeffizienten weichen systematisch zu niedrigeren Werten ab.

Dies lässt darauf schließen, dass  $\delta=0,5$  nm eine gute Abschätzung für die Diffusionskorngrenzenbreite in Ag ist. Dies wird später auch für  $\alpha$ -Ti bestätigt und ist in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten [SH92][GBB92][AT81][DHK<sup>+</sup>02a][DHK<sup>+</sup>03][DLH07]. Weitere nicht auf Diffusionsmessungen basierende Untersuchungen der Korngrenzenbreite ergeben vergleichbare Werte für die strukturelle Korngrenzenbreite [RKW10].

### 8.3 Darstellung der Diffusionsergebnisse in Silber

$T$ [K]	$t$ [s]	$D_V$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	$\alpha$	$\beta$	$P$ [ $\text{m}^3/\text{s}$ ]	$D_{\text{KG,GK}}$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
423	655200	$4,83 \cdot 10^{-30}$	4,647	-	$1,86 \cdot 10^{-24}$	$3,71 \cdot 10^{-15}$
573	345600	$1,36 \cdot 10^{-21}$	0,012	$8,29 \cdot 10^7$	$4,89 \cdot 10^{-22}$	$9,78 \cdot 10^{-13}$
673	176400	$2,71 \cdot 10^{-19}$	0,001	$3,41 \cdot 10^5$	$3,82 \cdot 10^{-21}$	$7,64 \cdot 10^{-12}$

Tabelle 13: Experimentelle Parameter und Diffusionskoeffizienten der grobkristallinen Silberproben.

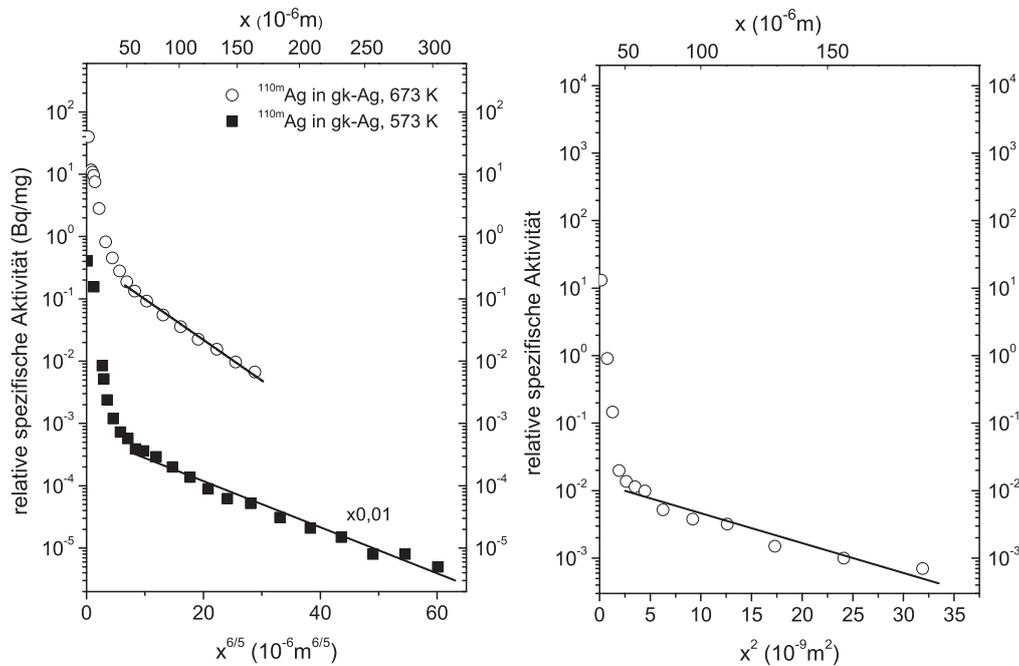


Abbildung 59: Gemessene Konzentrations-Weg Profile zur Korngrenzen-selbstdiffusion in grobkristallinem Silber. Links: Auftragung nach Harrison's B-Regime für die Messungen bei 573 und 673 K. Rechts: Auftragung nach Harrison's C-Regime für die Messung bei 423 K. Um die Profile besser miteinander vergleichen zu können, wurde die relative spezifische Aktivität ausgewählter Profile mit dem angegebenen Faktor multipliziert.

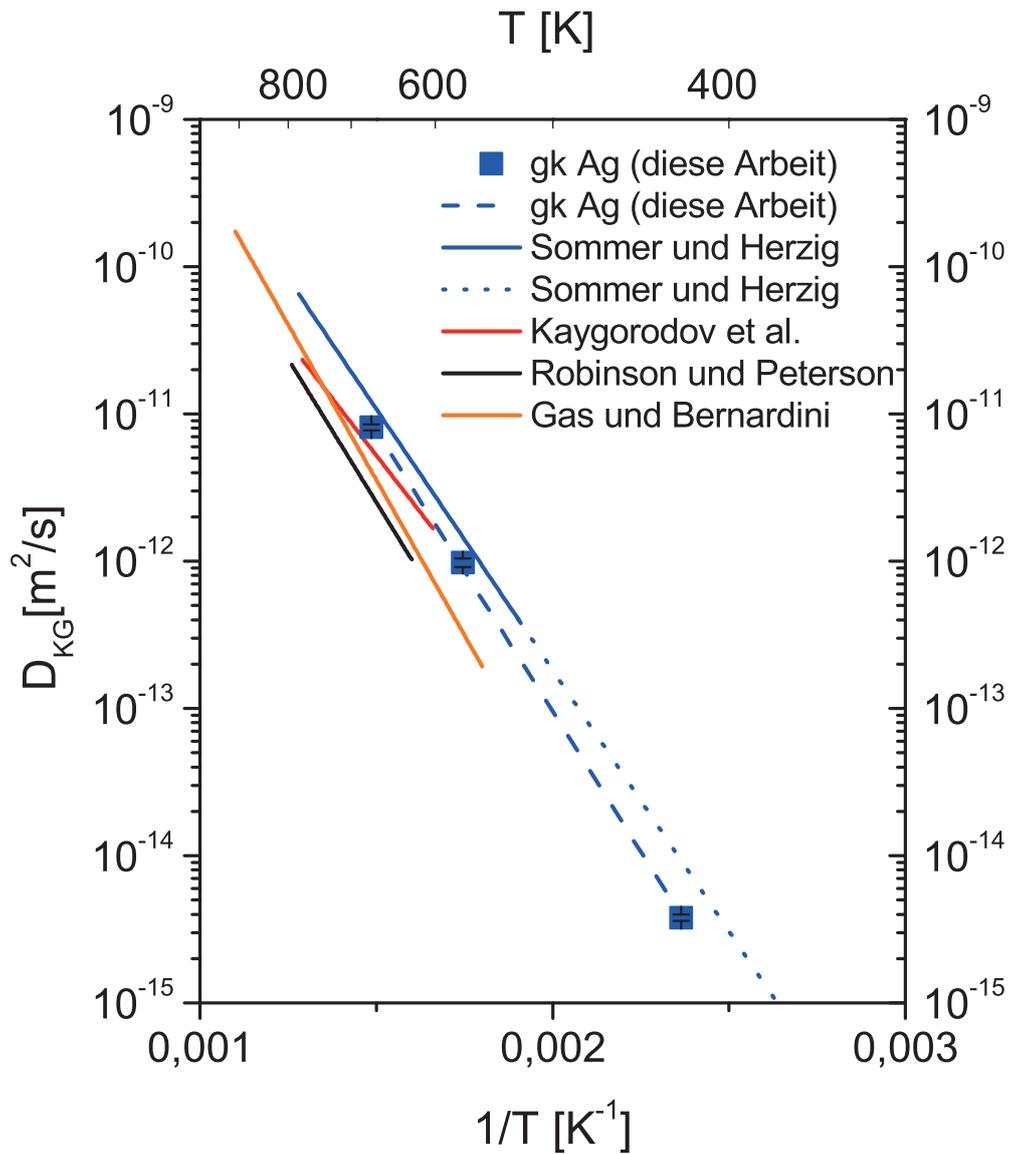


Abbildung 60: Darstellung der gemessenen Diffusionskoeffizienten in grobkristallinem Silber verglichen mit Arrhenius-Beziehungen von Sommer und Herzig [SH92], Robinson und Peterson [RP72], Gas und Bernardini [GB78] und Kaygorodov et al. [KKTT68].

### 8.3.2 Feinkristallines Material

Die Korngrenzenselbstdiffusion wurde zwischen 293 K und 373 K untersucht. Dabei wurde das Radioisotop  $^{110m}\text{Ag}$  verwendet. Die Glühtemperaturen sowie die Glühzeiten der Diffusionsglühungen wurden so gewählt, dass die Bedingung für Korngrenzendiffusion in HARRISON'S C-Regime eingehalten werden konnte ( $\alpha > 1$ ).

Typische Diffusionsprofile der stark deformierten Proben nach einem ECAP-Pass sind in Abb. 61 dargestellt. Der Einfluss der stärkeren Deformation, zweiter und dritter ECAP-Pass, auf die Diffusionseigenschaften wird erst im weiteren Verlauf der Arbeit diskutiert. Bei der Betrachtung der Konzentrations-Weg-Profile fällt auf, dass es mehrere Bereiche gibt die sich linear fitten lassen. Dies deutet darauf hin, dass in den stark deformierten Proben verschiedene Kurzschlussdiffusionspfade existieren, welche eine höhere Diffusivität zeigen als relaxierte Großwinkelkorngrenzen. Diese Feststellung soll in der Diskussion näher beleuchtet werden.

Die unterschiedlichen Diffusionspfade werden im Folgenden bezeichnet mit:

- langsam = relaxierte Großwinkelkorngrenzen, gekennzeichnet durch blaue Symbole
- schnell = schneller Diffusionspfad (wird im Laufe der Diskussion den Nichtgleichgewichtskorngrenzen zugeordnet, gekennzeichnet durch rote Symbole
- ultraschnell = ultraschneller Diffusionspfad (wird im Laufe der Diskussion perkolierter Porosität zugeordnet, gekennzeichnet durch schwarze Symbole

### 8.3 Darstellung der Diffusionsergebnisse in Silber

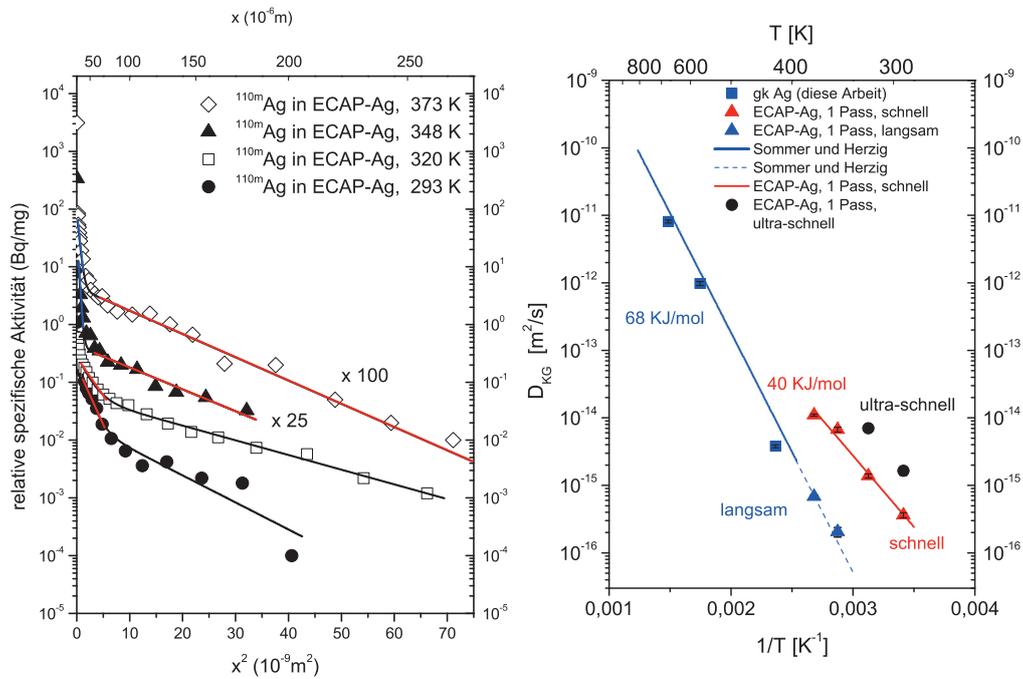


Abbildung 61: Links: Gemessene Konzentrations-Weg Profile zur Korngrenzen selbstdiffusion in ECAP verformten Silber (nach dem ersten Pass). Um die Profile besser miteinander vergleichen zu können, wurde die relative spezifische Aktivität ausgewählter Profile mit dem angegebenen Faktor multipliziert. Rechts: Arrhenius-Beziehung in ECAP-deformierten Silber (1. Pass) verglichen mit der von Sommer und Herzig [SH92] gemessenen Arrhenius-Beziehung für die Korngrenzendiffusion in grobkristallinem Silber.

## 8.4 Diskussion

---

$T$ [K]	$t$ [s]	$D_V$ [m <sup>2</sup> /s]	$\alpha$	$D_{KG}$ [m <sup>2</sup> /s]	Kurzschlusspfad
293	1296000	$2,20 \cdot 10^{-37}$	$1,48 \cdot 10^5$	$3,62 \cdot 10^{-16}$	schnell
293	1296000	$2,20 \cdot 10^{-37}$	$1,48 \cdot 10^5$	$1,70 \cdot 10^{-15}$	ultraschnell
320	581400	$7,87 \cdot 10^{-34}$	$1,17 \cdot 10^4$	$1,38 \cdot 10^{-15}$	schnell
320	581400	$7,87 \cdot 10^{-34}$	$1,17 \cdot 10^4$	$7,00 \cdot 10^{-15}$	ultraschnell
348	432000	$1,34 \cdot 10^{-31}$	$1,04 \cdot 10^3$	$1,59 \cdot 10^{-16}$	langsam
348	432000	$1,34 \cdot 10^{-31}$	$1,04 \cdot 10^3$	$6,71 \cdot 10^{-15}$	schnell
373	259200	$6,83 \cdot 10^{-30}$	188	$4,94 \cdot 10^{-16}$	langsam
373	259200	$6,83 \cdot 10^{-30}$	188	$1,10 \cdot 10^{-14}$	schnell

---

Tabelle 14: Diffusionskoeffizienten der stark deformierten Silberproben nach einem ECAP-Durchlauf in Abhängigkeit von der Temperatur. Für die Berechnung der Volumendiffusionskoeffizienten wurde die Arrhenius-Beziehung von Lam et al. [LRMN73] verwendet. Die Bezeichnungen der Kurzschlusspfade sind dem Text zu entnehmen.

## 8.4 Diskussion

### 8.4.1 Thermische Stabilität der Mikrostruktur - Einfluss der Diffusionsglühungen

Für das stark plastisch verformte Silber konnte das EBSD-Verfahren zur Analyse der Mikrostruktur verwendet werden. Um den Einfluss der Diffusionsglühungen auf die Stabilität der Mikrostruktur einschätzen zu können, wurde dieselbe Probenstelle vor und nach dem Anlassen der Proben bei den verwendeten Glühtemperaturen betrachtet. Da nur eine begrenzte Menge an Probenmaterial zur Verfügung stand, wurden mehrere Glühungen an derselben Probe durchgeführt.

Abb. 62-66 zeigen EBSD Aufnahmen nach verschiedenen Glühungen. Die Glühtemperaturen entsprachen den für die Diffusionsmessungen verwendete-

ten Temperaturen. Bei 320 und 348 K sind die gewählten Glühzeiten kürzer als die Glühzeiten der Diffusionsmessungen bei der gleichen Temperatur. Bis zu einer Temperatur von 348 K ändert sich die Mikrostruktur der Proben, unabhängig vom Verformungsgrad, nicht. Bei der höchsten Glühtemperatur (373 K) findet Kornwachstum statt. Während bei den ECAP-Proben, welche am schwächsten verformt wurden (ein ECAP-Pass), nur einige Körner wachsen, ändert sich bei den stärker verformten Proben die gesamte beobachtete Mikrostruktur. Nach einer Glühung bei 473 K für 17 h sind alle Proben vollständig rekristallisiert.

### **Zusammenfassung des Abschnittes:**

- Nach einer Glühung bei 373 K für 3 d, entspricht der Diffusionsglühung bei der höchsten Temperatur, konnte Kornwachstum festgestellt werden. Während sich nach einem ECAP-Pass nur ein Teil der Mikrostruktur verändert, wachsen die Körner nach zwei bzw. drei ECAP-Pässen im gesamten beobachteten Bereich.
- Nach Glühungen bei 320 K (für 3 d) und 348 K (1 d) ist kein signifikanter Einfluss auf die Mikrostruktur der Proben feststellbar.

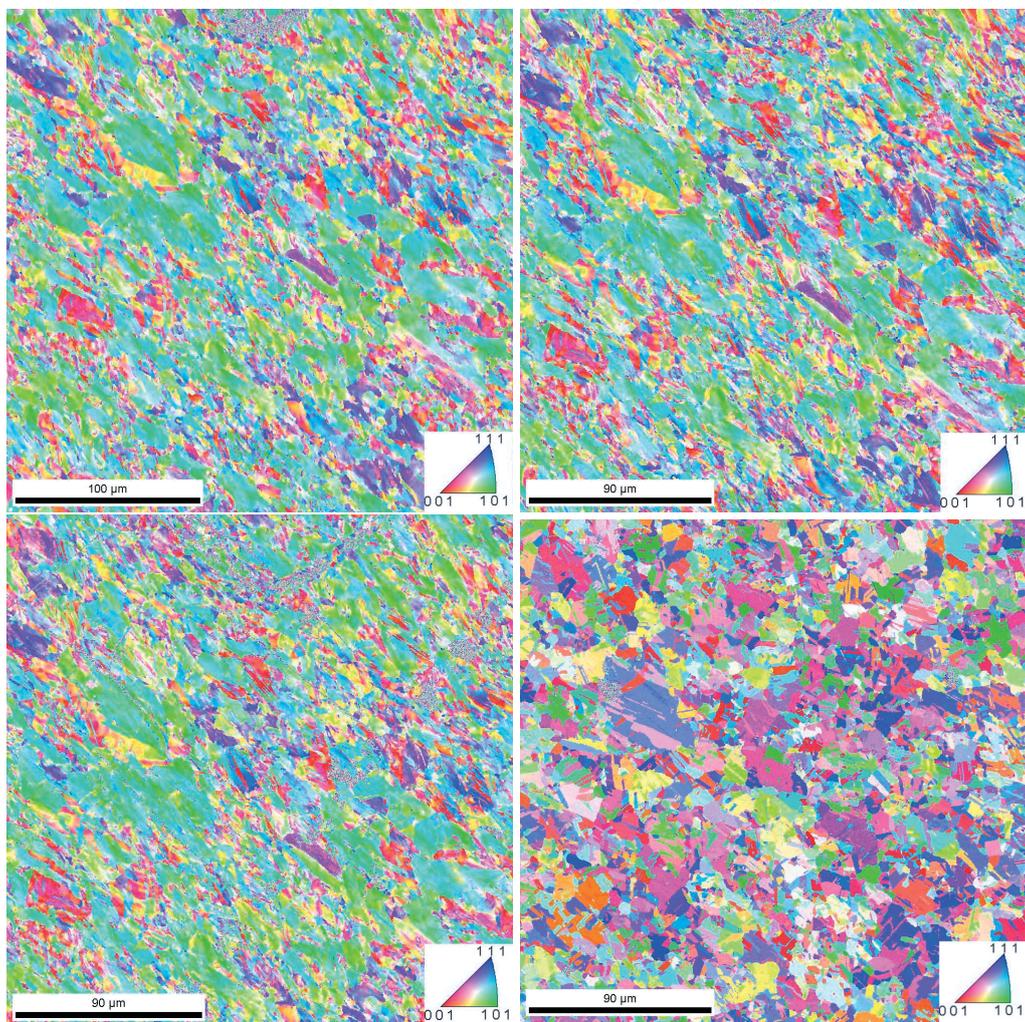


Abbildung 62: EBSD-Aufnahmen von stark plastisch verformtem Silber nach dem ersten ECAP-Pass. Oben links: Mikrostruktur nach der Deformation. Oben rechts: dieselbe Probenstelle nach thermischer Vorbehandlung bei 320 K für 3 Tage. Unten links: dieselbe Probenstelle nach zusätzlicher thermischer Vorbehandlung bei 348 K für einen Tag. Unten rechts: dieselbe Probenstelle nach zusätzlicher thermischer Vorbehandlung für 17 Stunden bei 473 K. Farbkodierung nach inverser Polfigur [001].

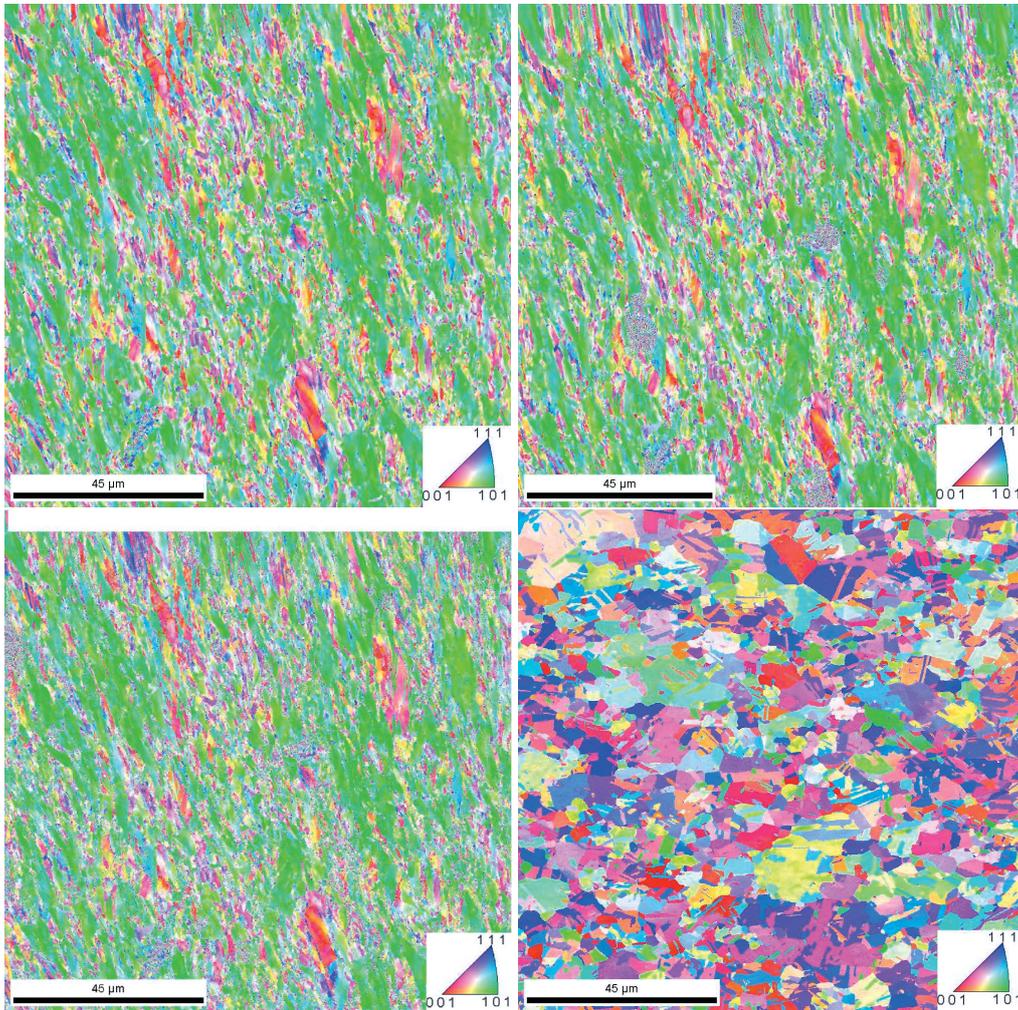


Abbildung 63: EBSD-Aufnahmen von stark plastisch verformtem Silber nach dem zweiten ECAP-Pass. Oben links: Mikrostruktur nach der Deformation. Oben rechts: dieselbe Probenstelle nach thermischer Vorbehandlung bei 320 K für 3 Tage. Unten links: dieselbe Probenstelle nach zusätzlicher thermischer Vorbehandlung bei 348 K für einen Tag. Unten rechts: eine andere Probenstelle nach zusätzlicher thermischer Vorbehandlung für 17 Stunden bei 473 K. Farbkodierung nach inverser Polfigur [001].

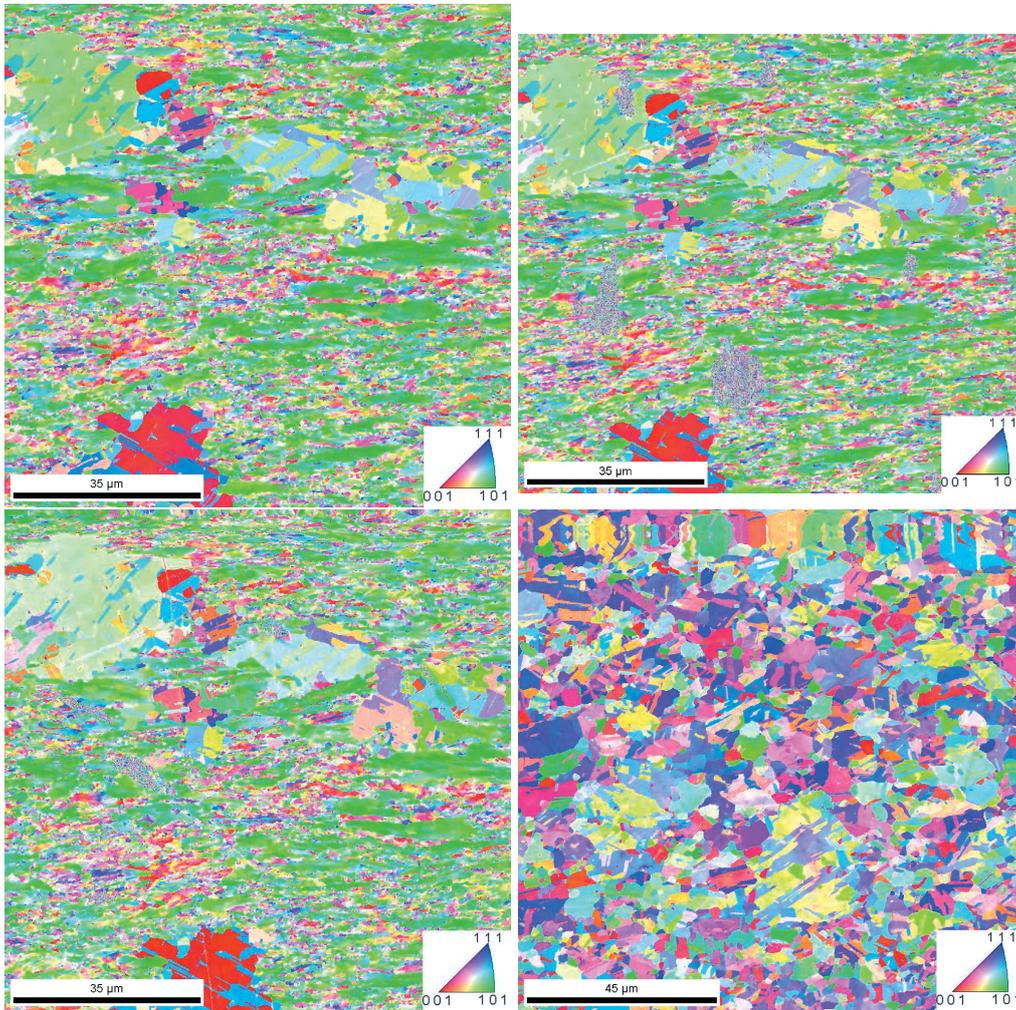


Abbildung 64: EBSD-Aufnahmen von stark plastisch verformtem Silber nach dem dritten ECAP-Pass. Oben links: Mikrostruktur nach der Deformation. Oben rechts: dieselbe Probenstelle nach thermischer Vorbehandlung bei 320 K für 3 Tage. Unten links: dieselbe Probenstelle nach zusätzlicher thermischer Vorbehandlung bei 348 K für einen Tag. Unten rechts: eine andere Probenstelle nach zusätzlicher thermischer Vorbehandlung für 17 Stunden bei 473 K. Farbkodierung nach inverser Polfigur [001].

## 8.4 Diskussion

---

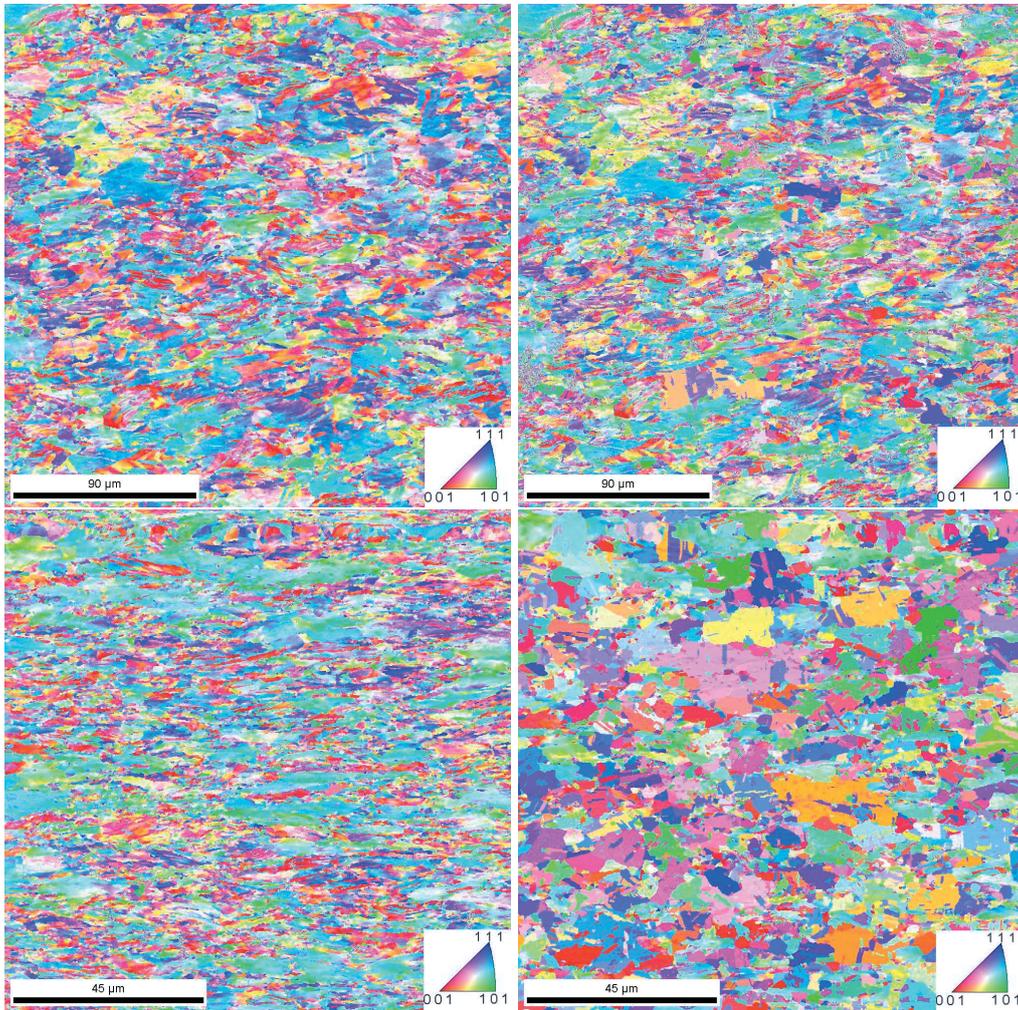


Abbildung 65: EBSD-Aufnahmen von stark plastisch verformtem Silber nach dem ersten und zweiten ECAP-Pass, Oben links: Mikrostruktur nach dem ersten Pass. Oben rechts: dieselbe Probenstelle nach thermischer Vorbehandlung bei 373 K für 3 Tage. Unten links: Ausgangszustand nach dem zweiten ECAP-Pass. Unten rechts: dieselbe Probenstelle nach thermischer Vorbehandlung bei 373 K für 3 Tage. Farbkodierung nach inverser Polfigur [001].

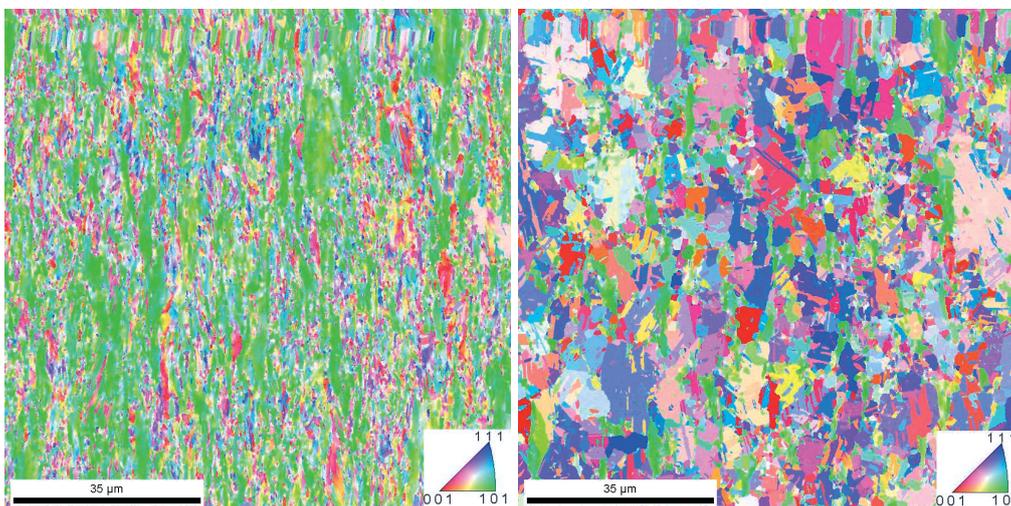


Abbildung 66: EBSD-Aufnahmen von stark plastisch verformtem Silber nach dem dritten ECAP-Pass. Links: Ausgangszustand nach der Deformation. Rechts: dieselbe Probenstelle nach thermischer Vorbehandlung bei 373 K für 3 Tage. Farbkodierung nach inverser Polfigur [001].

#### 8.4.2 Einfluss der stärkeren Deformation auf das Diffusionsverhalten

Im Falle von Silber konnte die Auswirkung des zweiten und dritten ECAP Durchlaufes (Route A) auf den atomaren Transport untersucht werden. Eine Analyse der Mikrostruktur (Abschnitt 6.1) zeigt, dass sich die mittlere Korngröße mit zunehmender Deformation erwartungsgemäß verringert. Welchen Einfluss hat die höhere Verformung nun auf die Diffusion?

Vergleicht man die erhaltenen Diffusionskoeffizienten nach dem zweiten und dritten ECAP-Pass (siehe Tab. 15 und Tab. 16) mit denen nach dem ersten Pass, so stellt man fest, dass sich die Korngrenzendiffusion nicht weiter erhöht, d. h. nach dem ersten Pass existieren bereits die schnellsten Diffusionswege (Abb. 68). Eher das Gegenteil ist der Fall. Fast alle Proben zeigen bei identischen Glühbedingungen eine niedrigere Diffusivität.

Die schnellen Diffusionswege (vorher durch die roten Punkte dargestellt) sind nach dem zweiten und dem dritten ECAP-Pass noch vorhanden, allerdings nicht bei 373 K. Aus den Konzentrations-Weg-Profilen bei 373 K konnte nur ein Anteil ermittelt werden. Dieser entspricht der Diffusion entlang von Großwinkelkorn Grenzen. Die letzten Messpunkte wurden nicht für die Auswertung verwendet. Man kann vermuten, dass noch ein paar schnelle Diffusionswege vorhanden sind. Allerdings reicht die Sensitivität der Messmethode nicht aus, um diese noch zu erfassen. Zudem zeigen die Mikrostrukturuntersuchungen (Abschnitt 6.4.1), dass in dem beobachteten Bereich bei 373 K bereits Kornwachstum stattfindet. Verglichen mit dem ersten Pass wächst jedoch nicht nur ein Teil der Körner, sondern die Kornvergrößerung geschieht im gesamten Bereich.

Die ultraschnellen Diffusionswege (schwarze Punkte) konnten nur nach 3 ECAP-Pässen bei 320 K beobachtet werden. Die Ursache für dieses Verhalten der Ag-Proben nach stärkerer Deformation ist noch nicht verstanden. Bei den weiteren Berechnungen werden daher nur die Ag-Proben nach dem ersten ECAP-Pass untersucht. Es kann jedoch zwei mögliche Ursachen für die langsamere Diffusion geben:

- Die schnellen und ultraschnellen Diffusionswege sind teilweise relaxiert.
- Die schnellen und ultraschnellen Diffusionswege sind nicht vollständig perkoliert. Dadurch sind die gemessenen Diffusionskoeffizienten nicht so hoch [CS06].

### **Zusammenfassung des Abschnittes:**

- Bereits nach dem ersten ECAP-Pass sind die schnellsten Diffusionspfade vorhanden.

## 8.4 Diskussion

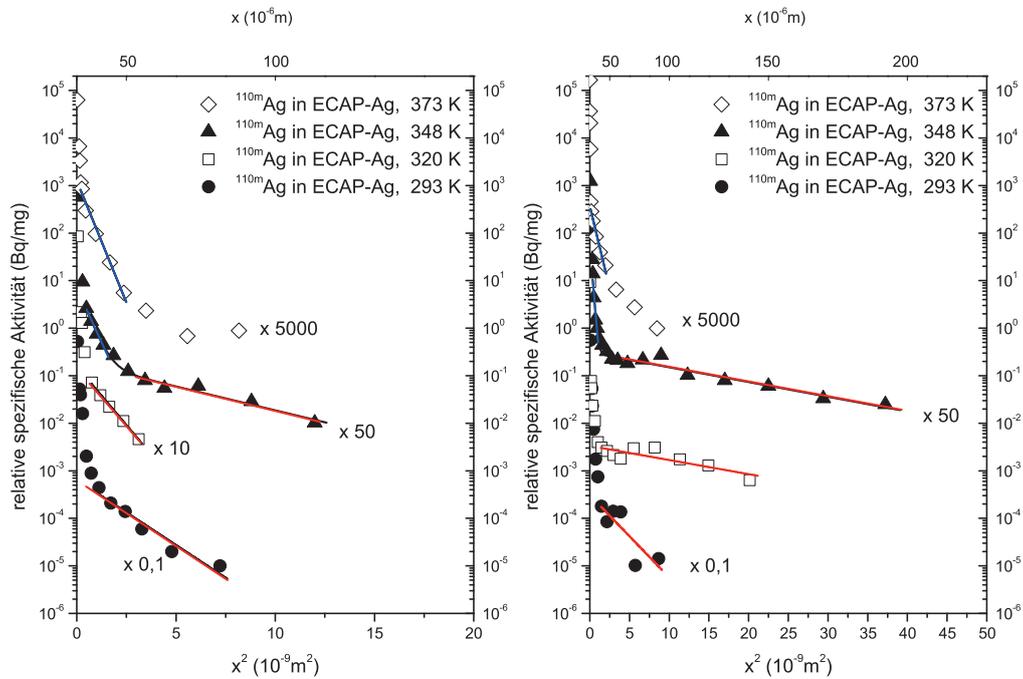


Abbildung 67: Gemessene Konzentrations-Weg Profile zur Korngrenzen-selbstdiffusion in feinkristallinem Silber. Links: Konzentrations-Weg-Profile nach dem zweiten ECAP-Pass. Rechts: Konzentrations-Weg-Profile nach dem dritten Pass. Um die Profile besser miteinander vergleichen zu können, wurde die relative spezifische Aktivität ausgewählter Profile mit dem angegebenen Faktor multipliziert.

## 8.4 Diskussion

---

$T$ [K]	$t$ [s]	$D_V$ [m <sup>2</sup> /s]	$\alpha$	$D_{KG}$ [m <sup>2</sup> /s]	Kurzschlusspfad
293	1296000	$2,20 \cdot 10^{-36}$	$1,48 \cdot 10^5$	$4,28 \cdot 10^{-16}$	schnell
320	581400	$7,87 \cdot 10^{-34}$	$1,17 \cdot 10^4$	$3,88 \cdot 10^{-16}$	schnell
348	432000	$1,34 \cdot 10^{-31}$	$1,04 \cdot 10^3$	$2,41 \cdot 10^{-15}$	schnell
373	259200	$6,83 \cdot 10^{-30}$	188	$5,80 \cdot 10^{-16}$	langsam

Tabelle 15: Diffusionskoeffizienten und Glühzeiten der stark deformierten Silberproben nach zwei ECAP-Pässen. Die Volumendiffusionskoeffizienten und  $\alpha$  wurden nach der Arrhenius-Beziehung von Lam et al. [LRMN73] bestimmt.

$T$ [K]	$t$ [s]	$D_V$ [m <sup>2</sup> /s]	$\alpha$	$D_{KG}$ [m <sup>2</sup> /s]	Kurzschlusspfad
293	1296000	$2,20 \cdot 10^{-36}$	$1,48 \cdot 10^5$	$4,68 \cdot 10^{-16}$	schnell
320	581400	$7,87 \cdot 10^{-34}$	$1,17 \cdot 10^4$	$5,77 \cdot 10^{-15}$	ultraschnell
348	432000	$1,34 \cdot 10^{-31}$	$1,04 \cdot 10^3$	$1,23 \cdot 10^{-14}$	schnell
373	259200	$6,83 \cdot 10^{-30}$	188	$4,83 \cdot 10^{-16}$	langsam

Tabelle 16: Diffusionskoeffizienten der stark deformierten Silberproben nach drei ECAP-Pässen in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Volumendiffusionskoeffizienten und  $\alpha$  wurden nach der Arrhenius-Beziehung von Lam et al. [LRMN73] bestimmt.

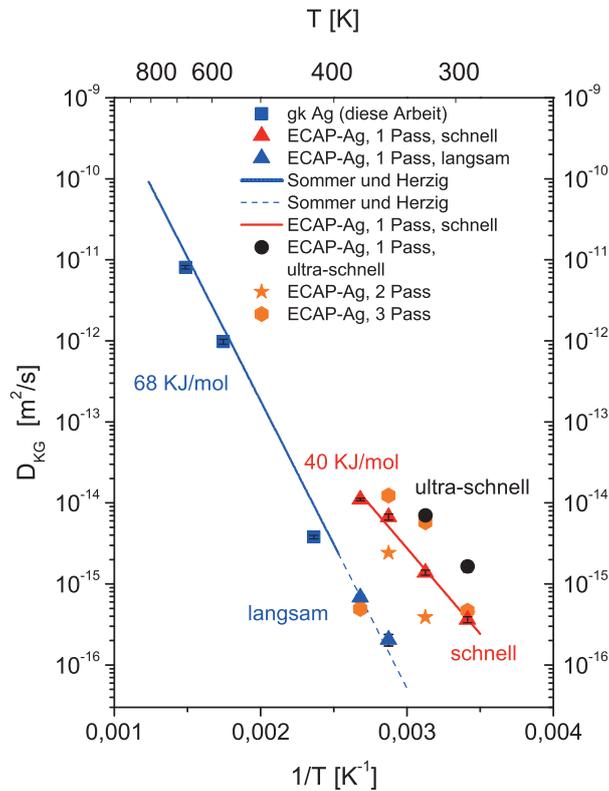


Abbildung 68: Vergleich der Diffusionskoeffizienten in ECAP-verformten Ag nach dem ersten, zweiten und dritten Pass mit der Arrhenius-Beziehung von Sommer und Herzig [SH92].

### 8.4.3 Einfluss von Versetzungen auf die Ausdiffusion ins Volumen

Stark plastisch verformte Materialien weisen verglichen mit ihren rekristallisierten grobkristallinen Gegenpart eine sehr hohe Versetzungsdichte auf (SPD Materialien: typischerweise  $10^{14} \text{ m}^{-2}$  -  $10^{16} \text{ m}^{-2}$ , Beispiele: Ag [HGK<sup>+</sup>13], Cu [SS<sup>+</sup>05], grobkristalline rekristallisierte Metalle:  $10^{10} \text{ m}^{-2}$  [Got07]). Versetzungen gelten als Kurzschlussdiffusionspfade und können somit die Ausdiffusion aus der Korngrenze in das angrenzende Kornvolumen erhöhen [DGRH04][KE99].

## 8.4 Diskussion

Regime [KE99]	Bedingung	$D_{V,\text{eff}}$ [m <sup>2</sup> /s]	Ref	Regime nach [DHK <sup>+</sup> 02a][DHK <sup>+</sup> 02b]
D <sub>1</sub>	$\sqrt{D_V t} < 0,3b$	$g_d^2 D_d$	[KE99]	C-C
D <sub>2</sub>	$b < \sqrt{D_V t} < 0,3b/\sqrt{g_d}$	$\frac{10,6(\sqrt{D_V t}/b)^{1,68}}{A^2} g_d^2 D_d$	[DGRH04]	B-B
D <sub>3</sub>	$b/g_d < \sqrt{D_V t}$	$g_d D_d + (1 - g_d) D_V$	[KE99]	A-B

Tabelle 17: Diffusionsstadien nach dem Modell von Klinger [KE99] und Divinski [DGRH04]. Der effektive Ausdiffusionskoeffizient ( $D_{V,\text{eff}}$ ) ist die Überlagerung der Volumen- und Versetzungsdiffusion.

Klinger und Rabkin [KE99] haben durch detaillierte Untersuchungen herausgefunden, dass die Harrison Regime in Anwesenheit von hohen Versetzungsdichten erweitert werden müssen. Sie führten zwei neue kinetische Regime,  $D_1$  und  $D_3$ , ein. Divinski et al. [DGRH04] führten ein Zwischenregime,  $D_2$  (B-B), ein. In jedem der drei Regime wird der Volumendiffusionskoeffizient durch einen effektiven Diffusionskoeffizienten ersetzt, der durch die Überlagerung von Versetzungsdiffusion und Volumendiffusion entsteht. In Tab. 17 sind die Regime mit ihren jeweiligen Bedingungen und dem zugehörigen effektiven Diffusionskoeffizienten angegeben. Der Faktor  $g_d$  steht für den Volumenanteil der Versetzungen. Nähert man den Bereich erhöhter Diffusivität einer Versetzung durch einen Zylinder dessen Radius der Burgersvektor ist, so erhält man für den Faktor  $g_d$  die folgende Gestalt [DGRH04]:

$$g_d = \pi b^2 \rho. \quad (94)$$

Hierbei ist  $\rho$  die Versetzungsdichte innerhalb des Materials und  $b$  der Burgersvektor. Mit der aus den DSC-Messungen bestimmten Versetzungsdichte (1 Pass =  $6,80 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ ) erhält man für den Faktor  $g_d$  einen Wert von:

$$g_d = \pi b^2 \rho = \pi(0,288 \cdot 10^{-9} \text{ m})^2 \cdot 6,80 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2} = 1,77 \cdot 10^{-3}. \quad (95)$$

Um quantitative Aussagen über den Einfluss von Versetzungen auf die Ausdiffusion machen zu können, muss neben der Versetzungsdichte auch der Versetzungsdiffusionskoeffizienten ( $D_d$ ) bekannt sein. Die Diffusion entlang von Versetzungen ist in Silber ungefähr einen Faktor 10 langsamer als Diffusion entlang von relaxierten Großwinkelkorngrenzen [SH92]. Turnbull und Hofmann haben die Diffusion entlang von Korngrenzen mit verschiedenen Missorientierungswinkeln ( $9^\circ, 13^\circ, 16^\circ$  und  $28^\circ$ ), unter Stadium B Bedingungen, im Temperaturintervall von 673 bis 797 K, bestimmt [TH54]. Herzig und Sommer [SH92] verwendeten die Arrhenius-Darstellungen der  $9^\circ, 13^\circ$  und  $16^\circ$  Korngrenzen und berechneten anhand des 'dislocation pipe model' eine neue Arrhenius-Beziehung für die Versetzungsdiffusion. Das 'dislocation pipe model' stellt einen Zusammenhang zwischen dem im Stadium B gemessenen Dreierprodukt, oder im Falle von Selbstdiffusion Zweierprodukt, und dem Versetzungsdiffusionskoeffizienten her:

$$P = \delta D_{\text{KG}} = \frac{D_d l_d^2}{d} = \frac{2D_d l_d^2 \sin \Theta/2}{b}. \quad (96)$$

Hierbei ist  $l_d$  der Durchmesser des Versetzungskerns ( $l_d \approx 5 \cdot 10^{-10}$  m) und  $d$  der Versetzungsabstand in Kleinwinkelkorngrenzen mit Winkel  $\Theta$  und  $b$  ist der Burgersvektor für eine [100]-Kippkorngrenze in Ag ( $b = a[010] = 0,408$  nm). Die von Sommer und Herzig berechnete Arrhenius-Beziehung hat die folgende Gestalt [SH92]:

$$D_d(T) = 4,61 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{76,02 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ m}^2\text{s}^{-1}. \quad (97)$$

Alle in dieser Arbeit gemessenen Konzentrations-Weg-Profile erfüllen die Bedingungen für Diffusion im  $D_1$  Regime, da die mittlere Diffusionslänge im Kornvolumen kleiner ist als  $0,3 b$ . Daher wird der effektive Diffusionskoeffizient durch  $g_d^2 D_d$  berechnet.

Aus Tab. 18 wird deutlich, dass die erhöhte Ausdiffusion, aufgrund der hohen Versetzungsdichte, einen signifikanten Einfluss auf die Diffusions-Kinetik hat

## 8.4 Diskussion

$T$ [K]	$t$ [s]	$D_V$ [m <sup>2</sup> /s]	$\sqrt{D_V t}$ [m]	$D_d$ [m <sup>2</sup> /s]	$D_{V,\text{eff}}$ [m <sup>2</sup> /s]	$\alpha_{\text{eff}}$
293	1296000	$2,20 \cdot 10^{-36}$	$1,63 \cdot 10^{-15}$	$1,29 \cdot 10^{-19}$	$4,06 \cdot 10^{-25}$	0,35
320	581400	$7,87 \cdot 10^{-34}$	$2,18 \cdot 10^{-14}$	$1,80 \cdot 10^{-18}$	$5,65 \cdot 10^{-24}$	0,14
348	432000	$1,34 \cdot 10^{-31}$	$2,40 \cdot 10^{-13}$	$1,79 \cdot 10^{-17}$	$5,63 \cdot 10^{-23}$	0,05
373	259200	$6,83 \cdot 10^{-30}$	$1,33 \cdot 10^{-12}$	$1,04 \cdot 10^{-16}$	$3,27 \cdot 10^{-22}$	0,03

Tabelle 18: Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten nach dem Modell von Klinger und Rabkin [KE99]. Der Volumendiffusionskoeffizient wurde mit der Arrhenius-Beziehung von Lam et al. [LRMN73] bestimmt. Der Versetzungsdiffusionskoeffizient wurde mit der nach Sommer und Herzig neu berechneten Arrhenius-Beziehung berechnet [SH92].

(insbesondere oberhalb von 320 K), sofern die Versetzungsdichte während der Diffusionsglühung als konstant angenommen wird. Ursprünglich wurde die Diffusion aus den Korngrenzen nur durch die Volumendiffusion ( $D_V$ ) bestimmt. In diesem Falle konnten alle Konzentrations-Weg-Profile nach Harrisons C-Kinetik ausgewertet werden ( $\alpha > 1$ ). Nach dem Modell von Rabkin und Klinger [KE99] muss die Volumendiffusion aber durch einen neuen effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{V,\text{eff}}$  ersetzt werden, der aufgrund der hohen Versetzungsdichte einige Dekaden größer ist als die Volumendiffusion. Demnach müssen die Konzentrations-Weg-Profile bei 348 und 373 K nicht nach Harrisons C-Kinetik, sondern nach Harrisons B-Kinetik ausgewertet werden, da der Faktor  $\alpha_{\text{eff}}$  kleiner ist als 0,1. Die bei 320 und 293 K durchgeführten Diffusionsmessungen befinden sich nach dem Modell im Übergangsbereich zwischen Harrisons B und C-Regime. Nach 2 bzw. drei ECAP-Pässen ist der Einfluss der Versetzungsdichte auf die Ausdiffusion aus den Korngrenzen vergleichbar, da der Parameter  $\alpha_{\text{eff}}$  invers proportional zur Versetzungsdichte ist (siehe Gl. 98 weiter unten). Das Verhältnis der Versetzungsdichten zwischen dem 2 bzw. dritten Pass und dem ersten Pass ist ungefähr 1 (2

Pass: 0,9, 3 Pass 1,34,  $\alpha_{\text{eff}}$  ist also nach dem zweiten Pass um einen Faktor 1,11 kleiner und nach dem dritten ECAP-Pass ca. um einen Faktor 1,34 größer als nach dem ersten Pass). Die Auswertung müsste analog zum ersten ECAP-Pass geändert werden.

Wie verändern sich nun die Diffusionskoeffizienten? Legt man die Arrhenius-Beziehung von Sommer [SH92], welche durch Messungen am grobkristallinen Ausgangsmaterial der ECAP-Proben verifiziert werden konnte, zugrunde, so sollte bei 373 K Diffusion entlang relaxierter Großwinkelkorngrenzen messbar sein, da  $\sqrt{D_{\text{KG}}t}$  ca. 13,5  $\mu\text{m}$  beträgt. Jedoch muss nach dem Modell von Klinger und Rabkin das Konzentrations-Weg-Profil nach Harrisons B-Regime ausgewertet werden, wobei die Ausdiffusion aus den Korngrenzen in das angrenzende Volumen durch den effektiven Diffusionskoeffizienten bestimmt wird.

Die Auswertung des Konzentrations-Weg-Profiles bei 373 K muss also statt nach Harrisons C-Kinetik nach der B-B-Kinetik von Divinski et al. [DHK<sup>+</sup>02a] erfolgen. Die Werte für die Dreierprodukte bei 373 K betragen 1,26  $\cdot 10^{-23} \text{m}^3/\text{s}$  (langsame Anteil, neu ausgewertet) und 1,38  $\cdot 10^{-22} \text{m}^3/\text{s}$  (schnelle Anteil, neu ausgewertet). Dividiert man diese Werte durch die Korngrenzenbreite ( $\delta=0,5$  nm), so erhält man für  $D_{\text{KG}} = 2,52 \cdot 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$  (langsame Anteil, neu ausgewertet) und  $D_{\text{KG}} = 2,76 \cdot 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$  (schnelle Anteil, neu ausgewertet). Die Diffusivitäten sind wesentlich schneller als Korngrenzendiffusion entlang von relaxierten Großwinkelkorngrenzen, welche  $D_{\text{KG}} = 6,98 \cdot 10^{-16} \text{m}^2/\text{s}$  beträgt. Es ist jedoch physikalisch glaubwürdiger, davon auszugehen dass die Diffusion entlang gewöhnlicher Korngrenzen einen messbaren Beitrag liefert. Daher steht die Auswertung nach dem Modell von Rabkin und Klinger [KE99] im Widerspruch zu den Erwartungen.

Stellen wir nun einmal die experimentellen Daten und das Modell gegenüber um eine mögliche Ursache für die oben genannten Problematik zu finden. Für das Modell von Rabkin und Klinger sind zwei experimentelle Größen

von Bedeutung:

- die Versetzungsdichte zur Bestimmung des Volumenanteils der Versetzungen
- die temperaturabhängigen Versetzungsdiffusionskoeffizienten zur Berechnung des effektiven Ausdiffusionskoeffizienten.

Der Einfluss beider Größen innerhalb des Modells soll kurz diskutiert werden um eine Ursache für die Diskrepanz zwischen den nach dem Modell berechneten und im Experiment erwarteten Diffusionskoeffizienten zu finden.

Der Parameter  $\alpha_{\text{eff}}$  ist invers proportional zur Versetzungsdichte und invers proportional zur Wurzel des Versetzungsdiffusionskoeffizienten:

$$\alpha_{\text{eff}} = \frac{\delta}{2\sqrt{D_{\text{eff}}t}} = \frac{\delta}{2g_d\sqrt{D_d t}} = \frac{\delta}{2\pi b^2 \rho \sqrt{D_d t}}. \quad (98)$$

Um alle gemessenen Konzentrations-Weg Profile auch weiterhin nach Harrisons C-Kinetik auswerten zu können ( $\alpha_{\text{eff}} > 1$ ) müsste also entweder die Versetzungsdichte, um einen Faktor 30 (auf ca.  $2,1 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ ), oder die gemessenen Versetzungsdiffusionskoeffizienten, um einen Faktor 900, reduziert werden.

Die Versetzungsdichte wurde in Abschnitt 4.1 anhand von kalorimetrischen Messungen bestimmt. Der erhaltene Wert für die Versetzungsdichte ist vergleichbar mit der von Hegedus et al. [HGK<sup>+</sup>13] bestimmten Versetzungsdichte ( $4,2 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ ) in Ag nach starker plastischer Deformation (ECAP B<sub>C</sub>4). Wäre in der Probe nur eine Dichte von  $2,1 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$  vorhanden, welche benötigt wird um die Konzentrations-Weg-Profile weiterhin nach Harrisons C-Kinetik auswerten zu können, so wäre diese mit dem DSC kaum messbar (Die Energie würde ca. 2 bis 3 mJ betragen). Da jedoch bereits alle Prozesse berücksichtigt wurden, welche einen Energiebeitrag zum Rekristallisationssignal liefern könnten, ist die Umrechnung der im DSC freigesetzten Energie unter Verwendung von Formel 88 korrekt.

Wie bereits beschrieben, berechneten Sommer und Herzig [SH92] die Arrhenius-Beziehung für die Versetzungsdiffusion aus den experimentellen Daten von Turnbull und Hofmann [TH54]. Diese neu berechnete Arrhenius-Beziehung verglichen Sommer und Herzig mit den Diffusionskoeffizienten, welche sie aus dem oberflächennahen Bereich (bis zu  $30 \mu\text{m}$  Eindringtiefe) ihrer Konzentrations-Weg Profile im C-Regime ermittelten und stellten eine gute Übereinstimmung mit der neu berechneten Arrhenius-Darstellung fest [SH92]. Daraus schlossen sie, dass die vorderen Anteile der Konzentrations-Weg-Profile durch Versetzungsdiffusion dominiert werden [SH92].

Für die Berechnungen wurde eine konstante Versetzungsdichte angenommen. Die Mikrostrukturuntersuchungen im letzten Abschnitt haben jedoch gezeigt, dass nach einer Glühung bei  $373 \text{ K}$  für  $3 \text{ d}$  (entspricht genau den Bedingungen für die Diffusionsglühung) Kornvergrößerung stattgefunden hat. Daher ist davon auszugehen, dass auch die Versetzungsdichte abgenommen hat. Die verbleibende Versetzungsdichte nach den Diffusionsglühungen ist jedoch nicht bestimmt worden. Des Weiteren ist die zeitliche Änderung der Versetzungsdichte nicht bekannt. Daher kann nur mit einer konstanten Versetzungsdichte gerechnet werden. Als nächstes betrachten wir nun die Anwendbarkeit des theoretischen Modells.

Divinski et al. [DGRH04] verwendeten das Modell von Klinger und Rabkin [KE99] zur Beschreibung des Einflusses der erhöhten Ausdiffusion auf die Korngrenzselbstdiffusion in  $\alpha\text{-Fe}$ . Dazu nahmen sie eine Versetzungsdichte von  $10^{13} \text{ m}^{-2}$  an, welche von Mehrer und Lubbehusen [ML89][ML90] mittels TEM Jahre zuvor in  $\alpha\text{-Fe}$  beobachtet worden war. (Anmerkung: Das Paper von Mehrer et al. enthält keine TEM-Aufnahme welche die genannte Versetzungsdichte zeigt. Es wird im Paper lediglich erwähnt, dass die Versetzungsdichte mit dem Transmissionselektronenmikroskop gemessen wurde.). Unter Berücksichtigung dieser Versetzungsdichte korrigierten Divinski et al. die Krümmung in ihrer Arrhenius-Darstellung [DGRH04].

Der Einfluss der Versetzungsdichte auf die Diffusion in stark plastisch verformten Material kann nicht eindeutig bestimmt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Versetzungsdichte ist nach dem verwendeten Modell korrekt. Die Güte der von Herzig und Sommer [SH92] bzw. Turnbull und Hofmann [TH54] experimentell ermittelten Versetzungsdiffusionskoeffizienten kann nicht überprüft werden. Auch das Modell hat sich in der Literatur bewährt [DGRH04]. Für die weitere Diskussion wurden deshalb die ursprünglich bestimmten Korngrenzendiffusionskoeffizienten verwendet.

Welchen Einfluss haben nun Versetzungen in relaxierten Materialien? Nimmt man für die Versetzungsdichte bei 293 K in relaxiertem Silber einen Wert von  $\rho = 10^{10} \text{ m}^{-2}$  [Got07] an und setzt für den Versetzungsdiffusionskoeffizienten den Wert von  $1,29 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$  ein (nach [SH92]), so erhält man für den effektiven Diffusionskoeffizienten (bei 293 K) einen Wert von  $8,7 \cdot 10^{-37} \text{ m}^2/\text{s}$  ( $D_1$  Regime). Vergleicht man diesen Wert mit dem approximierten Volumendiffusionskoeffizienten nach Lam et al. ( $2,20 \cdot 10^{-36} \text{ m}^2/\text{s}$ ) [LRMN73], so erkennt man, dass die Volumendiffusion in relaxiertem grobkristallinem Material mit einer niedrigen Versetzungsdichte nicht beeinflusst wird.

### Zusammenfassung des Abschnittes:

- Setzt man eine konstante Versetzungsdichte von ca.  $6,8 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$  in Ag ( nach dem ersten ECAP Pass) voraus, so müsste aufgrund der erhöhten Ausdiffusion die Auswertung der Konzentrations-Weg-Profile verändert werden. Da sich die Versetzungsdichte jedoch während der Diffusionsglühungen ändern kann, insbesondere bei 373 K, da bei dieser Temperatur bereits Kornwachstum auftritt, ist die Berücksichtigung des Einflusses der Versetzungsdichte schwierig und wird daher im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter diskutiert.

## 8.5 Ursache der gemessenen erhöhten Diffusivitäten - Mögliche schnelle und ultraschnelle Diffusionspfade

Die gezeigten Konzentrations-Weg Profile lassen auf eine hierarchische Struktur von Diffusionspfaden schließen, welche bereits in verschiedenen Arbeiten zur Diffusion in ultrafeinkörnigen Materialien gefunden wurden. Dies soll am Beispiel von zwei Korngrenzendiffusionsprofilen (links: 373 K, rechts: 320 K, Abb. 69) in plastisch verformten Silber nach einem ECAP-Pass erörtert werden. Das Konzentrations-Weg-Profil bei 373 K (links in Abb. 69) zeigt zwei Bereiche mit gaußischem Verhalten. Der vordere Anteil des Profils, die blaue Gerade, wird durch Diffusion entlang relaxierter Großwinkelkorngrenzen verursacht. Der zweite lineare Bereich, die rote Gerade, stellt einen schnelleren Diffusionspfad dar, dessen Natur im Laufe der Diskussion erläutert wird.

Misst man die Diffusion nun bei tieferen Temperaturen, z. B. bei 320 K (rechts in Abb. 69), so erhält man ebenfalls ein Konzentrations-Weg-Profil mit zwei verschiedenen gaußschen Bereichen. Da in diesem Fall jedoch die Diffusion entlang relaxierter Großwinkelkorngrenzen nicht messbar ist, muss es zwei Diffusionspfade geben, die eine höhere Diffusivität aufweisen als relaxierte Großwinkelkorngrenzen. Denkbare schnellere Diffusionswege in stark plastisch verformten Materialien sind:

- Perkolierte Porosität [RBSD09b][RBSD09a][DRB<sup>+</sup>09]
- Nichtgleichgewichtskorngrenzen [DRR<sup>+</sup>11]
- Tripellinien [WYN05][KLP97][PCB10]
- spezielle Korngrenzen

Jeder der oben genannten Diffusionswege wird nun einzeln diskutiert.

## 8.5 Ursache der gemessenen erhöhten Diffusivitäten - Mögliche schnelle und ultraschnelle Diffusionspfade

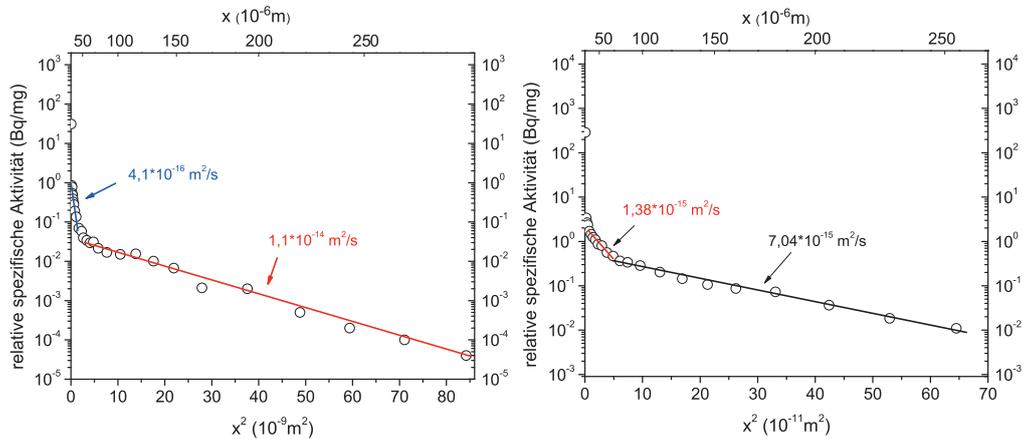


Abbildung 69: Korngrenzselbstdiffusion in mittels ECAP prozessiertem Ag (ein Pass). Links: Konzentrations-Weg Profil bei 373 K, die blaue Gerade beschreibt die Diffusion entlang relaxierter Großwinkelkorn Grenzen und die rote Gerade beschreibt die Diffusion entlang eines möglichen schnellen Diffusionspfades. Rechts: Konzentrations-Weg Profil bei 320 K, die rote Gerade beschreibt die Diffusion entlang des schnellen Kurzschlusspfades und die schwarze Gerade die Diffusion entlang eines möglichen ultraschnellen Diffusionspfades.

### 8.5.1 Perkolierte Porosität als ultraschneller Diffusionspfad

Ein möglicher Bestandteil der Mikrostruktur von stark verformten Materialien wurde in den Arbeiten von Divinski et al. [DRB<sup>+</sup>09] und Ribbe et al. [RBSD09b][RBSD09a] beschrieben. Durch den Verformungsprozess kann es zur Ausbildung eines Netzwerkes von offenen inneren Grenzflächen kommen, welche sehr schnelle Diffusionspfade darstellen. Die Diffusion entlang dieser inneren Oberflächen sollte vergleichbar mit der Oberflächendiffusion sein. Eine Methode zum Nachweis dieser inneren

## 8.5 Ursache der gemessenen erhöhten Diffusivitäten - Mögliche schnelle und ultraschnelle Diffusionspfade

---

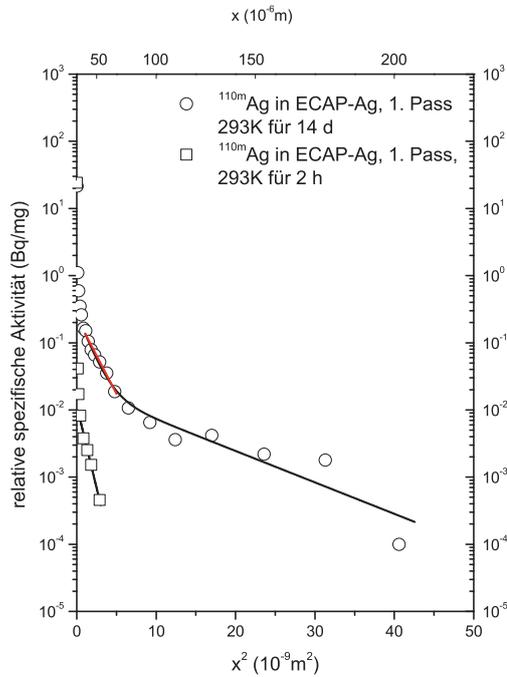


Abbildung 70: Konzentrations-Weg Profile von ECAP verformten Ag nach dem ersten Pass. Die Proben wurden bei 293 K für unterschiedliche Zeiten (2 h und 14 d) gegläht.

Grenzflächen ist ein Diffusionsexperiment bei Raumtemperatur (293 K), welches kurz nach der Tracerapplikation (2 Stunden) durchgeführt werden muss. Abb. 70 zeigt den Vergleich dieses Diffusionsexperiments mit dem 14-tägigen Diffusionsexperiment, welches ebenfalls bei 293 K durchgeführt wurde. Der ermittelte Diffusionskoeffizient, des Kurzzeitexperiments, beträgt  $3 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$  und ist somit noch etwas mehr als eine Größenordnung schneller als der ultraschnelle Diffusionspfad bei dieser Temperatur.

Handelt es sich also um perkolierte Porosität? Lui et al. [LCAV91] haben mit der embedded atom method (EAM) theoretische Berechnungen zur Oberflächendiffusion durchgeführt. Tab.19 zeigt die berechneten Aktivierungsent-

## 8.5 Ursache der gemessenen erhöhten Diffusivitäten - Mögliche schnelle und ultraschnelle Diffusionspfade

---

halprien und Vorfaktoren für die Arrhenius-Darstellungen der Oberflächendiffusion entlang der jeweiligen Oberfläche. Berechnet man nun das geometrische Mittel (der Wert für die  $(100)_{ex}$  wurde nicht verwendet, da der Präexponentialfaktor nicht bestimmt wurde) der verschiedenen temperaturabhängigen Oberflächendiffusionskoeffizienten so erhält man

$$\overline{D}_{Ober,ges}(T) =^{13} \sqrt{\prod_{hkl} D_{0,hkl} \exp\left(-\frac{G_{hkl}}{RT}\right)} = 2,65 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{30,51 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}. \quad (99)$$

Abb. 71 zeigt einen Vergleich zwischen den theoretisch berechneten Oberflächendiffusionskoeffizienten [LCAV91], experimentell ermittelten Oberflächendiffusionskoeffizienten (Geguzin et al. entnommen aus [Lan90]) und den experimentellen Daten dieser Arbeit. Die gemittelte Oberflächendiffusion ist ca. 2 bis 4 Größenordnungen schneller als die gemessenen Diffusionskoeffizienten. Das Kurzzeitexperiment (2 h bei 293 K, 70) zeigt jedoch eine gute Übereinstimmung mit den zu tiefen Temperaturen approximierten experimentellen Oberflächendiffusionsdaten von Geguzin et al. (entnommen aus [Lan90]). Es könnte sich um perkolierte Porosität handeln.

Wie verhält es sich mit den ultraschnellen (schwarze Kreise) Diffusionspfaden? Die berechneten Diffusionskoeffizienten sind ca. 1 Größenordnung langsamer als die approximierten experimentellen Oberflächendiffusionskoeffizienten von Geguzin.

8.5 Ursache der gemessenen erhöhten Diffusivitäten - Mögliche schnelle und ultraschnelle Diffusionspfade

Ebene	(100)	(100) <sub>ex</sub>	(110) <sub>  </sub>	(110) <sub>⊥</sub>	(111)	(310)	(331)
$D_{0,Ober,1}$ [m <sup>2</sup> /s]	$1,20 \cdot 10^{-7}$	-	$1,00 \cdot 10^{-7}$	$4,00 \cdot 10^{-6}$	$5,00 \cdot 10^{-8}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$
$D_{0,Ober,2}$ [m <sup>2</sup> /s]	$3,90 \cdot 10^{-7}$	$2,00 \cdot 10^{-6}$	$2,70 \cdot 10^{-7}$	$2,50 \cdot 10^{-6}$	$4,10 \cdot 10^{-8}$	$3,00 \cdot 10^{-7}$	$2,00 \cdot 10^{-7}$
$\bar{D}_{0,Ober}$ [m <sup>2</sup> /s]	$2,16 \cdot 10^{-7}$	$2,00 \cdot 10^{-6}$	$1,64 \cdot 10^{-7}$	$3,16 \cdot 10^{-6}$	$4,53 \cdot 10^{-8}$	$1,73 \cdot 10^{-7}$	$1,41 \cdot 10^{-7}$
$H_{Ober,1}$ [kJ/mol]	46,3	72,3	30,8	40,5	5,7	25,1	32,8
$H_{Ober,2}$ [kJ/mol]	46,3	57,8	24,1	29,9	4,2	25,1	28,0
$\bar{H}_{Ober}$ [kJ/mol]	46,3	65,1	27,5	35,2	5,5	25,1	30,4

Tabelle 19: Präexponentialfaktoren und Aktivierungsenthalpien für die Oberflächendiffusion auf verschiedenen Silberoberflächen nach Lui et al. [LCAV91]. Die Oberflächendiffusionskoeffizienten wurden mit zwei verschiedenen Potentialen berechnet.

## 8.5 Ursache der gemessenen erhöhten Diffusivitäten - Mögliche schnelle und ultraschnelle Diffusionspfade

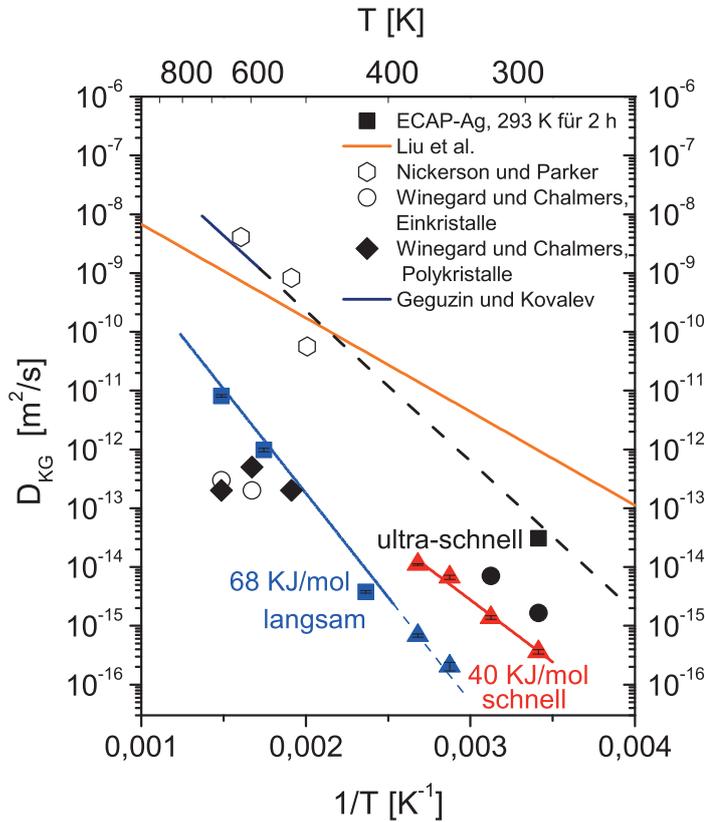


Abbildung 71: Vergleich der experimentellen Daten mit Literaturwerten zur Oberflächendiffusion von Geguzin [Lan90], Nickelson und Parker (entnommen aus [Bla63]), Winegard und Chalmers (entnommen aus [Bla63]) und theoretischen Ergebnissen von Lui et al. [LCAV91].

Dennoch könnte es sich bei diesen Profilanteilen (Profile bei 320 K und 293 K) höchstwahrscheinlich auch um Porosität handeln. Dies lässt sich wie folgt erklären:

- Die Diffusion findet zunächst entlang der offenen Kanäle (Porosität), welche sich bevorzugt an Tripellinien bilden könnten [Rib], statt.
- Anschließend findet Ausdiffusion entlang anderer Diffusionswege, z. B.

## 8.5 Ursache der gemessenen erhöhten Diffusivitäten - Mögliche schnelle und ultraschnelle Diffusionspfade

---

Nichtgleichgewichtskorngrenzen, statt wodurch sich die Steigung des Profils ändert. In diesem Fall müssten die Profil nach den hierarchischen Diffusionsmodell von Divinski [DHK<sup>+</sup>02a][DHK<sup>+</sup>02b] ausgewertet werden, wodurch sich die Diffusionskoeffizienten erhöhen und sich dem Niveau der Oberflächendiffusion nähern. (Für ein korrekte quantitative Untersuchung ist jedoch die Kenntnis der Mikrostruktur erforderlich. Die offenen Kanäle konnten bis jetzt jedoch nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden)

Für die schnellen Diffusionswege wird ein Einfluss der Porosität bei niedrigen Temperaturen ausgeschlossen, da der Volumenanteil der möglicherweise vorhandenen Porosität als relativ gering eingeschätzt wird. Durch Verwendung eines Modells von Ribbe et al. [RSG<sup>+</sup>13] kann gezeigt werden, dass die perkolierte Porosität bei höheren Temperaturen nicht stabil ist, da das Silber eine mittlere Korngröße von mehr als 500 nm besitzt. Im Folgenden werden daher nur noch die schnellen Diffusionspfade (roten Dreiecke) diskutiert.

*Kommentar: Die Interpretation, dass es sich bei den ultraschnellen Diffusionswege um perkolierte Porosität handelt ist nur eine Annahme, die noch durch weitere Untersuchungen, z. B. mittels Focus Ionen Beam (siehe Arbeiten von Ribbe [RBSD09b][RBSD09a] und Divinski [DRB<sup>+</sup>09]), belegt werden muss.*

### **Zusammenfassung des Abschnittes:**

- Durch ein Kurzzeitexperiment bei 293 K ist möglicherweise perkolierte Porosität nachgewiesen worden. Der Volumenanteil scheint jedoch so gering zu sein, dass die Diffusionsexperimente bei erhöhten Temperaturen und längeren Glühzeiten nicht beeinflusst werden.

### 8.5.2 Spezielle Korngrenzen als Ursache für die schnellen Diffusionspfade

Innerhalb eines Polykristalls gibt es eine Vielzahl von verschiedenen Korngrenzen. Jede Korngrenze besitzt abhängig von der Missorientierung der benachbarten Körner und der Korngrenzenebene eine andere Struktur, welche zu unterschiedlichen Korngreneigenschaften, u. a. Korngrenzenenergie und Korngrenzendiffusion, führt [OH09][BSP<sup>+</sup>99]. Eine relaxierte grobkristalline Probe sollte eine zufällige Korngrenzenwinkelverteilung besitzen, welche von MacKenzie [Mac58] aufgestellt wurde (siehe Abb. 72).

Diffusionsmessungen an Ag-Bikristallen von Sommer et al. [SHTG95] haben gezeigt, dass es spezielle Korngrenzen gibt, deren Korngrenzendiffusionskoeffizient deutlich von dem an Polykristallen gemessenen Diffusionskoeffizienten abweicht. Sommer stellte fest, dass die Diffusion entlang einer  $\Sigma 5$  (210) Korngrenze deutlich höher ist als in einem Polykristall, während die Korngrenzendiffusion in einer  $\Sigma 5$  (310) Korngrenze signifikant geringer ist [Som92][SHTG95](siehe Abb. 73). Die schnellen Diffusionspfade sind ein wenig langsamer als die approximierten Diffusionskoeffizienten für die  $\Sigma 5$  (210) Korngrenze, jedoch ist die Aktivierungsenthalpie im Rahmen der experimentellen Fehler gleich. Werden durch die Deformation  $\Sigma 5$  (210) Korngrenzen erzeugt? Die EBSD-Bilder wurden unter Verwendung des Brandon-Kriteriums [Bra66] auf die Existenz dieser speziellen Korngrenzen untersucht. Es hat sich jedoch gezeigt, dass diese speziellen Korngrenzen in dem verwendeten Material praktisch nicht vorkommen und somit keinen Einfluss auf den erhöhten atomaren Transport innerhalb des Materials haben.

## 8.5 Ursache der gemessenen erhöhten Diffusivitäten - Mögliche schnelle und ultraschnelle Diffusionspfade

---

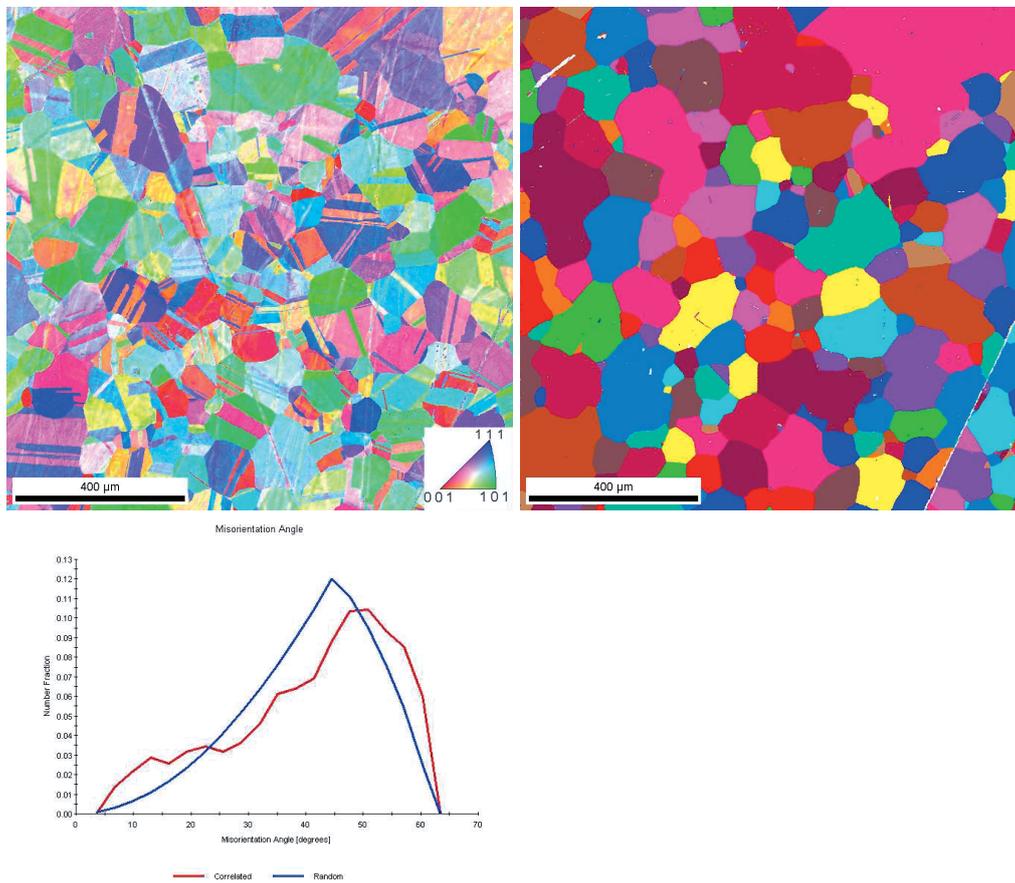


Abbildung 72: Mikrostruktur von ECAP-Ag (nach dem ersten Pass) nach einer thermischen Vorbehandlung bei 873 K für 17 h. Links: Farbkodierung nach inverser Polfigur [001]. Rechts: Unified Grain Map. Die Rekristallisationszwillinge (Bestimmung erfolgte mit der OIM-Software) wurden als Grenzflächen ignoriert um eine korrekte Darstellung der Körner zu erhalten. Unten links: Korngrenzenwinkelverteilung des dargestellten Ausschnitts der Mikrostruktur im Vergleich mit der zufälligen Korngrenzenwinkelverteilung nach MacKenzie [Mac58].

## 8.5 Ursache der gemessenen erhöhten Diffusivitäten - Mögliche schnelle und ultraschnelle Diffusionspfade

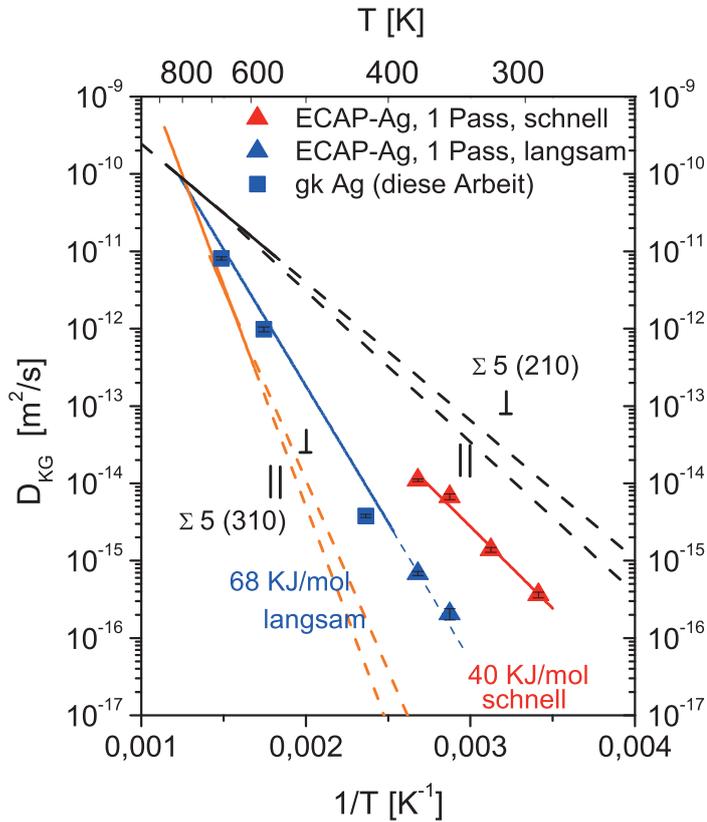


Abbildung 73: Vergleich der experimentellen Daten mit der Diffusion entlang spezieller  $\Sigma 5$  Korngrenzen [Som92][SHTG95].

### Zusammenfassung des Abschnitts:

- Die schnellen Diffusionswege können trotz der ähnlichen Aktivierungsenthalpien ( $\Sigma 5$  (210) [SHTG95]: 37,4 kJ/mol, schnelle Diffusionswege in ECAP-Ag (1 Pass): 40,5 kJ/mol) nicht durch die Existenz von  $\Sigma 5$  (210) Korngrenzen erklärt werden.

## 8.6 Tripellinien als Ursache für die schnelle Diffusion

Im Rahmen der Grundlagen sind bereits zwei theoretische Modelle zur Tripelliniendiffusion beschrieben worden. Diese sollen nun im Bezug zu den experimentellen Ergebnissen diskutiert werden. Im Falle von Silber gibt es zwei verschiedene Anteile, die diskutiert werden müssen. Zunächst ist zu erwähnen, dass aufgrund des großen mittleren Korndurchmessers (nach dem ersten Pass) der Anteil der Tripellinien so gering ist, dass Tripelliniendiffusion mit der Radiotracer-Methode praktisch nicht messbar sein sollte. Durch weitere Verformung (zweiter Pass und dritter ECAP Pass) wird der Korndurchmesser verringert und somit der Anteil der Tripellinien erhöht.

- Tripellinienanteil nach dem ersten ECAP Pass:

$$g_{\text{Tri}} = 7,81 \cdot (5 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2 / (10^{-5} \text{ m})^2 = 1,95 \cdot 10^{-8}$$

- Tripellinienanteil nach dem zweiten ECAP Pass:

$$g_{\text{Tri}} = 7,81 \cdot (5 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2 / (4 \cdot 10^{-6} \text{ m})^2 = 1,22 \cdot 10^{-7}$$

- Tripellinienanteil nach dem dritten ECAP Pass:

$$g_{\text{Tri}} = 7,81 \cdot (5 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2 / (1,5^{-6} \text{ m})^2 = 8,67 \cdot 10^{-7}$$

Die Korngröße von Silber beträgt nach dem 1 ECAP-Pass ca. 10  $\mu\text{m}$ . Nach Tab. 20 beträgt die mittlere Ausdiffusion entlang der Korngrenzen ( $\sqrt{D_{KG}t}$ ), bei den entsprechenden Temperaturen, maximal 13,5  $\mu\text{m}$  (Tab. 20). Für eine Anwendung des Modells von Wang et al. [WYN05] müsste die Ausdiffusion jedoch wesentlich größer sein als die Korngröße. Daher kann das Modell von Wang et al. [WYN05] in diesem Fall nicht angewendet werden.

Nach dem zweiten bzw. dritten ECAP-Pass entspricht die Migrationslänge entlang der Korngrenzen bei 373 K bereits dem 4-fachen bzw. nahezu dem

## 8.6 Tripellinien als Ursache für die schnelle Diffusion

$T$ [K]	$t$ [s]	$D_{V,Ag}$ [m <sup>2</sup> /s]	$\sqrt{D_V t}$ [m]	$D_{KG,Ag}$ [m <sup>2</sup> /s]	$\sqrt{D_{KG} t}$ [m]
293	1296000	$2,20 \cdot 10^{-36}$	$1,69 \cdot 10^{-15}$	$1,77 \cdot 10^{-18}$	$1,51 \cdot 10^{-6}$
320	581400	$7,87 \cdot 10^{-34}$	$2,14 \cdot 10^{-14}$	$1,85 \cdot 10^{-17}$	$3,28 \cdot 10^{-6}$
348	432000	$1,34 \cdot 10^{-31}$	$2,41 \cdot 10^{-13}$	$1,45 \cdot 10^{-16}$	$7,91 \cdot 10^{-6}$
373	259200	$3,83 \cdot 10^{-30}$	$9,96 \cdot 10^{-13}$	$6,98 \cdot 10^{-16}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 20: Mittlere Volumen - und Korngrenzendiffusionslängen in Silber in Abhängigkeit von der Glühzeit und Glühtemperatur (nach dem ersten Pass). Die Volumendiffusion wurde nach Lam et al. [LRMN73] und die Korngrenzendiffusion nach Sommer und Herzig berechnet [SH92].

10-fachen des mittleren Korndurchmessers. Jedoch kann bei diesen Diffusionsprofilen, zusätzlich zur Diffusion entlang von relaxierten Großwinkelkorngrenzen, kein zweiter Anteil im Konzentration-Weg-Profil gefittet werden, dem Tripellinienendiffusion zuzuordnen wäre.

Für die Konzentrations-Weg-Profile bei 348 K (zweiter und dritter ECAP-Pass) könnte man das Modell von Wang et al. [WYN05] anwenden.

Nach dem zweiten ECAP-Pass (für  $D_{Tri,eff}$  wird der Diffusionskoeffizient der schnellen Diffusionswege eingesetzt:)

$$D_{Tri} = D_{Tri,eff} \frac{6 \cdot (g_{KG} + g_{Tri})}{g_{Tri}} = 1,59 \cdot 10^4 \cdot D_{Tri,eff}$$

Nach dem dritten ECAP-Pass

$$D_{Tri} = D_{Tri,eff} \frac{6 \cdot (g_{KG} + g_{Tri})}{g_{Tri}} = 6,51 \cdot 10^3 \cdot D_{Tri,eff}$$

Daraus ergeben sich Tripellinienendiffusionskoeffizienten von  $3,83 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s (zweiter Pass) und  $8,00 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s (dritter Pass). Diese übersteigen sogar den gemittelten theoretischen Wert für Oberflächendiffusion auf Ag bei 348 K ( $6,97 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s) und sind somit nicht plausibel. Die Annahme scheint also für die Auswertung der gemessenen Daten nicht geeignet zu sein. Bei

293 und 320 K entspricht die Ausdiffusion entlang der Korngrenzen wieder ungefähr der Korngröße, wodurch eine Auswertung nach dem Modell von Wang et al. [WYN05] nicht möglich ist.

Auch das Modell von Klinger et al. [KLP97] kann nicht angewendet werden, da die Diffusionsprofile nicht die Bedingungen für das 'TGV'-Regime erfüllen, bei dem die Ausdiffusion entlang der Korngrenzen kleiner sein muss als die Korngröße und die Diffusionslänge innerhalb des Volumens größer sein muss als die Korngrenzenbreite.

Die Modelle der Tripelliniendiffusion sind also nicht anwendbar. Auch die experimentellen Ergebnisse sprechen gegen Tripelliniendiffusion als Ursache für den erhöhten atomaren Transport. Die schnellen Diffusionspfade sind nach allen drei ECAP-Durchläufen, außer nach 2 und 3 Pässen bei 373 K, messbar. Die relative Aktivität, welche in der Probe nachgewiesen wird, ist nach stärkerer Deformation geringer. Nimmt man an, dass die relative spezifische Aktivität proportional zur Anzahl der zur Verfügung stehenden Diffusionswege ist, so müsste sich die relative spezifische Aktivität jedoch mit zunehmender Verformung erhöhen, da mehr Tripellinien für den atomaren Transport zur Verfügung stehen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die gemessenen Konzentrations-Weg-Profile nicht mit den Tripelliniendiffusionsmodellen ausgewertet werden können, da zum einen die Bedingungen für die Lösungen nicht erfüllt sind oder die Anwendung der Modelle zu unglaublichen Werten für die Diffusionskoeffizienten führt. Folglich liefern Tripellinien in plastisch verformten Ag keinen messbaren Beitrag zur Diffusion.

**Zusammenfassung des Abschnitts:**

- Die schnellen Diffusionswege in stark plastisch verformten Silber werden nicht durch Tripellinien verursacht.

### 8.7 Nichtgleichgewichtskorngrenzen als Ursache für die schnelle Diffusion

Nachdem in den drei vorherigen Abschnitten bereits perkolierte Porosität, spezielle Korngrenzen und Tripellinien als Ursache für den erhöhten atomaren Transport der schnellen Diffusionspfade ausgeschlossen wurden, wenden wir uns nun den Modellen der sogenannten Nichtgleichgewichtskorngrenzen zu. Diese beruhen, laut Theorie, auf der Absorption von Gitterdefekten, Leerstellen [Per02] oder Versetzungen [NRV93], und führen zu einem erhöhten freien Volumen innerhalb der Korngrenzen und folglich zu einer Erhöhung der Korngrenzendiffusion. Zunächst verwenden wir den Borisov-Formalismus [BGS64] an um die Korngrenzenexzessenergie zu berechnen, welche danach zur Bestimmung der Versetzungsdichte in den Korngrenzen nach dem Modell von Nazarov et al. [NRV96] benutzt wird. Im Folgenden werden nur noch die schnellen Diffusionswege betrachtet.

#### 8.7.1 Korngrenzenenergie - Anwendung des Borisov Formalismus

Das empirische Model von Borisov [BGS64] liefert einen Zusammenhang zwischen der Korngrenzenenergie und den gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten im Volumen und in der Korngrenze. Für die Berechnung der Korngrenzenenergie in relaxierten Korngrenzen gilt (Abschnitt 2.2.4 Gl. 14 ):

$$\gamma_{\text{KG}} = \frac{RT}{2a_0^2 N_a} \ln \left( \frac{D_{\text{KG}}}{D_{\text{V}}} \right). \quad (100)$$

## 8.7 Nichtgleichgewichtskorngrenzen als Ursache für die schnelle Diffusion

---

Unter Verwendung der gemessenen Diffusionskoeffizienten (Volumendiffusion nach Lam et al. [LRMN73], Korngrenzendiffusion nach Sommer und Herzig [SH92]) und Materialkonstanten für Silber ( $a_0 = 0,408$  nm) lässt sich die Korngrenzenenergie berechnen. Entsprechend ergibt sich für die Exzessenergie der Nichtgleichgewichtskorngrenzen:

$$\gamma_{\text{NG}} = \frac{RT}{2a_0^2 N_a} \ln \left( \frac{D_{\text{NG,KG}}}{D_V} \right). \quad (101)$$

Die Differenz aus Gl. 100 und Gl. 101 ergibt die Exzessenergie der schnellen Diffusionspfade:

$$\Delta\gamma = \frac{RT}{2a_0^2 N_a} \ln \left( \frac{D_{\text{NG,KG}}}{D_{\text{KG}}} \right). \quad (102)$$

Experimentell sind die Werte für die Korngrenzenenergie, speziell für die Energie einer Nichtgleichgewichtskorngrenze, nur schwer zu bestimmen. Eine Möglichkeit ist das Vermessen der Korngrenzenöffnungswinkel mit dem Rasterkraftmikroskop nach thermischem Ätzen [AR07]. Dabei ist es jedoch wichtig, eine ausreichend große Anzahl an Korngrenzen zu vermessen um eine aussagekräftige Verteilung für die Korngrenzenenergie zu erhalten. Für die Bestimmung der Energie einer Nichtgleichgewichtskorngrenze ist diese Methode jedoch mit einer weiteren Schwierigkeit verbunden, der Identifizierung einer Nichtgleichgewichtskorngrenze als solche.

Nach dem Borisov-Formalismus beträgt die Korngrenzenenergie von Silber unter Verwendung der Korngrenzendiffusionskoeffizienten von Sommer und Herzig [SH92] und Volumendiffusionskoeffizienten von Lam et al. [LRMN73]  $0,5 \text{ Jm}^{-2}$  (Tab. 36). Dieser Wert ist vergleichbar mit experimentell bestimmten Werten von Fiala und Cadek [FC75] ( $\gamma_{\text{KG}} = 0,480 \text{ J/m}^{-2}$ ), Murr ( $\gamma_{\text{KG}} = 0,375 \text{ Jm}^{-2}$ ) (entnommen aus [HH]) und Günther et al. [GKK92] ( $\gamma_{\text{KG}} = 0,5 \text{ Jm}^{-2}$ ) für die Energie von Großwinkelkorngrenzen.

Die berechnete relative Exzessenergie für die schnellen Diffusionswege liegt zwischen 8 und 12 %. Dieser Wert ist geringere als für ECAP verformtes Nickel ( $\Delta\gamma/\gamma_{\text{KG}} \approx 0,3$  [DRR<sup>+</sup>11]), welches ebenfalls durch das ECAP-

## 8.7 Nichtgleichgewichtskorngrenzen als Ursache für die schnelle Diffusion

$T$ [K]	$D_{\text{KG}}$ [m <sup>2</sup> /s]	$D_{\text{NG,KG}}$ [m <sup>2</sup> /s]	$D_{\text{V}}$ [m <sup>2</sup> /s]	$\gamma_{\text{KG}}$ [J/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_{\text{NG}}$ [J/m <sup>2</sup> ]	$\Delta\gamma$ [J/m <sup>2</sup> ]
293	$1,77 \cdot 10^{-18}$	$3,90 \cdot 10^{-16}$	$2,20 \cdot 10^{-36}$	0,501	0,566	0,065
320	$1,86 \cdot 10^{-17}$	$1,46 \cdot 10^{-15}$	$7,78 \cdot 10^{-34}$	0,500	0,558	0,058
348	$1,45 \cdot 10^{-16}$	$5,35 \cdot 10^{-15}$	$1,34 \cdot 10^{-31}$	0,500	0,552	0,052
373	$6,99 \cdot 10^{-16}$	$1,10 \cdot 10^{-14}$	$6,83 \cdot 10^{-30}$	0,499	0,542	0,043

Tabelle 21: Bestimmung der Korngrenzenergie ( $\gamma_{\text{KG}}$ ), Korngrenzenergie der schnellen Diffusionswege ( $\gamma_{\text{NG}}$ ) und Exzessenergie ( $\Delta\gamma$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur für stark verformtes Silber nach dem ersten ECAP Pass (Volumendiffusion nach Lam et al. [LRMN73], Korngrenzendiffusion nach Sommer und Herzig [SH92]).

Verfahren hergestellt wurde (Route B<sub>C</sub>4).

Wesentlich höhere Werte für die Exzessenergie von Nichtgleichgewichtskorngrenzen wurden von Amouyal und Rabkin [AR07], Nazarov et al. [NRV96] und Zhilayev et al. [ZKS<sup>+</sup>05] bestimmt. Amouyal et al. haben in ultrafeinkristallinem Cu jeweils 30 Korngrenzen (nach Auslagerungen bei 673 K für 15 min und 1073 K für 2 h) mit dem Rasterkraftmikroskop vermessen. Die relative Korngrenzenergie ist nach der Glühung bei 673 K ca. einen Faktor 2 größer [AR07]. Dieser Wert ist vergleichbar mit Werten von Nazarov et al. [NRV96] und einer Untersuchung an Ni von Zhilayev et al. [ZKS<sup>+</sup>05] ( $\gamma_{\text{NG}}/\gamma_{\text{KG}} = 1,4 - 1,7$ , hierbei wurde das DSC als Messmethode verwendet).

### Zusammenfassung des Abschnitts

- Die nach dem Borisov-Formalismus berechnete Korngrenzenergie von grobkristallinem Ag (Volumendiffusionskoeffizienten nach Lam et al.

[LRMN73], Korngrenzendiffusionskoeffizienten nach Sommer und Herzig [SH92]) stimmt sehr gut mit experimentellen Werten überein.

- Die Exzessenergie der schnellen Diffusionswege beträgt nach dem Borisov-Formalismus ca. 8-12 % der Energie einer Großwinkelkorngrenze in ausgelagertem Ag, welche ebenfalls mit dem Borisov-Formalismus bestimmt wurde.

## 8.8 Korngrenzenversetzungen-Anwendung des Modells von Nazarov

Aus der Korngrenzenexzessenergie lässt sich nun nach Nazarov et al. [NRV96] zunächst die Versetzungsdichte und anschließend das freie Volumen, welches durch die extrinsischen Versetzungen verursacht wird, bestimmen:

$$\Delta\gamma = \frac{Gb^2\rho_{\text{KG}}}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{d}{b}\right). \quad (103)$$

Nach Einsetzen der Materialkonstanten ( $G = 30 \text{ GPa}$ ,  $b = 0,288 \text{ nm}$ ,  $\nu = 0,37$ ,  $d = 10 \text{ }\mu\text{m}$ ) erhält man für Silber eine Korngrenzenversetzungsdichte von  $1\text{-}3\cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ . Die extrinsischen Korngrenzenversetzungen haben einen Abstand von ca. 50 bis 80 nm. Nimmt man nun kubische Körner an, so lässt sich mit der Beziehung  $\rho_{\text{KG}} = d\rho/3$  [NRV96] die Versetzungsdichte innerhalb des Volumens abschätzen (Tab. 22). Für Silber ergeben sich nach dem ersten Pass Werte zwischen  $3\cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$  und  $6\cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$ . Dieser Wert liegt drei Größenordnungen unterhalb des mittels DSC bestimmten experimentellen Wertes.

*(Kommentar: Da für Silber die Versetzungsdichte im Volumen durch experimentelle Methoden bestimmt wurde (DSC,  $\rho = 6,8 \cdot 10^{-15} \text{ m}^{-2}/\text{s}$ ), lässt sich aus dieser natürlich die Exzessenenergie nach diesem einfachen Modell*

bestimmten. Zunächst bestimmen wir aus der Korngrenzendichte im Volumen nach Nazarov et al. [NRV96] einfachem Modell die Versetzungsdichte innerhalb der Korngrenze. Es ergibt sich ein Wert von ca.  $2,3 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-2}$ . Dies hätte einen Versetzungsabstand von 0,04 nm zur Folge. Der Abstand der Versetzungen entspricht einem Siebtel des Burgersvektors im Volumen und ist unphysikalisch. Diese einfache Rechnung zeigt erneut die Unvereinbarkeit der aus experimentellen Daten gewonnenen Versetzungsdichte und den theoretischen Modellen.)

Verwendet man ein einfaches geometrisches Argument, so lässt sich die Versetzungsdichte innerhalb von kubischen Körnern durch  $\rho_{V,e} = 3\rho_{\text{KG}}^2$ . Es wird angenommen, dass die Versetzungsabstand im Volumen identisch ist mit dem Versetzungsabstand innerhalb der Korngrenze. Diese einfache Überlegung führt zu einer deutlich besseren Übereinstimmung zwischen den experimentell (mit dem DSC) und theoretisch berechneten Versetzungsdichten im Volumen von Silber (Tab. 22).

*Kommentar: Diese Annahme liefert Werte zwischen  $5,0 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$  und  $1,2 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ . Verwendet man nun  $\rho_{V,e} = 3\rho_{\text{KG}}^2$  um aus den experimentellen Versetzungsdichten (DSC,  $\rho = 6,8 \cdot 10^{-15} \text{ m}^{-2}/\text{s}$ ) auf die Korngrenzenversetzungsdichte zurückzurechnen so erhält man einen Werte von  $4,8 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$  (Versetzungsabstand beträgt 21 nm). Daraus ergibt sich eine Exzessenergie von  $0,16 \text{ Jm}^{-2}$*

### Zusammenfassung des Abschnittes:

- Die Berechnung der Versetzungsdichte aus der Exzessenergie innerhalb der Korngrenze (schnelle Diffusionswege) ergibt physikalisch sinnvolle Werte. Die Versetzungskerne würden noch nicht überlappen.

## 8.8 Korngrenzenversetzungen-Anwendung des Modells von Nazarov

$T$ [K]	$\Delta\gamma$ [J/m <sup>2</sup> ]	$\rho_{\text{KG}}$ [m <sup>-1</sup> ]	$d_{\text{Ver,KG}}$ [nm]	$\rho$ [m <sup>-2</sup> ]	$\rho_{\text{V},e}$ [m <sup>-2</sup> ]
293	0,065	$1,97 \cdot 10^7$	50,8	$5,90 \cdot 10^{12}$	$1,16 \cdot 10^{15}$
320	0,058	$1,76 \cdot 10^7$	56,7	$5,29 \cdot 10^{12}$	$9,29 \cdot 10^{14}$
348	0,052	$1,58 \cdot 10^7$	63,1	$4,75 \cdot 10^{12}$	$7,48 \cdot 10^{14}$
373	0,043	$1,30 \cdot 10^7$	77,1	$3,89 \cdot 10^{12}$	$5,07 \cdot 10^{14}$

Tabelle 22: Berechnung der Versetzungsdichte im Volumen ( $\rho$ ), in der Korngrenze  $\rho_{\text{KG}}$  und Berechnung des Versetzungsabstandes ( $d_{\text{Ver,KG}}$  in Korngrenzen von stark plastisch verformtem Silber (1 Pass) nach dem Modell von Nazarov [NRV96] in Abhängigkeit von der Temperatur.  $\rho_{\text{V},e}$  ist die Versetzungsdichte nach  $\rho_{\text{V},e} = 3\rho_{\text{KG}}^2$ .

### 8.8.1 Quantifizierung des freien Volumens - Anwendung der Modelle von Nazarov und Perevezentsev

Die erhöhte Korngrenzselbstdiffusion in Ag deutet auf ein erhöhtes freies Volumen in den Korngrenzen des stark deformierten Materials hin. Unter Verwendung der unabhängigen Modelle von Nazarov et al. [NRV96] und Perevezentsev [Per02] soll das freie Volumen nun quantifiziert werden.

Beide Modelle beschreiben die Entstehung von Nichtgleichgewichtskorngrenzen durch die Absorption von freiem Volumen. Während das Modell von Nazarov et al. [NRV96] jedoch auf Versetzungen basiert, wird der Nichtgleichgewichtszustand in dem Modell von Perevezentsev durch die Absorption von Leerstellen erzeugt [Per02].

Durch die erhöhte Versetzungsdichte dehnt sich das Material in allen 3 Dimensionen aus. Das freie Volumen wird durch [NRV96]

$$\xi = \frac{\Delta V}{V} = 0,14 \cdot b^2 \cdot \rho_{\text{V}} \cdot \ln\left(\frac{d}{b}\right) \quad (104)$$

beschrieben.

Das Modell von Perevezentsev [Per02] basiert auf der Absorption von Leer-

stellen. Das zusätzliche freie Volumen ändert den Korngrenzendiffusionskoeffizienten in der folgenden Form:

$$D_{\text{KG,NG}} = D_{\text{KG}} \cdot \exp\left(\frac{K \Delta v_{\text{KG}}}{2k_B T}\right). \quad (105)$$

Das freie Volumen lässt sich nun durch algebraische Umformung der obigen Formel ermitteln:

$$\Delta v_{\text{KG}} = \frac{2k_B T}{K} \cdot \ln\left(\frac{D_{\text{KG,NG}}}{D_{\text{KG}}}\right). \quad (106)$$

Durch die Verwendung der Abschätzungen von Perevezentsev ergibt sich für das Kompressionsmodul der Korngrenze ( $K_{\text{KG,Ag}} = 2G_{\text{KG}}(1-\nu)/(3(1-2\nu))$ ,  $G_{\text{KG}}a_0^3 = 50k_B T_m$ ) ein Wert von 20,3 GPa, ca. ein Fünftel des Kompressionsmoduls im Korninneren ( $K_V = 100$  GPa).

Aus den experimentellen Diffusionsdaten lässt sich nun das Exzessvolumen der Nichtgleichgewichtskorngrenzen bestimmen (Tab. 23). Diese Werte müssen nun mit dem freien Volumen innerhalb einer relaxierten Korngrenze verglichen werden, um ein Maß für das relative Exzessvolumen zum erhalten. Dazu wird das atomare Volumen durch eine Kugel mit dem materialspezifischen Atomradius berechnet. Würschum et al. haben mittels differentieller Dilatometrie gezeigt, dass Korngrenzen verglichen mit dem Kornvolumen ein Exzessvolumen von ca. 7% besitzen [SOS12]. Das atomare Volumen einer Korngrenze lässt sich also durch das 1,07-fache des atomaren Volumens innerhalb des Kornes abschätzen.

Das berechnete atomare Exzessvolumen beträgt nach dem Modell von Perevezentsev [Per02] für Silber 10-16%. In den Korngrenzen würde also jedes sechste bis zehnte Atom durch eine Leerstelle ersetzt werden. Nahe dem Schmelzpunkt beträgt die Leerstellenkonzentration  $10^{-4}$ , also jeder 10000ste Gitterplatz ist nicht besetzt. (Durch starke plastische Deformation werden Exzessleerstellenkonzentrationen zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-4}$  erzeugt. Für Silber bestimmten Hegedus et al. einen Wert  $5 \cdot 10^{-5}$  [HGK<sup>+</sup>13].) Die nach dem Modell berechnete Menge an freiem Volumen innerhalb einer Korngrenze hätte

einen großen Einfluss auf die Struktur der Korngrenzen und somit folglich auch auf die Stabilität des Materials.

Um nun beide Modelle miteinander vergleichen zu können, ist es sinnvoll, dass durch die Versetzungen eingebrachte freie Volumen in Relation zum Volumen der Korngrenze zu rechnen und auf diese Weise mit dem durch Leerstellen verursachten freien Volumen vergleichen zu können. Analog zu Divinski et al. [DGRH04] lässt sich der Bereich einer Versetzung der zu erhöhter Diffusivität beiträgt näherungsweise als ein Zylinder mit Radius  $b_{KG}$  betrachten. Das eingebrachte freie Volumen einer Korngrenzenversetzung ist jedoch geringer, da eine Versetzung kein Schlauch bestehend aus freiem Volumen ist. Daher kann der berechnete prozentuale Wert als eine obere Grenze für

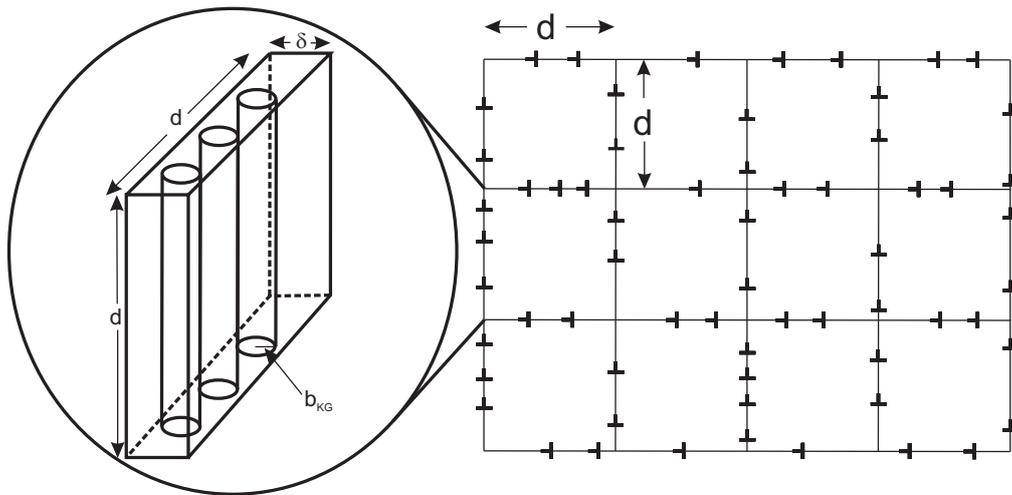


Abbildung 74: Schematische Darstellung der Korngrenzenversetzungen. Rechts: Korngrenzenversetzungen in einer Struktur aus kubischen Körnern. Links: Vergrößerung der Korngrenze. Die Korngrenzenversetzungen werden zur Abschätzung des freien Volumens durch einen Zylinder mit dem Burgersvektor  $b_{KG} = b/2$  dargestellt. Die Korngrenze entspricht einem Quader mit dem Volumen  $d \cdot d \cdot \delta$ .

## 8.8 Korngrenzenversetzungen-Anwendung des Modells von Nazarov

$T$ [K]	$D_{\text{KG}}$ [m <sup>2</sup> /s]	$D_{\text{KG,NG}}^{\text{NG}}$ [m <sup>2</sup> /s]	$\Delta v_{\text{KG}}$ [m <sup>3</sup> ]	$\Delta v_{\text{KG}}/v_{\text{KG}}$ [%]
293	$1,77 \cdot 10^{-18}$	$3,90 \cdot 10^{-16}$	$2,12 \cdot 10^{-30}$	16,0
320	$1,86 \cdot 10^{-17}$	$1,46 \cdot 10^{-15}$	$1,90 \cdot 10^{-30}$	14,2
348	$1,45 \cdot 10^{-16}$	$5,35 \cdot 10^{-15}$	$1,71 \cdot 10^{-30}$	12,8
373	$6,99 \cdot 10^{-16}$	$1,10 \cdot 10^{-14}$	$1,40 \cdot 10^{-30}$	10,5

Tabelle 23: Bestimmung des Exzessvolumens  $\Delta v_{\text{KG}}$  in Abhängigkeit von der Temperatur für stark verformtes Silber unter Verwendung des Modells von Perevezentsev [Per02]. Die Korngrenzendiffusionskoeffizienten wurden mit der Arrhenius-Beziehung von Sommer und Herzig bestimmt [SH92].

das freie Volumen angesehen werden.

Für eine einfache Näherung wählen wir  $b_{\text{KG}} = b/2$ . Folglich ist das Volumen höherer Diffusivität einer Versetzung  $\Delta v_{\text{Ver}} = \pi(b/2)^2 \cdot d$ . Das Gesamtvolumen aller Korngrenzenversetzungen innerhalb einer Korngrenze wird beschrieben durch  $\Delta v_{\text{Ver,KG}} = \pi(b)^2 \cdot d^2 \rho_{\text{KG}}$  ( $\rho_{\text{KG}} = N/d_{\text{Ver}}$ ,  $N$ : Anzahl der Versetzungen in einer Korngrenze). Nimmt man kubische Körner an, so kann man das Volumen der Korngrenze schreiben als  $d^2 \cdot \delta$ :

$$\Delta v_{\text{Ver,KG}} = \frac{\pi(b/2)^2 \cdot d^2 \rho_{\text{KG}}}{d^2 \cdot \delta} = \frac{\pi(b/2)^2 \cdot \rho_{\text{KG}}}{\delta}. \quad (107)$$

Mit diesen einfachen Überlegungen lässt sich das durch die extrinsischen Versetzungen in die Korngrenzen eingebaute freie Volumen auf maximal 0,4 % abschätzen. Das auf Versetzungen basierende Modell von Nazarov et al. [NRV96] liefert gegenüber dem auf Leerstellen basierenden Modell von Perevezentsev [Per02] also die physikalisch sinnvollere Beschreibung für das freie Volumen innerhalb von Korngrenzen.

## 8.8 Korngrenzenversetzungen-Anwendung des Modells von Nazarov

---

$T$ [K]	$\rho_V$ [ $\text{m}^{-2}$ ]	$\xi$	$\rho_{V,e}$ [ $\text{m}^{-2}$ ]	$\xi_e$
293	$5,90 \cdot 10^{12}$	$7,17 \cdot 10^{-7}$	$1,16 \cdot 10^{15}$	$1,41 \cdot 10^{-4}$
320	$5,29 \cdot 10^{12}$	$6,42 \cdot 10^{-7}$	$9,32 \cdot 10^{14}$	$1,13 \cdot 10^{-4}$
348	$4,75 \cdot 10^{12}$	$5,77 \cdot 10^{-7}$	$7,54 \cdot 10^{14}$	$9,15 \cdot 10^{-5}$
373	$3,89 \cdot 10^{12}$	$4,73 \cdot 10^{-7}$	$5,05 \cdot 10^{14}$	$6,13 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 24: Berechnung des freien Volumen nach dem Modell von Nazarov et al. [NRV96] für ECAP-verformtes Silber.  $\xi_e$  wurde durch  $\rho_{V,e}$  berechnet.

### Zusammenfassung des Abschnittes:

- Das freie Volumen in den schnellen Diffusionswege lässt sich besser durch ein auf Versetzungen basierendes Modell beschreiben, als durch die Absorption von Leerstellen, wie von Perevezentsev vorgeschlagen [Per02].

### 8.8.2 Relaxation der schnellen Diffusionspfade

Im Folgenden soll die thermische Stabilität der schnellen Diffusionspfade diskutiert werden. Dazu wurden die Proben vor den eigentlichen Diffusionsexperimenten einer thermischen Vorbehandlung unterzogen. Die anschließende Diffusionsglühung erfolgte immer bei 293 K für 14 d um weitere mikrostrukturelle Veränderungen zu minimieren.

## 8.8 Korngrenzenversetzungen-Anwendung des Modells von Nazarov

---

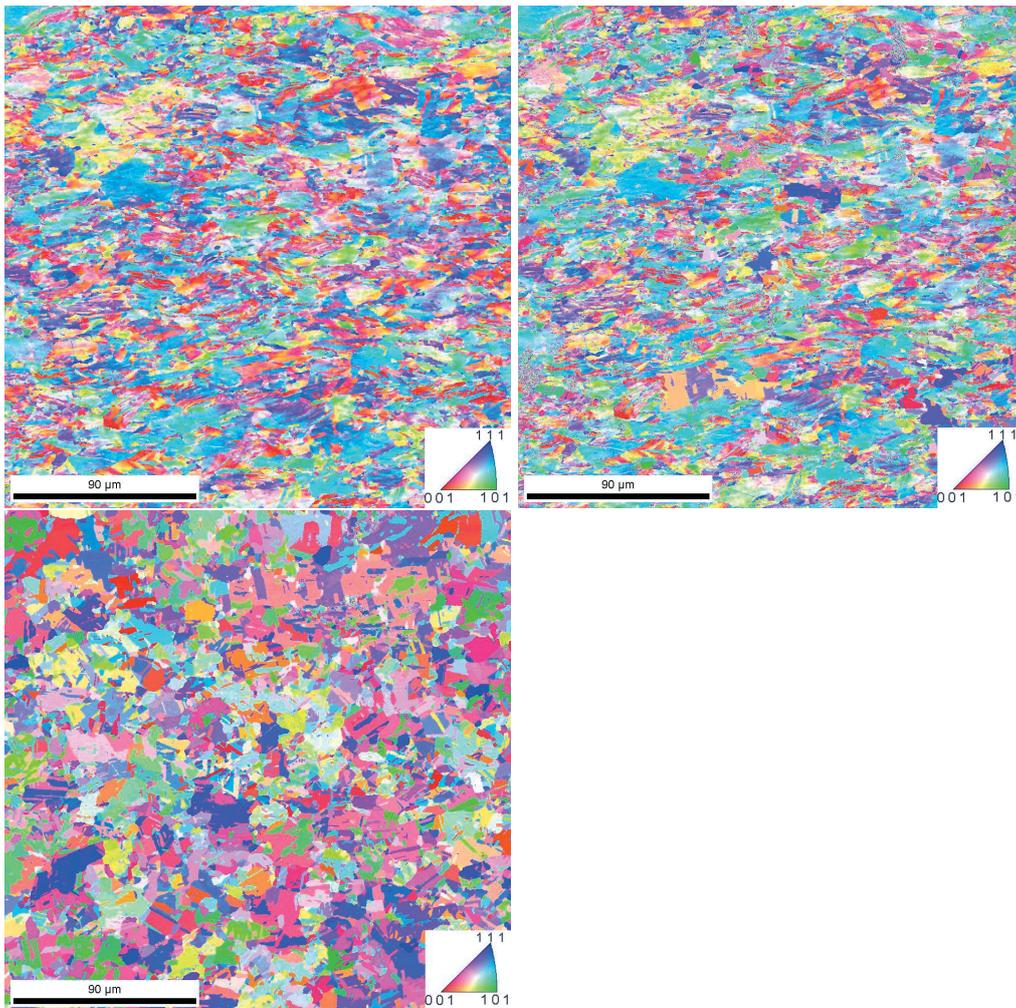


Abbildung 75: EBSD-Bilder von verformtem Silber nach einem ECAP Pass. Oben links: unbehandelte Probe. Oben rechts: dieselbe Probenstelle nach Anlassen bei 373 K für 3 Tage. Unten links: dieselbe Probenstelle nach einer zusätzlichen Glühung bei 473 K für 17 h. Farbkodierung nach inverser Polfigur [001].

## 8.8 Korngrenzenversetzungen-Anwendung des Modells von Nazarov

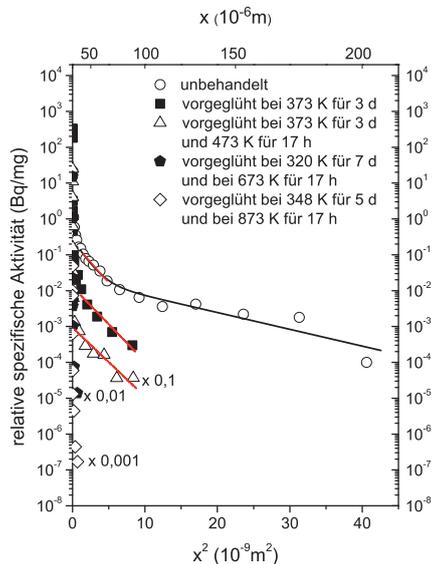


Abbildung 76: Diffusionsprofile in stark verformtem Silber (1Pass) nach unterschiedlichen Anlasstemperaturen. Das Diffusionsexperiment wurde jeweils bei 293 K durchgeführt. Die Glühzeit betrug 14 d. Erläuterungen zu den thermischen Vorbehandlungen sind dem Text zu entnehmen. Um die Profile besser miteinander vergleichen zu können, wurde die relative spezifische Aktivität ausgewählter Profile mit dem angegebenen Faktor multipliziert.

Die für diese Experimente verwendeten Proben wurden bereits bei vorherigen Diffusionsmessungen verwendet. Daher wird jede Probe mit ihrer Vorgeschichte betrachtet.

Abb. 76 zeigt die Konzentrations-Weg-Profile nach unterschiedlichen Anlasstemperaturen. Alle Diffusionsexperimente erfolgten nach den thermischen Vorbehandlungen bei Raumtemperatur um etwas über die Stabilität der unterschiedlichen Kurzschlusswege zu lernen. Zum besseren Verständnis der Ergebnisse wurde zusätzlich eine Analyse der Mikrostruktur nach den entsprechenden Auslagerungstemperaturen durchgeführt. Abb. 75 zeigt einen Vergleich zwischen der Mikrostruktur der Proben im unbehandelten ECAP-

## 8.8 Korngrenzenversetzungen-Anwendung des Modells von Nazarov

$T$ [K]	$D_{KG}$ [m <sup>2</sup> /s]	$\tau_{Nazarov}$ [s]	$\tau_{Varin}$ [s]	$\tau_{Sangal}$ [s]	$\tau_{Lojkowski}$ [s]
293	$1,77 \cdot 10^{-18}$	$1,72 \cdot 10^8$	$1,12 \cdot 10^{23}$	$4,86 \cdot 10^{21}$	$2,87 \cdot 10^4$
320	$1,86 \cdot 10^{-16}$	$1,79 \cdot 10^7$	$3,40 \cdot 10^{20}$	$1,49 \cdot 10^{19}$	2983
348	$1,45 \cdot 10^{-17}$	$2,48 \cdot 10^6$	$2,18 \cdot 10^{18}$	$9,52 \cdot 10^{16}$	416
373	$6,98 \cdot 10^{-16}$	$5,54 \cdot 10^5$	$4,57 \cdot 10^{16}$	$2,00 \cdot 10^{15}$	92
473	$7,16 \cdot 10^{-14}$	6861	$5,45 \cdot 10^{11}$	$2,34 \cdot 10^{10}$	1,1
673	$1,21 \cdot 10^{-11}$	58	$2,07 \cdot 10^6$	$9,06 \cdot 10^4$	0,01
873	$1,95 \cdot 10^{-10}$	5	2575	113	0,001

Tabelle 25: Relaxationszeit in Abhängigkeit von der Temperatur für stark verformtes Silber nach dem 1 ECAP-Pass unter Verwendung der Modells von Nazarov [Naz00] Varin und Kurzdowski [VK83], Sangal und Tangri [ST89] und Lojkowski [VRH79][WS86]. Die Formeln für die verschiedenen Relaxationszeiten lassen sich dem Theorieteil entnehmen.

Silber (1 Pass) und nach einer Glühung bei 373 für 3 Tage. Während des Anlassens sind Teile der Probe rekristallisiert. Diese Bereiche der Probe scheinen also die mobilsten und 'instabilsten' Korngrenzen zu beinhalten. Die im Anschluss bei 293 K durchgeführte Diffusionsmessung zeigt, dass nur noch die schnellen Diffusionspfade gemessen werden konnten (gemessener Diffusionskoeffizient:  $3,61 \cdot 10^{-16}$  m<sup>-2</sup>/s). Die für den ultraschnellen Anteil verantwortlichen Diffusionswege, möglicherweise perkolierte Porosität, welche während der Temperaturbehandlung zusammensintert, scheinen bereits relaxiert zu sein.

Nach einer weiteren Glühung bei 473 K für 17 h scheint die Probe vollständig rekristallisiert zu sein (Abb. 75). Alle Korngrenzen der betrachteten Probenstelle haben sich bewegt und die mittlere Korngröße sowie die Orientierungen der Körner hat sich vollständig verändert. Betrachtet man die kalorimetrischen Messungen, so ist dies verständlich, da die Rekristallisation im DSC

oberhalb von 440 K einsetzt.

Welche Auswirkungen hat die Rekristallisation nun auf das Diffusionsverhalten? Es zeigte sich, dass trotz einer veränderten Mikrostruktur bei 293 K immer noch erhöhter atomarer Transport, verglichen mit gewöhnlichen Großwinkelkorngrenzen, messbar war (gemessener Diffusionskoeffizient:  $4,82 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Wie ist dies nun zu erklären? Dazu betrachten wir die Modelle zur Bestimmung der Relaxationszeit von Nichtgleichgewichtskorngrenzen. Unter Verwendung der Materialkonstanten von Silber ( Schermodul  $G = 30 \text{ GPa}$ , atomaren Volumens  $V_a = 1,25 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$ , Korngrenzenbreite  $\delta = 5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ , Burgersvektor  $b = 0,288 \text{ nm}$ ), der mittleren Korngröße nach dem ersten ECAP-Pass ( $d = 10 \mu\text{m}$ ) und den Korngrenzen- (nach Sommer und Herzig [SH92]) bzw. Volumendiffusionskoeffizienten (von Lam et al. [LRMN73]) lassen sich temperaturabhängigen Relaxationszeiten für die verschiedenen Modelle bestimmen (Tab. 25).

Das Modell von Lojkowski [VRH79][WS86] liefert die kürzesten Relaxationszeiten. Kann es dennoch zur Beschreibung der schnellen Diffusionspfade verwendet werden? Die schnellen Diffusionspfade sind nach einer 3-tägigen Glühung bei 373 K noch vorhanden. Das Modell von Lojkowski [VRH79][WS86] sagt jedoch eine Relaxationszeit von 136 s voraus und eignet sich daher nicht für die Beschreibung. Dies könnte daran liegen, dass dieses Modell nicht den vollständigen Relaxationsprozess beschreibt.

Im Gegensatz dazu sind die nach den Modellen von Varin und Kurzdowski [VK83] und von Sangal und Tangri [ST89] berechneten Relaxationszeiten ausreichend groß um die Diffusionseigenschaften der Silber-Proben nach dem ersten ECAP-Pass zu erklären. Jedoch ist die Stabilität der Korngrenzen auch bei 473 K noch außerordentlich hoch ( $\tau_{Varin} = 5,45 \cdot 10^{11} \text{ s}$ ,  $\tau_{Sangal} = 2,34 \cdot 10^{10} \text{ s}$ ). Der Grund dafür ist, dass in beiden Modellen die Volumendiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Prozess ist.

Nach dem Modell von Nazarov [Naz00] sind die Relaxationszeiten  $\tau$  bis 373

K noch größer als die Glühzeit  $t$ . Bei 473 K ist die Glühzeit der thermischen Vorbehandlung jedoch länger als die Relaxationszeit. Folglich sollten alle schnellen Diffusionspfade relaxiert sein. Auch das Nazarov-Modell erfasst die Probeneigenschaften nicht vollständig.

Eine andere bei 373 K (für 3 d) und 473 K (für 17 h) vorbehandelte Probe (gemessener Diffusionskoeffizient für den schnellen Anteil (rot):  $6,64 \cdot 10^{-16} \text{ m}^{-2}/\text{s}$ , langsamer Anteil (blau):  $3,25 \cdot 10^{-18} \text{ m}^{-2}/\text{s}$ ) wurde einer weiteren Glühung bei 473 K für 8 Tage unterzogen. Im Anschluss erfolgte eine Diffusionsmessung bei Raumtemperatur (293 K) für 14 Tage. Das Diffusionsprofil zeigt weiterhin zwei Bereiche mit gaußischem Verhalten. Die blaue Gerade stellt wieder die Diffusion entlang relaxierter Großwinkelkorngrenzen dar ( $3,3 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ ), und die rote Gerade steht für einen schnellen Diffusionspfad ( $1,0 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ ), siehe Abb. 77. Der Diffusionskoeffizient hat sich nach dieser zusätzlichen Glühung um einen Faktor 7 verringert. Daraus lässt sich schließen, dass die schnellen Diffusionspfade weiter relaxiert sind.

Dies spricht gegen die Modelle von Sangal und Tangri [ST89] und Varin und Kurzdowski [VK83], da diese wesentlich längere Relaxationszeiten ( $2,34 \cdot 10^{10} \text{ s}$  bzw.  $5,45 \cdot 10^{11} \text{ s}$ , siehe Tab. 25) vorhersagen.

Wie verändert sich die Mikrostruktur infolge der zusätzlichen Glühung? Eine anschließende Analyse der Mikrostruktur zeigt, dass keine weitere Kornvergrößerung stattgefunden hat und daher auch keine weitere Bewegung der Korngrenzen (Abb.78). Dies lässt sich angesichts der unterschiedlichen treibenden Kräfte für Rekristallisation und Kornvergrößerung verstehen.

Aufgrund des großen Korndurchmessers ist die treibende Kraft für eine weitere Kornvergrößerung und somit eine weitere Bewegung der Korngrenzen sehr gering. Sie ist proportional zum Krümmungsradius der Korngrenze  $p_{\text{KW}} = 2\gamma_{\text{KG}}/R$  [Got07]. Setzt man nun für die Korngrenzenenergie von Silber  $0,5 \text{ J/m}^2$

## 8.8 Korngrenzenversetzungen-Anwendung des Modells von Nazarov

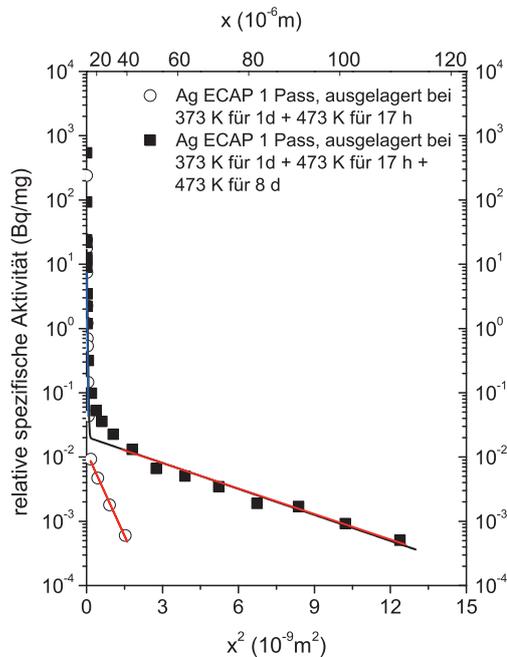


Abbildung 77: Diffusionsprofile von Silber nach dem ersten Pass in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung.

und für den Kornradius  $20 \mu\text{m}$  ein, so erhält man für die treibende Kraft einen Wert von  $0,05 \text{ MPa}$ . Im Vergleich zur Rekristallisation ist die treibende Kraft jedoch gering. Diese wird im Wesentlichen durch die in den Versetzungen gespeicherte Energie verursacht. Die treibende Kraft für die Rekristallisation lässt sich schreiben als  $p_{Re} = 0,5\rho Gb^2$ . Setzt man nun die Werte für das verformte Silber ein ( $G = 30 \text{ GPa}$ ,  $b = 0,288\text{nm}$ ,  $\rho = 6,8 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ ) so ergibt sich für die treibende Kraft der Rekristallisation  $p = 8,5 \text{ MPa}$ . Die treibenden Kräfte für Rekristallisation und Kornwachstum unterscheiden sich also um einen Faktor 170. Die Geschwindigkeit ( $v_{KG} = pM$ ) mit der sich eine Korngrenze bewegt ist das Produkt aus Mobilität ( $M$ ) und treibender Kraft ( $p$ ) [Got07].

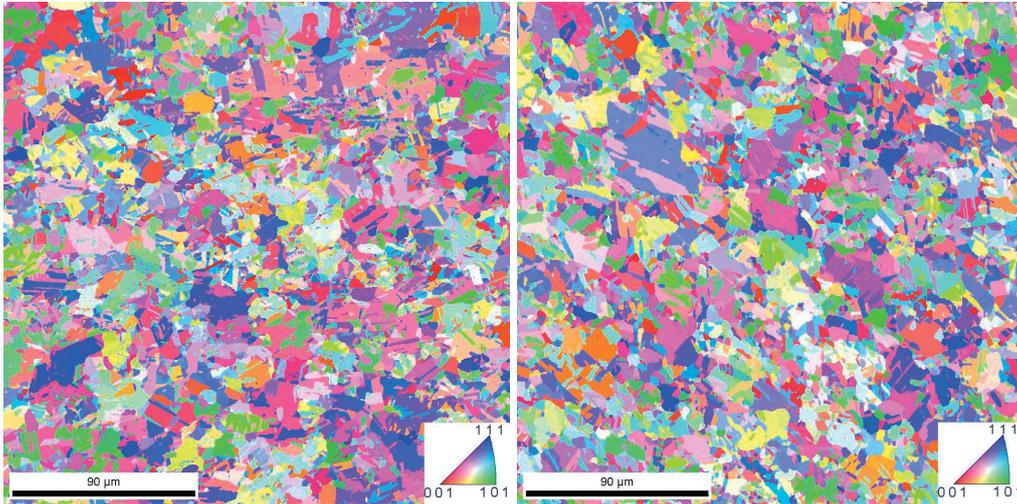


Abbildung 78: EBSD-Bilder einer deformierten Silberprobe nach dem ersten Pass. Links: nach Auslagerung bei 473 K für 17 Stunden. Die Probe wurde bereits bei 320 K für 3 Tage und bei 348 K für einen Tag ausgelagert. Rechts: nach weiterem Anlassen bei 473 K für 8 Tage. Gezeigt wird dieselbe Probenstelle nach den jeweiligen Glühungen. Farbkodierung nach inverser Polfigur [001].

Die Mobilität einer Korngrenze folgt einer Arrhenius-Beziehung [Got07]:

$$M = M_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right). \quad (108)$$

Dadurch ist zu erklären, dass nach abgeschlossener Rekristallisation bei derselben Temperatur kein weiteres Kornwachstum stattfindet. Bei gleichbleibender Mobilität aber geringerer treibender Kraft verringert sich die Migrationsgeschwindigkeit um denselben Faktor.

Keines der oben genannten Modelle kann die gemessenen Diffusionsdaten in ECAP verformten Silber nach einem Pass vollständig erklären. Während die Modelle von Lojkowski [VRH79][WS86] und Nazarov [Naz00] zu kurze Relaxationszeiten vorhersagen, liefern die Modelle von Sangal und Tangri [ST89]

und von Varin und Kurzdowski [VK83] zu lange Relaxationszeiten. Das Modell von Nazarov [Naz00] ist verglichen mit den anderen drei Modellen jedoch die beste Beschreibung für die Relaxationszeit. Ein möglicher Grund für den Unterschied zwischen dem beobachteten und den nach dem Nazarov-Modell vorhergesagten Relaxationsverhalten könnte die nicht berücksichtigte Versetzungsdynamik sein. Das Modell (genau wie die drei anderen Modelle) geht von einer bestimmten Ausgangsdichte der Versetzungen aus, welche im Laufe der Zeit abgebaut wird. Während der Rekristallisation durchlaufen die Korngrenzen jedoch Bereiche hoher Versetzungsdichte und lassen hinter sich einen Bereich niedriger Versetzungsdichte zurück. Es ist durchaus möglich, dass ein Teil dieser Versetzungen von den Korngrenzen aufgenommen wird und somit weiterhin das freie Volumen innerhalb der Korngrenzen erhöht. Dies würde bedeuten, dass nach der Glühung bei 473 K für 17 h immer noch extrinsische Korngrenzenversetzungen in einigen Korngrenzen vorhanden sind, welche während der 8-tägigen Glühung bei 473 K teilweise annihilieren. Da sich die Korngrenzen in diesem Zeitraum nicht bewegen, nehmen sie keine weiteren oder weniger Gitterdefekte auf. Dadurch verringert sich das Exzessvolumen der Korngrenzen. Folglich verringert sich auch der Korngrenzendiffusionskoeffizient.

Weitere Proben wurden nun bei 673 K und 873 K für jeweils 17 h gegläht. Diese zeigen bei den anschließenden Diffusionsexperimenten bei 293 K keine erhöhte Korngrenzendiffusion mehr.

Nach dem zweiten und dem dritten ECAP-Pass wurde die Stabilität der Korngrenzen ebenfalls untersucht. Aufgrund der bereits angesprochenen Streuung der Diffusionsdaten, wurden nur Proben verwendet in denen zuvor schnelle Diffusionspfade messbar waren. Auch hier zeigt sich, dass die schnellen Diffusionswege auch nach einer Glühung bei 473 K für 14 h noch stabil sind.

## 8.8 Korngrenzenversetzungen-Anwendung des Modells von Nazarov

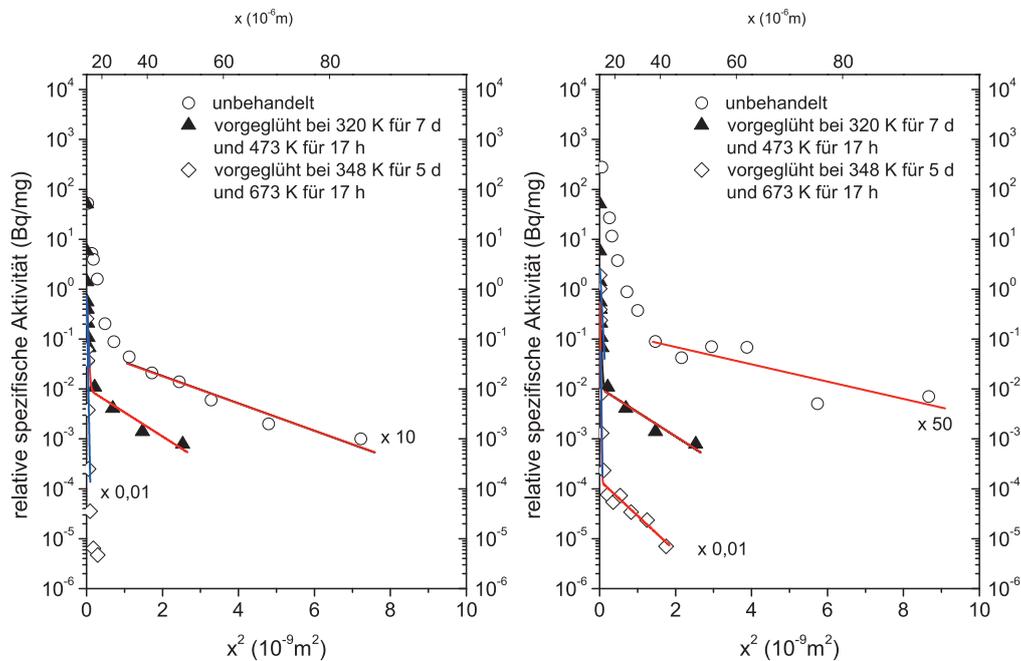


Abbildung 79: Konzentrations-Weg-Profile von ECAP-verformtem Silber nach dem zweiten (links) und dritten ECAP-Pass (rechts). Die Proben wurden bei den angegebenen Temperaturen ausgelagert und anschließend erfolgte eine Diffusionsglühung bei 293 K für 14 d.

Eine alternative Erklärung für den erhöhten atomaren Transport nach stattgefundener Rekristallisation könnte 'eingezwängte' Rekristallisation sein. Die Körner sind aufgrund der niedrigen Rekristallisationstemperatur nicht in der Lage sich so auszurichten, dass Korngrenzen mit der niedrigst möglichen Energie entstehen. Stattdessen entsteht ein hoher Anteil von Hochenergie-Korngrenzen, welche schnelle Diffusionspfade darstellen könnten. Simulationen von Omsted et al. [OH09] zeigen, dass Korngrenzen mit gleichen Missorientierungswinkeln sehr unterschiedliche Korngrenzenenergien besitzen können. Es wäre daher denkbar, dass sich bei niedrigen Rekristallisationstemperaturen zunächst Korngrenzen mit hoher Energie bilden, die mit

zunehmender Glühzeit oder Glühtemperatur in Korngrenzen mit niedrigerer Energie relaxieren.

### **Zusammenfassung des Abschnittes:**

- Das Modell von Nazarov [Naz00] beschreibt das Relaxationsverhalten der Silberproben nach dem ersten Pass qualitativ am besten.
- Auch nach abgeschlossener Rekristallisation lassen sich noch die schnellen Diffusionswege in stark verformten Ag messen. Es gibt zwei mögliche Erklärung:
- Während der Rekristallisation sammelt die Korngrenzen Gitterdefekte auf, welche das erhöhte freie Volumen der schnellen Diffusionswege aufrecht erhalten,
- durch die Rekristallisation bei tiefen Temperaturen können die benachbarten Körner sich nicht so ausrichten, dass eine Korngrenze mit minimaler Energie entsteht. Diese Hochenergiekorngrenzen ermöglichen dann den erhöhten atomaren Transport.

---

## 9 Darstellung der Messergebnisse in $\alpha$ -Ti

### 9.1 Charakterisierung der Mikrostruktur der Ausgangsmaterialien

Die Mikrostruktur der Titanproben wurde mit dem Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Das EBSD-Verfahren konnte aufgrund der schwierig zu polierenden Proben nicht verwendet werden, da die Probenoberfläche trotz immenser Anstrengungen nicht ausreichend gut genug präpariert werden konnte. Abb. 80 zeigt die typische Mikrostruktur von Titan nach der Deformation mittels ECAP (Route  $B_C$  4 bei  $300^\circ\text{C}$ ). Die mittlere Korngröße beträgt ca. 300 nm.

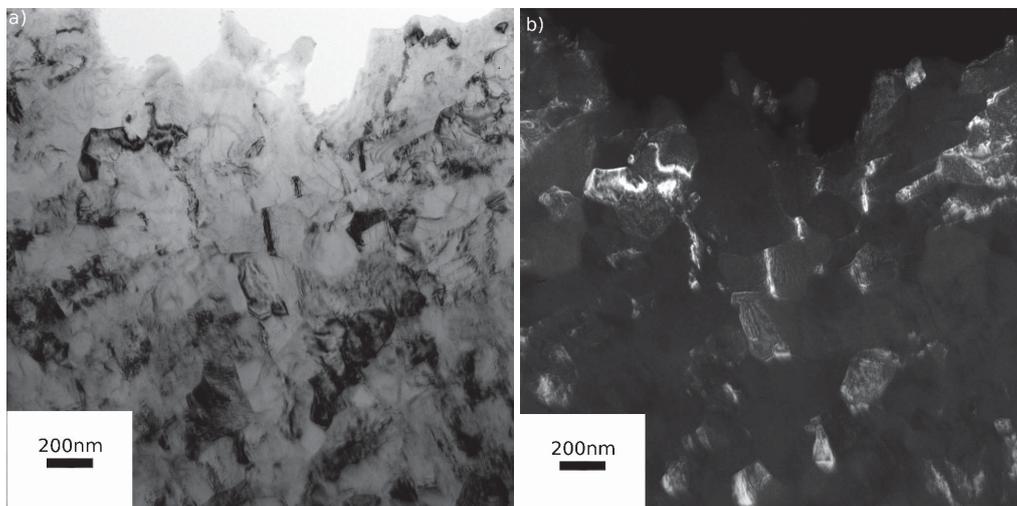


Abbildung 80: Mikrostruktur von  $\alpha$ -Ti nach Verformung mittels ECAP (Route  $B_C$  4). Links: Hellfeldaufnahme mit dem Transmissionselektronenmikroskop. Rechts: Dunkelfeldaufnahme an derselben Stelle.

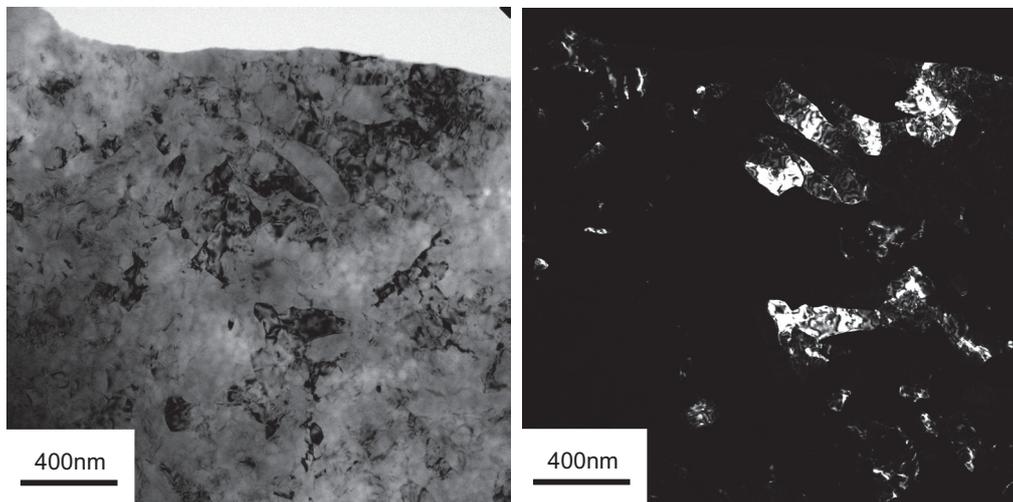


Abbildung 81: Mikrostruktur von  $\alpha$ -Ti nach Verformung mittels ECAP-C (Route B<sub>C</sub> 8). Links: Hellfeldaufnahme mit dem Transmissionselektronenmikroskop. Rechts: Dunkelfeldaufnahme an derselben Stelle.

Eine vergleichbare Mikrostruktur zeigen die mittels ECAP-Conform verformte Probe (Abb. 81). Auch hier beträgt die mittlere Korngröße ca. 300 nm. Genauere Untersuchungen von Sabirov et al. [SPPMA<sup>+11</sup>] haben gezeigt, dass die Proben entlang der Rondenachse (entlang der späteren Diffusionsrichtung) elongierte Körner aufweisen. In transversaler Richtung (stimmt mit der in dieser Arbeit betrachteten Richtung überein) beträgt der mittlere Korndurchmesser ca. 200 nm, während in longitudinaler Richtung die Korngröße zwischen 200 und 600 nm liegt [SPPMA<sup>+11</sup>]. Der Anteil der Großwinkelkorngrenzen wird in der Arbeit von Sabirov mit ungefähr 60 % angegeben [SPPMA<sup>+11</sup>].

Das grobkristalline Titan, welches für die Co-Diffusion verwendet wurde, konnte nach der Erholungsglühung (1123 K für 72 h) mit einem Digitalmikroskop betrachtet werden. Die mittlere Korngröße beträgt ca. 80  $\mu\text{m}$ .

## 9.2 Röntgendiffraktometrie

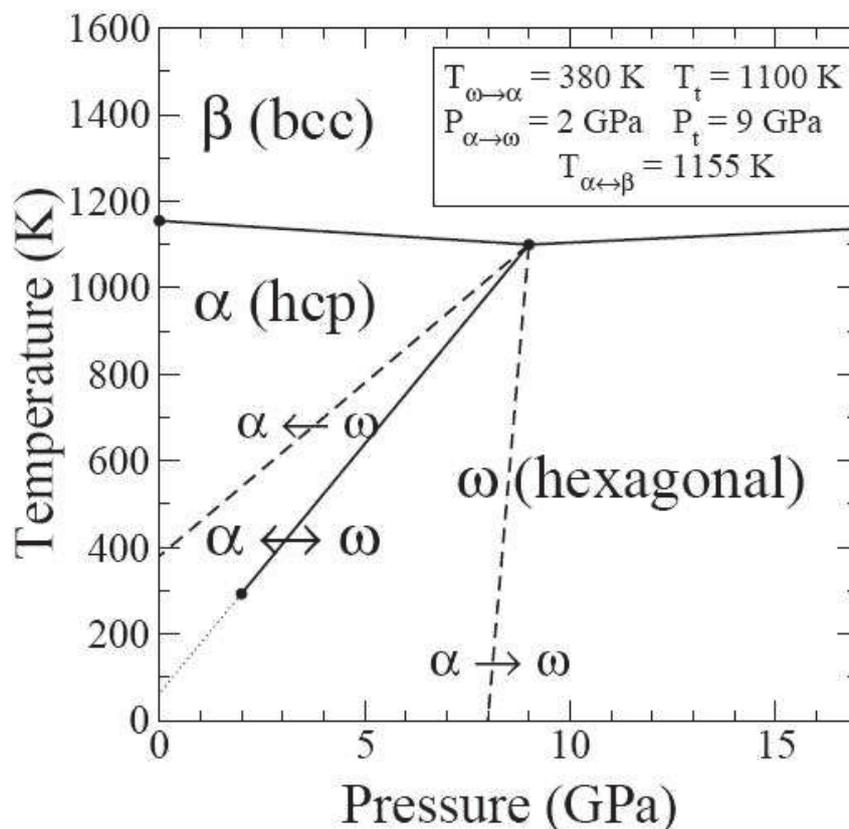


Abbildung 82: Phasendiagramm von Titan in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (entnommen aus [DRT03], Daten aus [SVC82]).

Aufgrund des hohen mechanischen Drucks, der während des ECAP-Prozesses auf die Titanproben ausgeübt wird, könnte sich das  $\alpha$ -Ti in die  $\omega$ -Hochdruckphase umwandeln. Abb. 82 zeigt das Phasendiagramm von Titan in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Zur Analyse wurde das Röntgendiffraktometer verwendet. In der Literatur gibt es Studien, bei denen die Phasenumwandlung durch Verformung bei variablen Drücken (5 Umdrehungen bei 3, 4 und 5

GPa) in einer HPT-Anlage untersucht wurde [IKHR08]. Die  $\omega$ -Phase tritt ab einem Druck von 4 GPa auf. Die Rückumwandlung von  $\omega$ -Ti in  $\alpha$ -Ti findet oberhalb von 428 K statt [IKHR08] (gemessen mit dem DSC).

Die unterschiedlichen Titanproben zeigen sehr verschiedene Röntgendiffraktogramme. Dennoch sind alle Peaks eindeutig dem hexagonalen  $\alpha$ -Ti zuzuordnen. Daraus folgt, dass weder nach dem ECAP-Prozess noch nach der Deformation mittels ECAP-Conform und anschließendem Drawing der Volumenanteil der Hochdruckphase ( $\omega$ -Ti) ausreichend groß ist, um mittels Röntgendiffraktometrie beobachtet werden zu können. Es wird daher auch kein Einfluss auf die Diffusionseigenschaften von  $\alpha$ -Ti erwartet.

Die relative Intensität der Röntgenreflexe unterscheidet sich jedoch je nach Herstellungsverfahren. Während die Proben nach dem ECAP-Prozess eine Vielzahl verschiedener Kristallorientierungen zeigen, die auch theoretisch berechnet werden können, zeigen die mittels ECAP-Conform und Drawing verformten Proben eine deutliche Textur. Der  $(10\bar{1}0)$  - Reflex ist sehr dominant, während die zu anderen Orientierungen zugehörigen Röntgenreflexe entweder gar nicht vorhanden sind, oder im Vergleich zum  $(10\bar{1}0)$  - Reflex nur eine sehr schwache Intensität aufweisen. Dies spricht für eine ausgeprägte Verformungstextur des  $\alpha$ -Titan. Sabirov et al. [SPPMA<sup>+</sup>11] haben dies am selben Material ebenfalls mit Goniometer-Messungen festgestellt. Diese Textur ist charakteristisch für mittels Drahtziehen hergestelltes Titan [Con81]. Da das Ausgangsmaterial für die ECAP-Proben die gleiche Textur aufweist, lässt darauf schließen, dass diese Proben ebenfalls mittels Drahtziehen hergestellt wurden. Nach dem ECAP-Prozess ist die starke Textur jedoch nicht mehr vorhanden, d. h. der ECAP-Prozess führt zu einer Umorientierung der Körner. Die für die Diffusionsexperimente verwendeten grobkristallinen  $\alpha$ -Ti Proben wurden zuvor einer Erholungsglühung bei 1123 K für 72 Stunden unterzogen. Durch diese Glühung verschwindet die anfängliche Textur.

### 9.3 Temperaturabhängigkeit der Härte

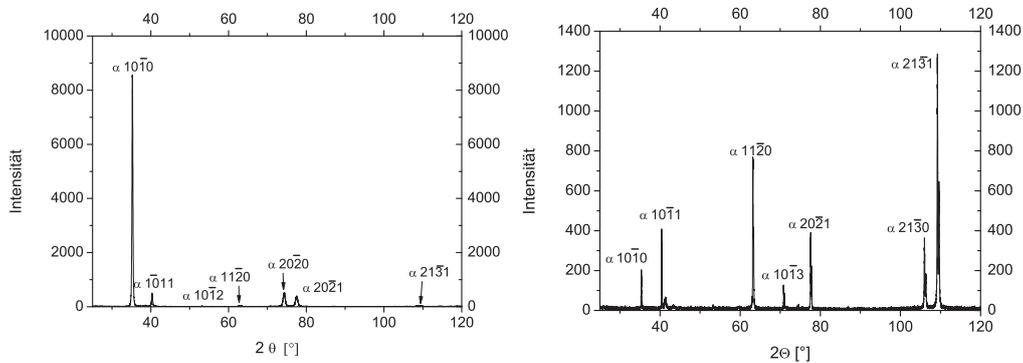


Abbildung 83: Röntgendiffraktogramme der grobkristallinen  $\alpha$ -Ti Proben. Links: grobkristallines  $\alpha$ -Ti im Ausgangszustand. Rechts: grobkristallines  $\alpha$ -Ti nach einer Erholungsglühung bei 1123 K für 72 h.

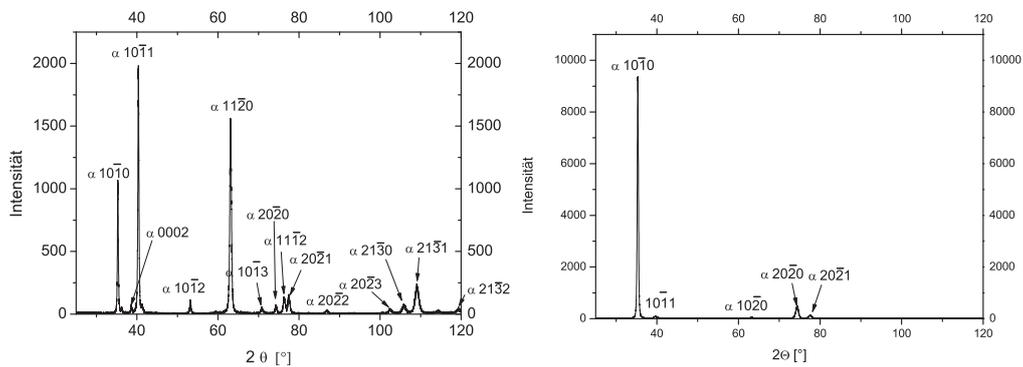


Abbildung 84: Röntgendiffraktogramme der verformten  $\alpha$ -Ti Proben. Links:  $\alpha$ -Ti nach ECAP  $B_C4$ . Rechts:  $\alpha$ -Ti nach ECAP-Conform.

### 9.3 Temperaturabhängigkeit der Härte

Eine weitere Möglichkeit die thermische Stabilität der Mikrostruktur zu untersuchen ist das Messen von mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur. Ein einfaches Verfahren ist die Härtemessung nach Vickers, welche bereits beschrieben wurde.

Die Hall-Petch Beziehung beschreibt die Abhängigkeit der Fließspannung von

### 9.3 Temperaturabhängigkeit der Härte

---

der mittleren Korngröße [Hal51][Pet53]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k_y}{\sqrt{d}}. \quad (109)$$

Eine analoge Beziehung wurde für die Härte, gemessen mittels Indentationsverfahren, gefunden [Hal54]:

$$H = H_0 + \frac{k_H}{\sqrt{d}}. \quad (110)$$

Erhöht sich nun die Korngröße als Folge der Rekristallisation, so nimmt die Vickers-Härte nach der Härte-Hall-Patch-Beziehung ab. Die Titanproben wurden zwischen 373 K und 973 K alle 100 K für 17 h in einem Widerstandsofen ausgelagert. Im Anschluss erfolgten Indentationsmessungen. Für jeden Datenpunkt wurde die Härte aus 20 Vickers-Eindrücken (Haltezeit: 20s, 1 kg Last) gemittelt und der experimentelle Fehler bestimmt. Abb. 85 zeigt die Vickers-Härte in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung. Die durchgezogenen Linien dienen nur zur Führung der Augen. Sie basieren nicht auf einem mathematischen Modell. Unabhängig vom Herstellungsprozess des Materials (ECAP, ECAP-C oder grobkristallines Material (vermutlich Drahtziehen)) ist der qualitative Verlauf der Kurven ähnlich. Nach Auslagerung oberhalb von 573 K unterscheidet sich die Härte des jeweiligen Materials signifikant von der Härte des Materials im ursprünglichen Zustand. Dies ist auf Rekristallisation und Kornwachstum zurückzuführen. Die Diffusionsmessungen in den plastisch verformten Proben sollten also möglichst unterhalb von 673 K durchgeführt werden.

Die geringere gemessene Vickers-Härte der mittels ECAP verformten  $\alpha$ -Ti nach einer Glühung bei 373 K für 17 h ist vermutlich auf Inhomogenitäten innerhalb der ECAP-Proben zurückzuführen. Das verwendete Probenstück stammt möglicherweise aus einem Bereich am Ende oder Anfang der Probe und ist nicht vollständig verformt worden.

### 9.3 Temperaturabhängigkeit der Härte

---

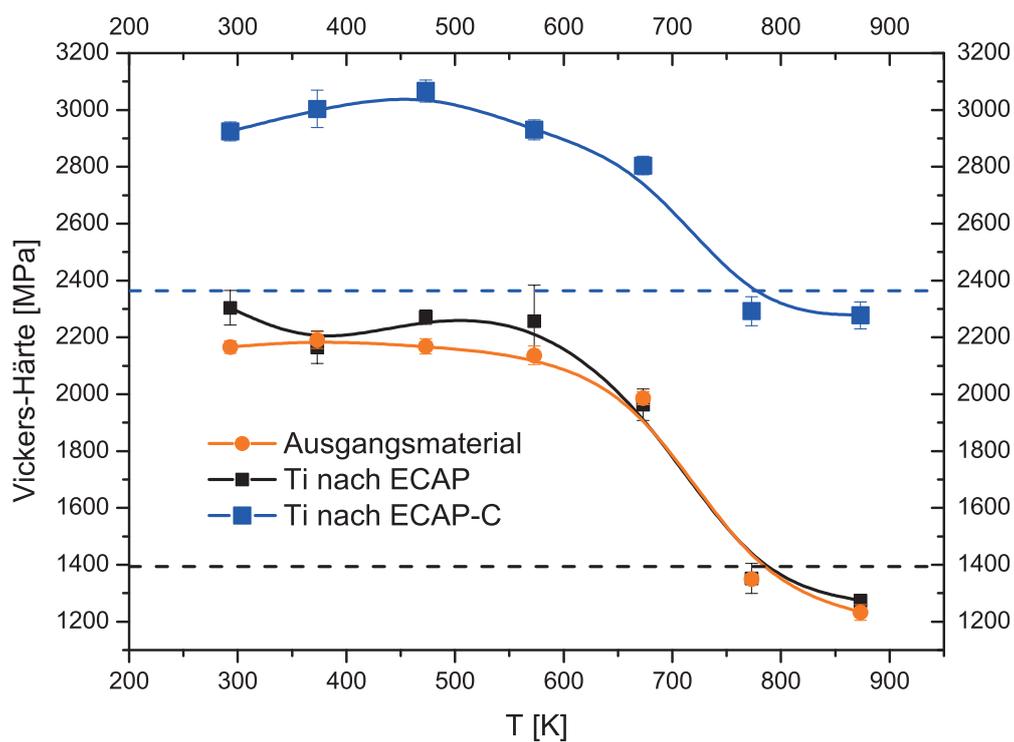


Abbildung 85: Vickers-Härte der verschiedenen Titanproben (Ausgangsmaterial für ECAP,  $\alpha$ -Ti nach ECAP  $B_{C4}$ ,  $\alpha$ -Ti nach ECAP-C) in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung. Jede Probe wurde 17 h bei der entsprechenden Temperatur gegläht. Die Werte beschreiben die Korngröße des ECAP-Ti berechnet nach der Beziehung von Hu und Cline (entnommen aus [Arm70]).

### 9.3 Temperaturabhängigkeit der Härte

---

Der leichte Anstieg der Vickers-Härte der ECAP-Conform (ECAP-C) Proben nach einer Glühung bei 473 K für 17 h könnte durch Segregation von Fremdelementen an Versetzungen und Korngrenzen begründet werden. Das verwendete  $\alpha$ -Ti hat einen höheren Anteil an Verunreinigungen (Grade 4) als die grobkristallinen und die ECAP Proben.

Legt man die bekannte Härte-Hall-Patch-Beziehung von Hu und Cline (entnommen aus [Arm70]) zugrunde, so lässt sich näherungsweise die mittlere Korngröße des Materials bestimmen (Die Werte gelten nur für das  $\alpha$ -Ti nach ECAP, Abb. 85). Die berechneten Werte unterschätzen die mittels TEM ermittelte Korngröße.

Im Gegensatz zum Kurvenverlauf unterscheiden sich die absoluten Härtewerte drastisch. Dies lässt sich durch Unterschiede in der Probenreinheit begründen. Der Einfluss von interstitiellen Verunreinigungen wurde in einer Reihe von Arbeiten diskutiert (Zusammenfassung siehe [Con81]). Brown, Folkmann und Schussler konnten die Brinell-Härte von Titan in Abhängigkeit vom Stickstoff-, Eisen-, Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Eisengehalt in einer Formel zusammenfassen (entnommen aus [Con81], Original [BFS56]):

$$H_B = 57 + 196\sqrt{\text{gew}\%N} + 158\sqrt{\text{gew}\%O} + 45\sqrt{\text{gew}\%C} + 20\sqrt{\text{gew}\%Fe}. \quad (111)$$

Die Brinell-Härte muss zum Vergleich noch in die entsprechende Vickers-Härte umgerechnet werden. Näherungsweise multipliziert man dazu die Brinell-Härte mit einem Faktor 0,95:

$$H_V = 0,95H_B. \quad (112)$$

Die gestrichelten Linien in Abb. 85 entsprechen den mit Gl. 111 berechneten und in Tab. 26 und Tab. 27 angegebenen Werten für die Vicker-Härte der unterschiedlichen Titanproben.

Aus der Vickers-Härte lässt sich durch die Beziehung

$$H_V \approx 3 \cdot \sigma_y \quad (113)$$

#### 9.4 Darstellung der Diffusionsexperimente in $\alpha$ -Ti

---

N [Gew%]	O [Gew%]	C [Gew%]	Fe [Gew%]	H <sub>V</sub>
< 0,01	< 0,1	< 0,01	< 0,04	142,2

Tabelle 26: Verunreinigungsgehalt der Elemente N, O, C und Fe in den grobkristallinen Proben und ECAP-Ti (B<sub>C</sub>4). Die Vickers-Härte wurde mit der Formel von Brown, Folkmann und Schussler bestimmt (entnommen aus [Con81], Original [BFS56]).

N [Gew%]	O [Gew%]	C [Gew%]	Fe [Gew%]	H <sub>V</sub>
< 0,05	< 0,4	< 0,1	< 0,5	241,2

Tabelle 27: Verunreinigungsgehalt der Elemente N, O,C und Fe im ECAP-C Ti (B<sub>C</sub>8).Die Vickers-Härte wurde mit der Formel von Brown, Folkmann und Schussler bestimmt (entnommen aus [Con81], Original [BFS56]).

die Fließgrenze des Materials ermitteln [ZLZ11][AWZ<sup>+</sup>10][LE03]. Anhand von Zugversuchen fanden Sabirov et al. [SPPMA<sup>+</sup>11] für  $\alpha$ -Ti, identisch mit dem ECAP-C Material dieser Arbeit), für die Fließgrenze einen leicht höheren Wert von 1220 MPa.

#### 9.4 Darstellung der Diffusionsexperimente in $\alpha$ -Ti

Wie bereits in der Einleitung angedeutet wurde, sollte im Rahmen dieser Arbeit die Korngrenzendiffusion in stark verformten Materialien mit der Korngrenzendiffusion in relaxierten grobkristallinen Materialien verglichen werden. Im Falle von Titan wurden dazu drei verschiedene Radioisotope verwendet, welche sich über unterschiedliche Diffusionsmechanismen innerhalb des Titan-Gitters bewegen. Während die Radioisotope <sup>44</sup>Ti und <sup>110m</sup>Ag mittels Leerstellenmechanismus diffundieren, ist <sup>57</sup>Co als sogenannter 'schneller Diffusor' in  $\alpha$ -Ti bekannt, der sich interstitiell bewegt [NK85][NSH85][NKMO83].

## 9.4 Darstellung der Diffusionsexperimente in $\alpha$ -Ti

T [K]	$H_{V,BC4}$ [MPa]	$\sigma_{y,BC4}$ [MPa]	$H_{V,BC8,2}$ [MPa]	$\sigma_{y,BC8,2}$ [MPa]
unbehandelt	2304±61	768±20	2924±34	974±12
373 K	2165±56	721±19	3003±65	1001±22
473 K	2271±25	757± 9	3067±40	1022±14
573 K	2257±128	752±45	2930±36	976±12
673 K	1963±56	654±19	2805±33	935±11
773 K	1353±53	451±18	2292±51	764±17
873 K	1274±22	423± 8	2277±48	760±14

Tabelle 28: Darstellung der Vickers-Härte und der Fließgrenze des plastisch verformten  $\alpha$ -Ti in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung.

Daher sind die Diffusionsergebnisse nach substitutionell und interstitiell diffundierenden Elementen unterteilt.

### 9.4.1 Darstellung der Ergebnisse zur Korngrenzendiffusion von substitutionell gelösten Elementen in $\alpha$ -Ti

Die Experimente zur Bestimmung der Korngrenzendiffusionskoeffizienten von  $^{44}\text{Ti}$  und  $^{110m}\text{Ag}$  in  $\alpha$ -Ti wurden zwischen 473 und 613 K durchgeführt. Für die Klassifikation nach Harrison muss die Volumendiffusion des jeweiligen Elementes bekannt sein.

Die Selbstdiffusion in  $\alpha$ -Ti ist sowohl in Polykristallen [LD63][Dym80] als auch in Einkristallen [HWV91][KCFM97](Abb. 86) mit der Radiotracer-Methode untersucht worden. Dabei wurde das Radioisotops  $^{44}\text{Ti}$  verwendet.

Zur Berechnung der Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  wurden die an Einkristallen gemessenen Volumendiffusionsdaten von Köppers et al. [KCFM97][Kö96] und Herzig et al. [HWV91] verwendet, da hier ein möglicher Einfluss von Kurzschlussdiffusionspfaden (Korngrenzen) auf die Volumendiffusion ausgeschlossen werden

#### 9.4 Darstellung der Diffusionsexperimente in $\alpha$ -Ti

$T$ [K]	$Q$ [kJ/mol]	$D_0$ [m <sup>2</sup> /s]	Reinheit [%]	Referenz
963 - 1123	122,7	$6,4 \cdot 10^{-12}$	99,9	[LD63]
1013 - 1149	169,1	$6,6 \cdot 10^{-9}$	99,97	[Dym80]
776 - 1132	192,8	$1,7 \cdot 10^{-8}$	siehe Text	[HWV91]
873 1133	303,0	$1,35 \cdot 10^{-3}$	siehe Text	[KCFM97]

Tabelle 29: Selbstdiffusion in  $\alpha$ -Ti verschiedener Reinheiten.

kann:

$$D_{V,Ti,Koep}(T) = 1.35 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{303,0 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$D_{V,Ti,Her}(T) = 1.7 \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{192,8 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \frac{\text{m}^2}{\text{s}}.$$

Der enorme Unterschied der Aktivierungsenthalpien lässt sich durch die unterschiedliche Probenreinheit begründen. Es wird angenommen, dass die in der Ti-Matrix ultraschnell diffundierenden Elemente Fe, Ni und Co einen signifikanten Einfluss auf die Volumenselbstdiffusion haben. Herzig et al. [HWV91] verwendeten für ihre Volumendiffusionsmessungen Ti-Einkristalle mit einem Fe- und Ni-Gehalt von ungefähr 40 ppm, während in den Messungen von Köppers et al. [KCFM97] sehr reine Ti-Einkristalle mit Verunreinigungsanteilen für Fe, Co und Ni von weniger als 1 ppm (Fe: 0.02 ppm, Ni: < 0.015 ppm Co: 0.007 ppm, gemessenen mittels Sekundärer Ionenmassenspektrometrie (SIMS)) verwendet wurden. Köppers et al. [KCFM97] führten zusätzlich zwei Diffusionsexperimente in Einkristallen mit höherem Fe-Gehalt durch (Fe: 50 ppm, Ni: < 0.44 ppm, Co: 10 ppm). Die gemessenen Diffusionskoeffizienten liegen zwischen den von Köppers et al. [KCFM97] (reinerer Einkristalle) und Herzig et al. [HWV91] bestimmten Werten (unreinere Einkristalle). Jedoch ist zu beachten, dass sich die Konzentrationen aller drei Elemente (Fe, Ni und Co) geändert haben und somit kann die Erhöhung der Diffusion nicht nur durch die veränderte Fe-Konzentration begründet werden.

#### 9.4 Darstellung der Diffusionsexperimente in $\alpha$ -Ti

---

Dies geht auch aus Untersuchungen von Perez et al. [PAD96] hervor, der die Diffusion von Hf und Zr in  $\alpha$ -Ti in Abhängigkeit vom Fe-Gehalt untersuchte. Die bisherigen theoretischen Modelle erklären den Anstieg der Diffusivität mit steigendem Anteil an Verunreinigungen (Fe) durch die Entstehung von Leerstellen-Fe-Atom Paaren, welche schneller diffundieren als die Leerstellen selbst. Nach Frank [Fra91] können solche Paare aus Leerstelle und Fe-Atome 'Super-Sprünge' ausführen. Die zurückgelegte Distanz kann größer sein als die Gitterkonstante und sogar größer als der mittlere Abstand der Fe-Fremdatome [Fra91] (Zusammenfassung anderer Modelle siehe [PND03]):

$$D_{V,super} = \gamma^* A^2 v^* \exp\left(\frac{S_m^*}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_m^*}{k_B T}\right). \quad (114)$$

Ein vergleichbarer Einfluss der Probenreinheit wurde auch für die Korngrenzselbstdiffusion in  $\alpha$ -Ti gefunden. Da in den Arbeiten von Köppers und Vieregge die Korngrenzendiffusionskoeffizienten nur im B-Regime gemessen wurden, das Zweierprodukt ist proportional zur Wurzel des Volumendiffusionskoeffizienten, kann der Einfluss nicht genau bestimmt werden. Diffusionsmessungen in grobkristallinem Material unter den Bedingungen der C-Kinetik ( $\alpha > 1$ ) könnten zum besseren Verständnis beitragen, da in diesem Regime die ermittelten Diffusionskoeffizienten unabhängig von der Volumendiffusion sind. Experimentell sind diese Bedingungen für Titan jedoch sehr schwierig zu realisieren, da von sehr langen Glühzeiten bei tiefen Temperaturen auszugehen ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Einfluss der Probenreinheit, insbesondere von Fe, Ni und Co, auf die Selbstdiffusion in Titan noch nicht ausreichend gut verstanden ist. Dazu müsste man die Selbstdiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit des Fremdstoffgehaltes jedes einzelnen Elementes bestimmen. Aus diesem Grund müsste man idealerweise die Volumendiffusion an Einkristallen und die Korngrenzendiffusion an Polykristallen mit identischer Reinheit bestimmen. Einkristalle dieser Reinheit standen jedoch

nicht zur Verfügung, weshalb nur die bereits in der Literatur vorhandenen Arrhenius-Beziehungen für die Berechnungen verwendet werden konnten.

Da die Volumendiffusion von Ag in grobkörnigem Titan bisher noch nicht gemessen wurde, kann die Klassifikation nach Harrison nicht zweifelsfrei durchgeführt werden. Für substitutionell diffundierende Elemente wie Ag ist jedoch bekannt, dass die Volumendiffusion ein bis zwei Größenordnungen schneller oder langsamer als die Volumendiffusion der jeweiligen Matrix, in diesem Fall  $\alpha$ -Ti, ist [Meh07]. Die Volumendiffusion von Ag in  $\alpha$ -Zr, welches  $\alpha$ -Ti sehr ähnlich ist, ist bei gleichen homologen Temperaturen langsamer und folgt somit der genannten Regel.

Als Abschätzung für die Diffusivität von Ag in  $\alpha$ -Ti kann die Volumendiffusion von Au in  $\alpha$ -Ti herangezogen werden, welche mithilfe der Rutherford-Backscatter-Methode gemessen wurde. Dabei konnte die folgende Arrhenius-Beziehung für die Diffusion von Au in  $\alpha$ -Ti zwischen 823 und 1023 K ermittelt werden [dSFB<sup>+</sup>94]:

$$D_{V,Au}(T) = 1.9 \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{260 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \frac{\text{m}^2}{\text{s}}.$$

Da Ag und Au homologe Elemente sind, nehmen wir für Ag eine ähnliche Diffusivität wie für Au an.

Die Glühtemperaturen und Glühzeiten wurden sowohl für die Korngrenzen-Selbstdiffusion als auch für die Fremddiffusion von  $^{110m}\text{Ag}$  so gewählt, dass die Bedingungen für Diffusion in Harrisons C-Regime eingehalten werden konnten, um den Korngrenzendiffusionskoeffizienten direkt zu bestimmen. Trägt man nun den natürlichen Logarithmus der mittleren Konzentration gegen das Quadrat der Eindringtiefe auf, so erhält man den erwarteten gaußschen

## 9.4 Darstellung der Diffusionsexperimente in $\alpha$ -Ti

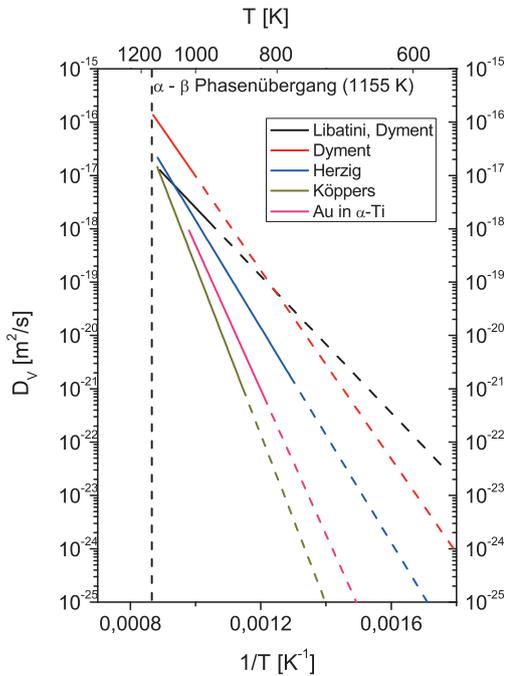


Abbildung 86: Volumendiffusion von  $^{44}\text{Ti}$  [KCFM97][HWV91][LD63][Dym80] und Au in  $\alpha$ -Ti [dSFB<sup>+</sup>94].

Verlauf, siehe Abb. 87. Die experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten und Parameter sind in Tab. 30 und Tab. 31 zu finden.

Bei 573 K und 673 K wurden ebenfalls Messungen ( $^{110m}\text{Ag}$  in  $\alpha$ -Ti) in grobkörnigem Titan durchgeführt und mit den ermittelten Diffusionskoeffizienten im ECAP verformten  $\alpha$ -Ti verglichen. Aus dem direkten Vergleich bei 573 K (gleiche Glühzeit) geht hervor, dass  $^{110m}\text{Ag}$  in verformten  $\alpha$ -Ti signifikant schneller diffundiert als in ausgelagertem grobkörnigem  $\alpha$ -Ti.

## 9.4 Darstellung der Diffusionsexperimente in $\alpha$ -Ti

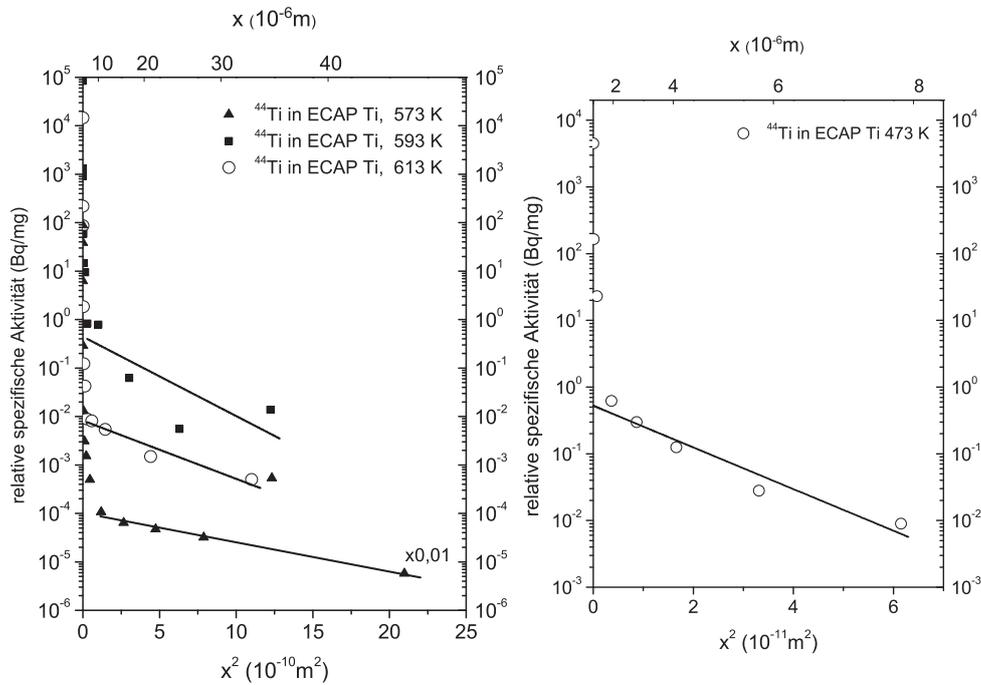


Abbildung 87: Korngrenzenselbstdiffusion in ECAP-verformten Ti ( $B_{C4}$ ). Links: Konzentrations-Weg Profile nach Glühungen bei 573 K, 593 K und 613 K. Die relative spezifische Aktivität des Profils bei 573 K wurde mit 0,01 multipliziert. Rechts: Glühung bei 473 K.

## 9.4 Darstellung der Diffusionsexperimente in $\alpha$ -Ti

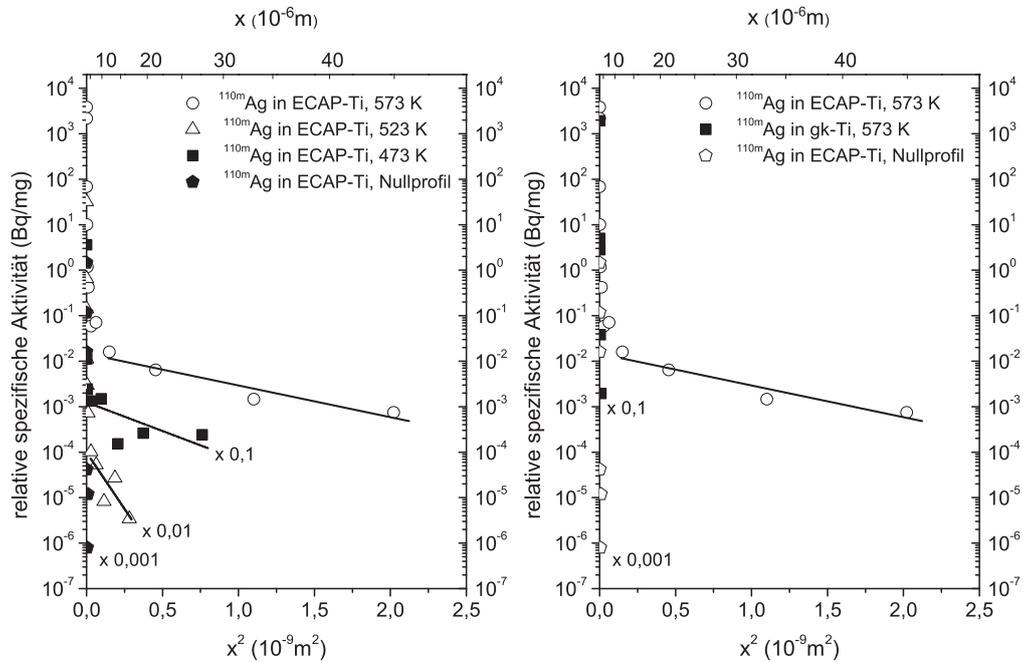


Abbildung 88: Korngrenzendiffusion von  $^{110\text{m}}\text{Ag}$  in ECAP-verformten Ti ( $B_{C4}$ ). Links: Konzentrations-Weg Profile nach Glühungen bei 573 K, 523 K und 473 K. Rechts: Vergleich der bei 573 K gemessenen Diffusionsprofile in ECAP Ti ( $B_{C4}$ ) verformten und grobkristallinen  $\alpha$ -Ti. Zusätzlich ist das in ECAP-Ti gemessene Nullprofil (keine Diffusionsglühung) gezeigt. Die relative spezifische Aktivität ausgewählter Profile wurde mit dem angegebenen Faktor multipliziert.

## 9.4 Darstellung der Diffusionsexperimente in $\alpha$ -Ti

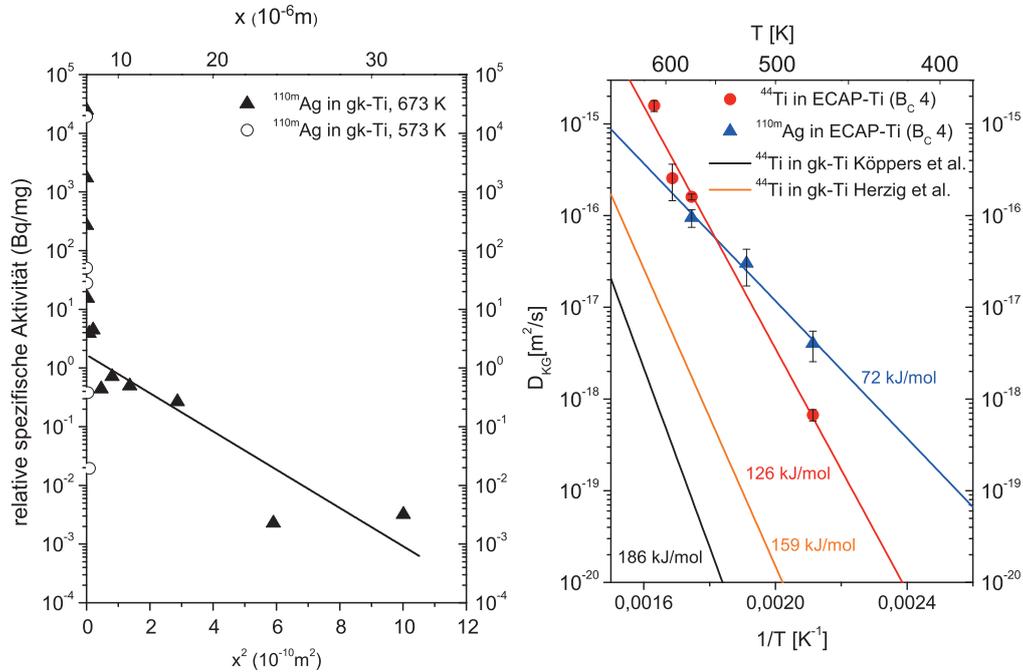


Abbildung 89: Links: Korngrenzendiffusion von  $^{110m}\text{Ag}$  in grobkristallinem  $\alpha$ -Ti. Rechts: Arrhenius-Beziehung für die Diffusion von  $^{44}\text{Ti}$  und  $^{110m}\text{Ag}$  in ECAP-verformten  $\alpha$ -Ti. Zum Vergleich sind die Arrhenius-Beziehungen von Herzig et al. [HWV91] (159 kJ/mol) und Köppers et al. [KCFM97] (186 kJ/mol) gezeigt.

Die Arrhenius-Darstellungen von  $^{44}\text{Ti}$  und  $^{110m}\text{Ag}$  ergeben sich zu:

$$D_{\text{UFG,Ti}}(T) = 5.86_{-5,32 \cdot 10^{-5}}^{+5,74 \cdot 10^{-4}} \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{126,5 \pm 11,0 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{m}^2\text{s}^{-1}$$

$$D_{\text{UFG,Ag}}(T) = 3.63_{-2,96 \cdot 10^{-10}}^{+1,59 \cdot 10^{-9}} \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{71,7 \pm 7,2 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{m}^2\text{s}^{-1}.$$

#### 9.4 Darstellung der Diffusionsexperimente in $\alpha$ -Ti

---

$T$ [K]	$t$ [s]	$D_{V,Ti,Koep}$ [m <sup>2</sup> /s]	$\alpha_{Koep}$	$D_{V,Ti,Her}$ [m <sup>2</sup> /s]	$\alpha_{Her}$	$D_{UFG,Ti}$ [m <sup>2</sup> /s]
473	5184000	$4,68 \cdot 10^{-37}$	$1,58 \cdot 10^6$	$8,83 \cdot 10^{-30}$	36,9	$6,70 \cdot 10^{-19}$
573	1038600	$3,23 \cdot 10^{-31}$	426	$4,57 \cdot 10^{-26}$	1,2	$1,76 \cdot 10^{-16}$
593	259200	$2,76 \cdot 10^{-30}$	292	$1,79 \cdot 10^{-25}$	1,2	$2,55 \cdot 10^{-16}$
613	58440	$2,05 \cdot 10^{-29}$	226	$6,40 \cdot 10^{-25}$	1,3	$1,58 \cdot 10^{-15}$

Tabelle 30: Korngrenzselbstdiffusionskoeffizienten in feinkristallinem  $\alpha$ -Ti und zugehörige Volumediffusionskoeffizienten nach [KCFM97] und [HWV91]. Die zugehörigen Parameter  $\alpha_{Koep}$  und  $\alpha_{Her}$  wurden mit den zugehörigen Volumediffusionskoeffizienten berechnet.

$T$ [K]	$t$ [s]	$D_{V,Au}$ [m <sup>2</sup> /s]	$\alpha$	$D_{UFG,Ag}$ [m <sup>2</sup> /s]
473	5270400	$3,76 \cdot 10^{-34}$	$5,62 \cdot 10^3$	$4,02 \cdot 10^{-18}$
523	2854800	$2,08 \cdot 10^{-31}$	324,1	$3,50 \cdot 10^{-17}$
573	1209600	$3,83 \cdot 10^{-29}$	36,7	$1,33 \cdot 10^{-16}$

Tabelle 31: Korngrenzdiffusionskoeffizienten von  $^{110m}\text{Ag}$  in feinkristallinem  $\alpha$ -Ti und zugehörige Volumediffusionskoeffizienten von Au nach Perez [dSFB<sup>+</sup>94]. Der Parameter  $\alpha$  wurde unter Verwendung der Arrhenius-Beziehung für Au in  $\alpha$ -Ti berechnet.

### 9.4.2 Darstellung der Ergebnisse zur Korngrenzendiffusion von Co in $\alpha$ -Ti

Die Korngrenzendiffusion von  $^{57}\text{Co}$  in grob- und feinkristallinem (nur nach ECAP)  $\alpha$ -Ti ist zwischen 293 und 573 K untersucht worden. Zur Berechnung der Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  wurden die in Einkristallen ermittelten Arrhenius-Beziehungen verwendet. Da die Gitterstruktur von Titan hexagonal ist, sind die Diffusionskoeffizienten senkrecht und parallel zur c-Achse verschieden [NK85][NSH85][NKMO83]:

$$D_{V,\perp}(T) = 3,2 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{126,1 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ m}^2\text{s}^{-1} \quad (115)$$

$$D_{V,\parallel}(T) = 1,9 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{114,1 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ m}^2\text{s}^{-1}. \quad (116)$$

Im Falle eines Polykristalls kann das geometrische Mittel aus den beiden obigen Arrhenius-Beziehungen verwendet werden:

$$\overline{D}_V = \sqrt{D_{V,\perp} D_{V,\parallel}}. \quad (117)$$

Typische B-Typ und C-Type Diffusionsprofile sind in Abb. 90 zu sehen. Nach einem zunächst sehr starken Aktivitätsabfall zu Beginn erstreckt sich der lineare Anteil der Profile über 1 bis 2 Dekaden. Der starke Abfall zu Beginn der Profile ist durch die sehr geringe Löslichkeit von Co in  $\alpha$ -Ti zu erklären [Mas91]. Infolgedessen mussten sehr geringe Aktivitäten gemessen werden und es waren lange Messzeiten für die einzelnen Messpunkte erforderlich. Aus dem Vergleich zwischen den Profilen für grobkörniges und ultrafeinkörniges Titan lässt sich direkt erkennen, dass die Diffusionskoeffizienten in ultrafeinkristallinem Material deutlich geringer sind als im grobkörnigen Material. In Abb. 91 sind die ermittelten Werte für das Dreierprodukt  $P$  und die direkt im C-Regime gemessenen Korngrenzendiffusionskoeffizienten aufgetragen. Die durchgezogene Linie stellt dabei die Arrhenius-Beziehung für das

#### 9.4 Darstellung der Diffusionsexperimente in $\alpha$ -Ti

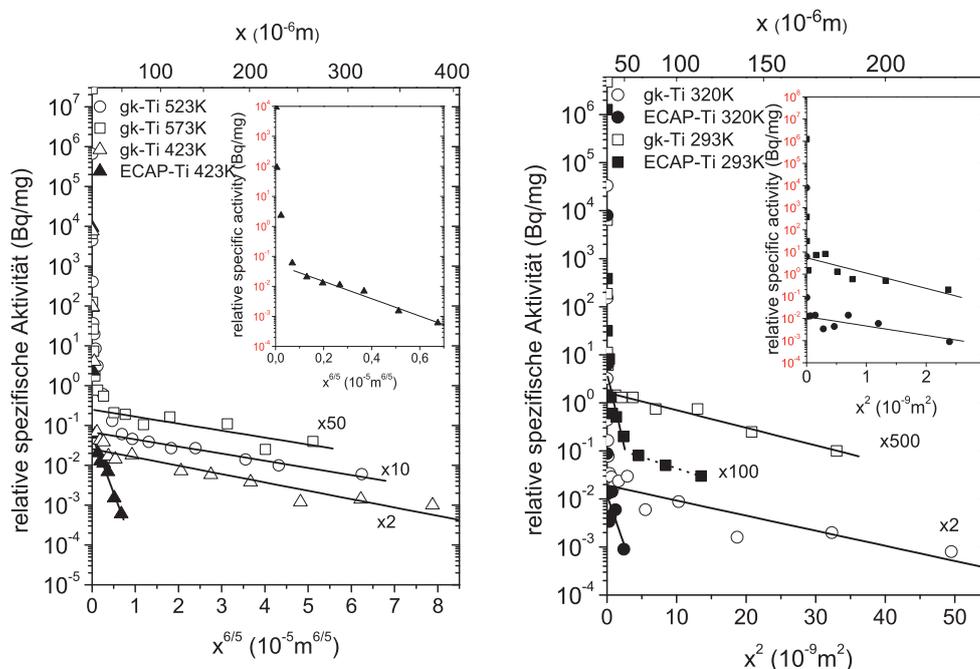


Abbildung 90: Links: Typische Diffusionsprofile von  $^{57}\text{Co}$  in grobkristallinem und ultrafeinkristallinem  $\alpha$ -Ti in Harrisons B-Regime. In der oberen rechten Ecke ist noch einmal das Profil für die ECAP-Ti Probe bei 423 K vergrößert zu sehen. Rechts: Typische Diffusionsprofile von  $^{57}\text{Co}$  in grobkristallinem und ultrafeinkristallinem  $\alpha$ -Ti in Harrisons C-Regime. In der oberen rechten Ecke ist noch einmal die Profil für die ECAP-Ti Proben bei 293 K und 320 K vergrößert zu sehen. Die relative spezifische Aktivität ausgewählter Profile wurde mit dem angegebenen Faktor multipliziert. 'Reprinted with permission from: 'Diffusion of Ag and Co in ultrafine-grained alpha-Ti deformed by equal channel angular pressing J. Fiebig, S. Divinski, H. Rösner, Y. Estrin, and G. Wilde, Journal of Applied Physics, Vol. 110, Issue: 8, 083514 Copyright 2011, AIP Publishing LLC.

Dreierprodukt dar. Wie bereits in der Theorie erwähnt, ist der Quotient aus den extrapolierten Werten für  $P$  und die im C-Regime gemessenen

#### 9.4 Darstellung der Diffusionsexperimente in $\alpha$ -Ti

---

Korngrenzendiffusionskoeffizienten das Produkt aus Korngrenzenbreite und Segregationsfaktor ( $s\delta$ ). Der Quotient beträgt ca.  $5 \cdot 10^{-10}$  m und liegt somit in der Größendordnung der Korngrenzenbreite. Daraus folgt, dass der Segregationsfaktor für die Fremddiffusion von  $^{57}\text{Co}$  in  $\alpha$ -Ti ungefähr 1 ist. Diese unerwartete Tatsache soll in der Diskussion näher beleuchtet werden.

In Abb. 91 (rechts) sind alle gemessenen Korngrenzendiffusionskoeffizienten dargestellt. Die Werte oberhalb von 320 K wurden aus den Dreierprodukten ermittelt, indem diese durch die Korngrenzenbreite dividiert wurden. Die Temperaturabhängigkeit der Korngrenzendiffusion von Co in ultrafeinkörnigem und grobkristallinem  $\alpha$ -Ti ergibt sich zu:

$$D_{\text{KG,GK}}(T) = 4.51_{-3.73}^{+21.5} \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{70,3 \pm 5.8 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

und

$$D_{\text{KG,UFG}}(T) = 1.25_{-1.14}^{+13.8} \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{68,6 \pm 7.5 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}.$$

Die Arrhenius-Beziehung für die Diffusion von  $^{57}\text{Co}$  in grobkristallinem  $\alpha$ -Ti stimmt im Rahmen der Fehler gut mit den Daten von Herzig et al. [HWV91] in demselben Material überein.

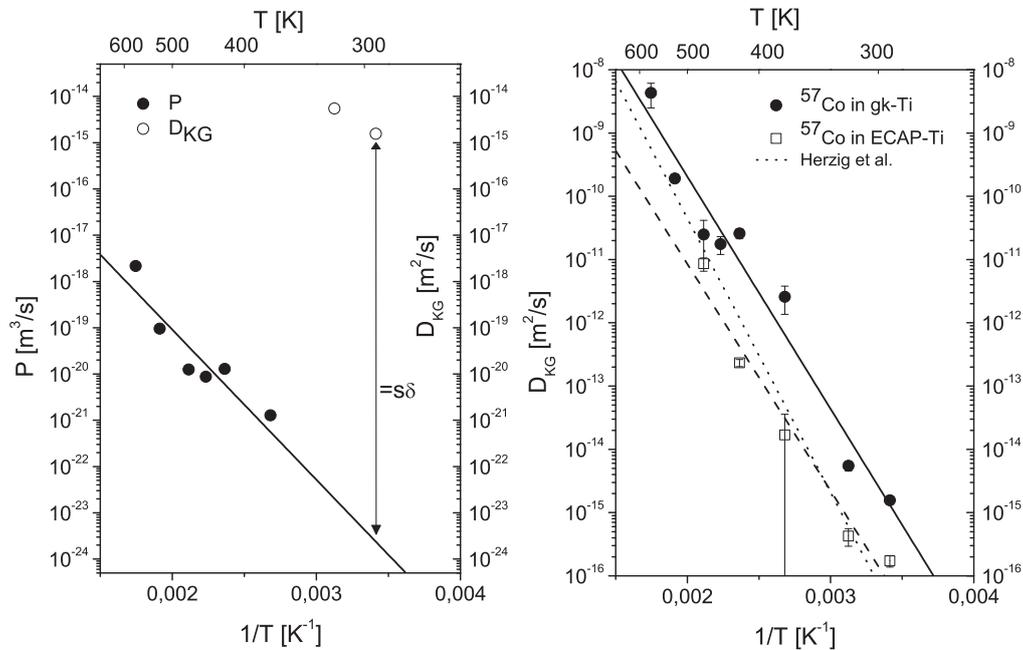


Abbildung 91: Links: Vergleich zwischen den Dreierprodukten und den direkt ermittelten Diffusionskoeffizienten für  $^{57}\text{Co}$  in  $\alpha$ -Ti. Rechts: Gemessene Arrhenius-Beziehungen in grobkristallinem und ultrafeinkristallinem  $\alpha$ -Ti. Die gepunktete Linie zeigt die von Herzig et al. [HWV91] ermittelte Arrhenius-Beziehung. 'Reprinted with permission from: 'Diffusion of Ag and Co in ultrafine-grained alpha-Ti deformed by equal channel angular pressing' J. Fiebig, S. Divinski, H. Rösner, Y. Estrin, and G. Wilde, Journal of Applied Physics, Vol. 110, Issue: 8, 083514 Copyright 2011, AIP Publishing LLC.

## 9.5 Diskussion

### 9.5.1 Perkolierte Porosität als Ursache der schnellen Diffusion

Auch die Titanproben wurden auf die Existenz von offenen Grenzflächen untersucht. Im Falle von  $\alpha$ -Ti ist bekannt, dass nach dem ECAP-Verfahren noch einzelne Poren mit einem Durchmesser von 5 bis 100 nm vorhanden sind

$T$ [K]	$t$ [s]	$\alpha_{\text{GK}}$	$\beta_{\text{GK}}$	$P_{\text{GK}}[\text{m}^3/\text{s}]$	$D_{\text{KG,GK}}[\text{m}^2/\text{s}]$	$\beta_{\text{UFG}}$	$P_{\text{UFG}}[\text{m}^3/\text{s}]$	$D_{\text{KG,UFG}}[\text{m}^2/\text{s}]$
293	1969200	1.6	-	-	$1.56 \cdot 10^{-15}$	-	-	$1.73 \cdot 10^{-16}$
320	604800	1.3	-	-	$5.49 \cdot 10^{-15}$	-	-	$4.26 \cdot 10^{-16}$
373	828000	$4.5 \cdot 10^{-2}$	$2.3 \cdot 10^9$	$1.3 \cdot 10^{-21}$	$2.58 \cdot 10^{-12}$	$2.0 \cdot 10^7$	$8.48 \cdot 10^{-24}$	$1.70 \cdot 10^{-14}$
423	14400	$3.4 \cdot 10^{-2}$	$2.4 \cdot 10^8$	$1.30 \cdot 10^{-20}$	$2.60 \cdot 10^{-11}$	$2.2 \cdot 10^6$	$1.17 \cdot 10^{-22}$	$2.33 \cdot 10^{-13}$
448	14400	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$9.4 \cdot 10^6$	$8.77 \cdot 10^{-21}$	$1.75 \cdot 10^{-11}$	-	-	-
473	14400	$5.7 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^6$	$1.25 \cdot 10^{-20}$	$2.5 \cdot 10^{-11}$	$3.7 \cdot 10^5$	$4.29 \cdot 10^{-21}$	$8.58 \cdot 10^{-12}$
523	68400	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^5$	$9.59 \cdot 10^{-20}$	$1.92 \cdot 10^{-10}$	-	-	-
573	4500	$7.1 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^5$	$2.16 \cdot 10^{-18}$	$4.31 \cdot 10^{-9}$	-	-	-

Tabelle 32: Die experimentellen Parameter (Temperatur  $T$  and Zeit  $t$ ) der Diffusionsglühungen und die ermittelten Diffusionskoeffizienten für die Co-Fremddiffusion in  $\alpha$ -Ti,  $D_{\text{KG}}$  and  $P$ . Die Werte für grobkristallines Titan bzw. ultrafeinkristallines Ti sind mit GK bzw. UFG gekennzeichnet. 'Reprinted with permission from: 'Diffusion of Ag and Co in ultrafine-grained alpha-Ti deformed by equal channel angular pressing' J. Fiebig, S. Divinski, H. Rösner, Y. Estrin, and G. Wilde, Journal of Applied Physics, Vol. 110, Issue: 8, 083514 Copyright 2011, AIP Publishing LLC.

[LTM<sup>+</sup>09]. Lapovok et al. [LTM<sup>+</sup>09] haben die Existenz dieser Poren sowohl mit dem Transmissionselektronenmikroskop als auch mit Kleinwinkelneutronenstreuexperimenten nachgewiesen. Um nun zu überprüfen, ob zusätzlich zu diesen vereinzelt Poren ein Netzwerk aus offenen inneren Grenzflächen existiert, wurde ein Diffusionsexperiment bei Raumtemperatur durchgeführt (Nullprofil). Zwei Stunden, ungefähre Trocknungszeit des Tracers,

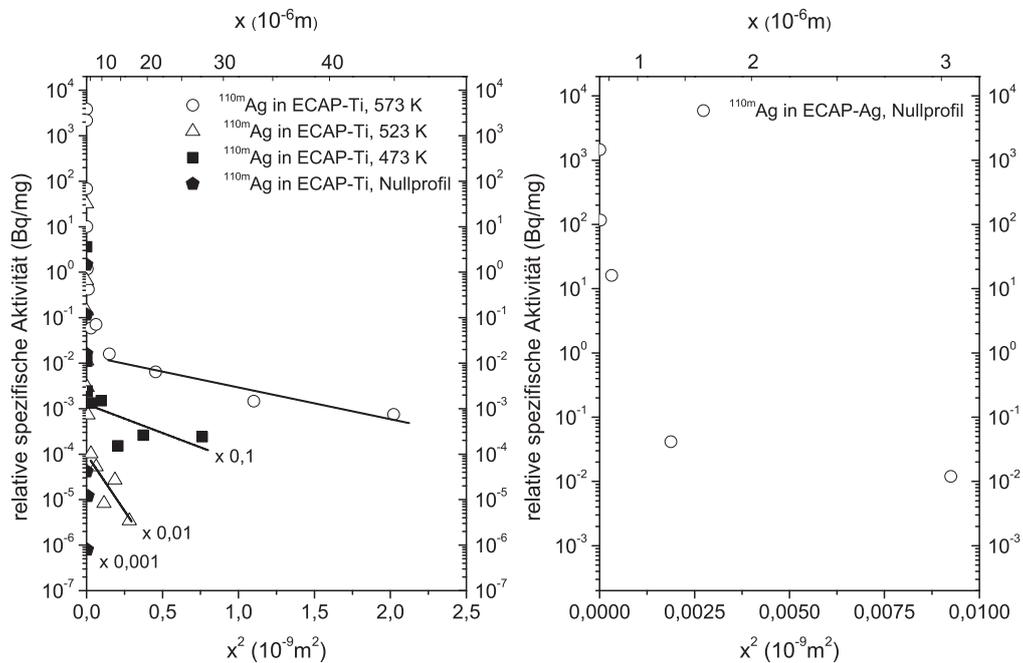


Abbildung 92: Links: Vergleich der mittels <sup>110m</sup>Ag gemessenen Konzentrations-Weg-Profile in ECAP verformten α-Ti (B<sub>C</sub> 4 mit dem Nullprofil). Rechts: Nullprofil für ECAP verformtes α-Ti (B<sub>C</sub> 4). Zum Nachweis der perkolierten Porosität wurde <sup>110m</sup>Ag verwendet. Die relative spezifische Aktivität ausgewählter Profile wurde mit dem angegebenen Faktor multipliziert.

nach der Tracerdeposition wurde eine Schichtenteilung durchgeführt (Abb. 92). Es konnte keine erhöhte Eindringtiefe wie im Falle von reinem Kupfer und den Kupferlegierungen [DRB<sup>+</sup>09][RBSD09b][RBSD09a] oder ECAP-Ag (nach dem ersten Pass, diese Arbeit) festgestellt werden. Daher kann die Existenz von perkolierter Porosität im Ausgangszustand, des mittels ECAP deformierten  $\alpha$ -Ti, ausgeschlossen werden.

**Zusammenfassung des Abschnittes:**

- Im Ausgangszustand des ECAP-verformten  $\alpha$ -Ti ist keine perkolierte Porosität vorhanden.

## 9.6 Tripellinien als Ursache für die erhöhte Diffusion

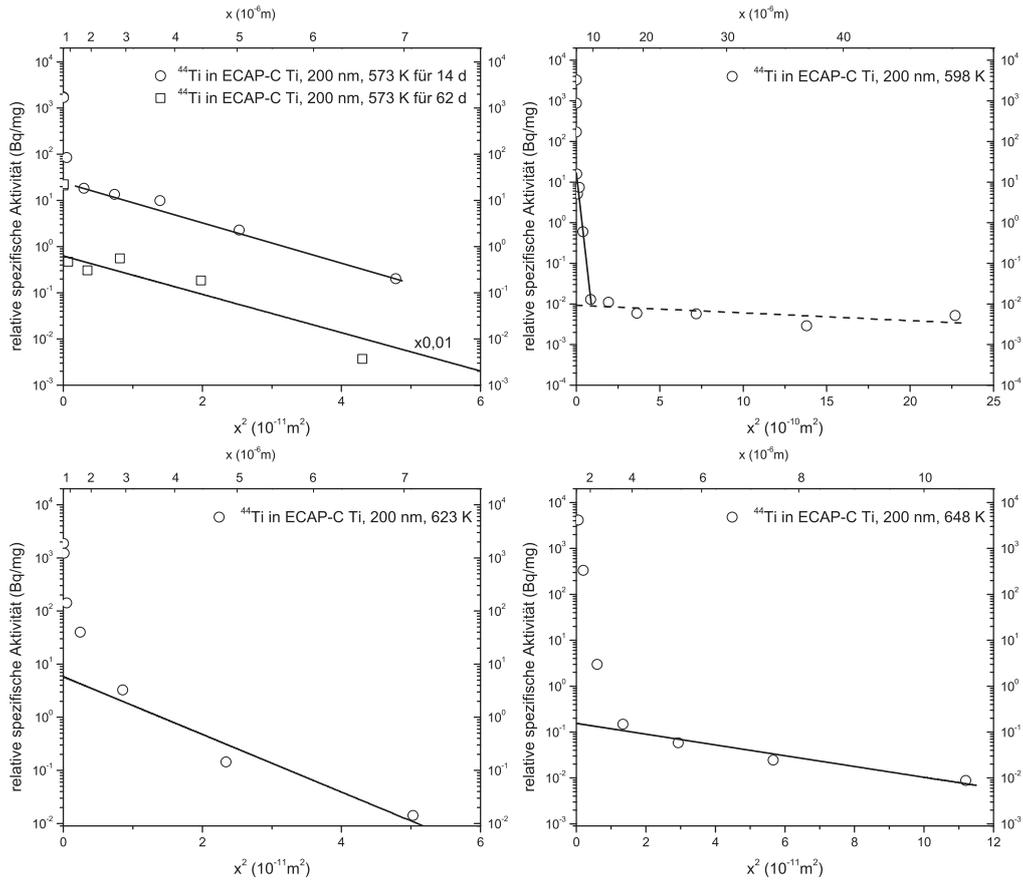


Abbildung 93: Konzentrations-Weg-Profile in  $\alpha$ -Ti verformt mit dem ECAP-C Verfahren (Route  $B_C$ , 8 Pässe bei 673 K). Oben links: bei 573 K. Oben rechts: bei 598 K. Unten links: bei 623 K. Unten rechts: bei 648 K. Alle Profile sind nach Harrison's C-Regime ausgewertet (Volumendiffusion nach Köppers et al. [Kö96]).

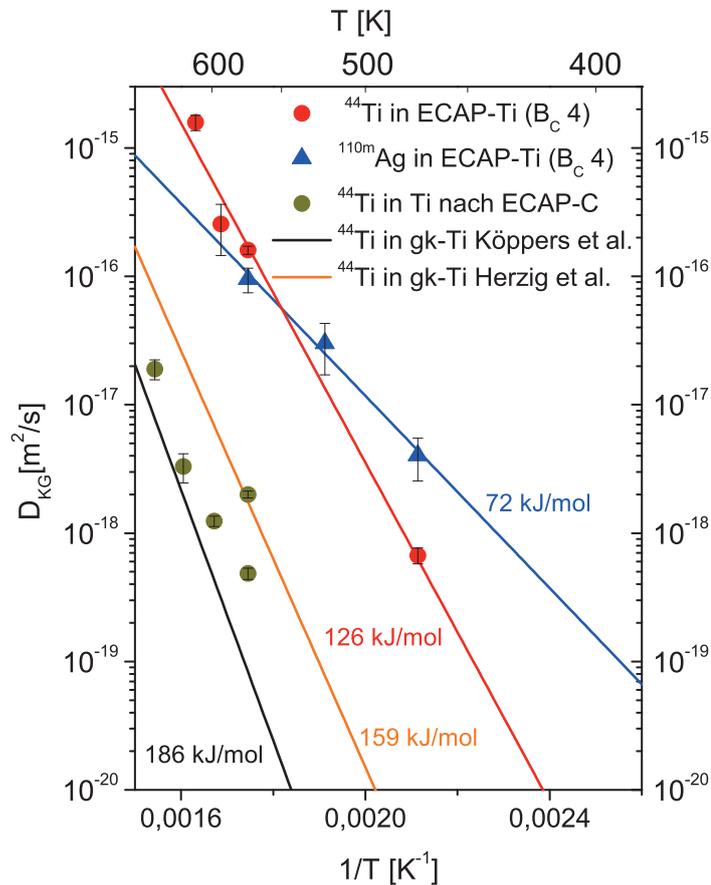


Abbildung 94: Vergleich der Diffusionskoeffizienten in  $\alpha$ -Ti verformt mit ECAP (Route  $B_C$ , 4 Pässe bei 573 K) und ECAP-C (Route  $B_C$ , 8 Pässe bei 673 K). Gezeigt sind auch die zu tiefen Temperaturen approximierten Arrhenius-Darstellungen in grobkristallinem  $\alpha$ -Ti von Herzig et al. [HWV91] und Köppers et al. [KCFM97].

Analog zu Silber soll der Einfluss von Tripelliniendiffusion betrachtet werden. Mit dem Model von Wang et al. [WYN05] kann man die minimale Tripelliniendiffusivität abschätzen. Damit Tripelliniendiffusion dominant auftritt, muss  $g_{\text{Tri}}D_{\text{Tri}} \gg g_{\text{KG}}D_{\text{KG}} \gg g_{\text{V}}D_{\text{V}}$  gelten.

## 9.6 Tripellinien als Ursache für die erhöhte Diffusion

$T$ [K]	$t$ [s]	$D_{V,Ti,Koep}$ [m <sup>2</sup> /s]	$\alpha_{Koep}$	$D_{KG}$ [m <sup>2</sup> /s]
573	5401800	$3,23 \cdot 10^{-31}$	395	$4,8 \cdot 10^{-19}$
573	1209600	$3,23 \cdot 10^{-31}$	395	$2,02 \cdot 10^{-18}$
598	2419200	$4,70 \cdot 10^{-30}$	74	$1,24 \cdot 10^{-18}$
623	604800	$5,44 \cdot 10^{-29}$	43,5	$3,31 \cdot 10^{-18}$
648	432000	$2,05 \cdot 10^{-28}$	16,7	$2,14 \cdot 10^{-17}$

Tabelle 33: Korngrenzenselbstdiffusionskoeffizienten in  $\alpha$ -Ti nach ECAP-Conform. Die zugehörigen Volumediffusionskoeffizienten wurden nach [KCFM97] berechnet.

Die Faktoren  $g_{Tri}$  und  $g_{KG}$  lassen sich mit dem Modell von Meijering [Mei53] und Hanson [Han78] berechnen ( $g_V = 1 - g_{Tri} - g_{KG}$ ). Für eine Korngröße von 300 nm und eine Korngrenzenbreiten von 0,5 nm ergibt sich für den Anteil der Tripellinien am Gesamtvolumen ein Wert von  $2,17 \cdot 10^{-5}$  ( $g_{Tri} = 7,81 \cdot \delta^2/d^2$ ). Der Korngrenzenanteil beträgt  $4,85 \cdot 10^{-3}$  ( $g_{KG} = 2,91 \cdot \delta/d$ ). Daraus folgt, dass die Tripelliniendiffusion mindestens einen Faktor 225 größer sein muss als die Korngrenzendiffusion ( $D_{Tri} \gg g_{KG} D_{KG}/g_{Tri} \approx 224 \cdot D_{KG}$ ).

Die erste Bedingung für die Verwendung des Modells von Wang et al. [WYN05] ist also erfüllt. Die zweite Bedingung fordert jedoch, dass die Diffusion entlang der Korngrenzen ( $\sqrt{D_{KG}t}$ ) wesentlich größer ist als die mittlere Korngröße  $d$ . Verwendet man den von Köppers et al. [KCFM97] gemessenen Korngrenzendiffusionskoeffizienten, so lässt sich diese Bedingung nicht realisieren. Die Diffusionslänge entlang der Korngrenzen liegt maximal bei 300 nm. Der Wert für die Diffusionslänge entspricht ungefähr der Korngröße des ECAP-verformten Ti. Folglich lässt sich das Modell von Wang et al. [WYN05] nicht anwenden.

## 9.6 Tripellinien als Ursache für die erhöhte Diffusion

$T$ [K]	$t$ [s]	$D_{V,Ti}$ [ $m^2/s$ ]	$\sqrt{D_V t}$ [m]	$D_{KG,Ti}$ [ $m^2/s$ ]	$\sqrt{D_{KG} t}$ [m]
473	5184000	$4,68 \cdot 10^{-37}$	$1,56 \cdot 10^{-15}$	$2,14 \cdot 10^{-23}$	$1,16 \cdot 10^{-8}$
573	1038600	$3,23 \cdot 10^{-31}$	$5,79 \cdot 10^{-13}$	$8,51 \cdot 10^{-20}$	$3,22 \cdot 10^{-7}$
593	259200	$2,76 \cdot 10^{-30}$	$8,46 \cdot 10^{-13}$	$3,19 \cdot 10^{-19}$	$3,11 \cdot 10^{-7}$
613	58440	$2,05 \cdot 10^{-29}$	$1,09 \cdot 10^{-12}$	$1,10 \cdot 10^{-18}$	$2,72 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 34: Mittlere Volumen - und Korngrenzendiffusionslängen in  $\alpha$ -Ti. Sowohl die Volumen- als auch die Korngrenzendiffusionskoeffizienten wurden nach Köppers [KCFM97] bestimmt.

Nun betrachten wir das Modell von Klinger et al. [KLP97]. In Abhängigkeit von den mittleren Diffusionslängen im Volumen und in den Korngrenzen ergeben sich verschiedene Tripelliniendiffusionsstadien. Jedoch gibt es in der Arbeit von Klinger et al. [KLP97] nur eine Lösung für das TGV-Regime, in dem die Diffusionslänge innerhalb des Volumens größer sein muss als die Korngrenzenbreite ( $\delta < \sqrt{D_V t} < d$ ). Zusätzlich muss die Diffusionslänge innerhalb der Korngrenzen kleiner sein als der mittlere Korndurchmesser  $d$  und größer als die Korngrenzenbreite  $\delta$  ( $\delta < \sqrt{D_{KG} t} < d$ ). Unter den verwendeten experimentellen Bedingungen können diese Vorgaben jedoch nicht erfüllt, da die Diffusionslänge im Volumen für alle gemessenen Konzentrations-Weg Profile kleiner ist als  $\delta$ . Die Diffusionsprofile müssten nach dem TG-Regime ausgewertet werden.

Tripelliniendiffusion als Ursache für die erhöhte Diffusion in  $\alpha$ -Ti lässt sich auch aufgrund der experimentellen Ergebnisse ausschließen. Zusätzlich zum ECAP-Ti, welches in der Gruppe von Prof. Estrin deformiert wurde, wurden Titanproben aus der Gruppe von Prof. Valiev, welche mittels ECAP-Conform (siehe experimentelle Methoden) deformiert wurden, untersucht (Tab. 33). Die TEM-Bilder zeigen, dass die mittlere Korngröße (ca. 200-400 nm) mit der Korngröße der mittels gewöhnlichem ECAP verformten Proben vergleich-

## 9.7 Nichtgleichgewichtskorngrenzen als Ursache für die schnelle Diffusion

bar ist. Daher sind die Korngrenzen- und Tripellinienanteile am Gesamtvolumen ähnlich. Wenn die erhöhte Diffusivität in Titan also durch Tripellinien verursacht werden würde, so müsste eine erhöhte Diffusivität auch in den ECAP-Conform Proben messbar sein. Vergleicht man jedoch die ermittelten Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Titanproben miteinander, so erkennt man, dass die Diffusionskoeffizienten im ECAP-Conform Titan wesentlich langsamer sind. Dies deutet darauf hin, dass Tripellinien als mögliche Ursache für die erhöhte Diffusion in ECAP verformten Titan auszuschließen sind.

### Zusammenfassung des Abschnittes:

- Tripellinien sind nicht die Ursache für die erhöhte Diffusion in stark plastisch verformten  $\alpha$ -Ti (ECAP, Route B<sub>C</sub>4, bei 573 K)

## 9.7 Nichtgleichgewichtskorngrenzen als Ursache für die schnelle Diffusion

### 9.7.1 Korngrenzenenergie - Anwendung des Borisov Formalismus

Für die Korngrenzenenergie von  $\alpha$ -Ti gibt es sowohl experimentell als auch theoretisch bestimmte Werte. Camilo et al. [CSLR11] verwendeten das Rasterkraftmikroskop zur Vermessung des Öffnungswinkels ( $\phi$ ) der Korngrenze. Aus der Beziehung  $\gamma_{KG} = 2\gamma_S \cos(\phi/2)$  lässt sich die Korngrenzenenergie berechnen. Der Wert für die Oberflächenenergie von Titan wurde aufgrund des ähnlichen Schmelzpunktes mit der Oberflächenenergie von Eisen ( $\gamma_{S,Fe} = 2 \text{ Jm}^{-2}$ ) abgeschätzt [CSLR11]. Daraus ergeben sich Werte für die Korngrenzenenergie zwischen 0,8 und 1,1  $\text{J/m}^2$  [CSLR11]. Die von Camilo abgeschätzte

## 9.7 Nichtgleichgewichtskorngrenzen als Ursache für die schnelle Diffusion

---

Oberflächenenergie ist in guter Übereinstimmung mit experimentell gefundenen Werten von Roth und Suppayak ( $1,895 \text{ J/m}^2$ - $1,980 \text{ J/m}^2$ ) [RS78]. Aus ihrer Arbeit lassen sich auch Werte für die Korngrenzenenergie von  $\alpha$ -Ti entnehmen ( $0,67 - 0,76 \text{ J/m}^2$ ) [RS78].

Aus Molekulardynamik Simulationen konnten Werte zwischen  $0,2$  und  $0,8 \text{ Jm}^{-2}$  [WB12] für symmetrische Kippkorngrenzen in Abhängigkeit vom Misorientierungswinkel berechnet werden. Das Zustandekommen dieses Wertes soll kurz beschrieben. Bevor in MD Simulation die Energie einer Korngrenze bestimmt werden kann, wird zunächst die Energie eines idealen Einkristalls berechnet. Anschließend wird die Korngrenze simuliert und die Energie der Simulationsbox inklusive Korngrenze bestimmt. Aus der Differenz erhält man die Energie der Korngrenze, welche nun noch durch die Größe der Korngrenzenfläche dividiert werden muss.

Die mit dem Borisov-Formalismus berechneten Korngrenzenenergien ( $0,7$ - $0,71 \text{ Jm}^{-2}$ , siehe Tab. 35) sind mit den experimentellen Messwerten sehr gut vereinbar, insbesondere mit den Werten von Roth und Suppayak [RS78]. Die Abweichung von bis zu  $60 \%$  von den von Camilo et al. [CSLR11] experimentell bestimmten Korngrenzenenergien kann durch die verwendete Messmethode erklärt werden. Mit dem Rasterkraftmikroskop können nur einzelne Korngrenzen bestimmt werden (In der Arbeit von Camilo et al. [CSLR11] wurden die Korngrenzenenergien von drei Korngrenzen bestimmt). Da für den Borisov-Formalismus jedoch der Korngrenzendiffusionskoeffizient von polykristallinem Material verwendet wird, handelt es sich bei dem auf diese Weise berechneten Wert um die mittlere Energie der Korngrenzen. Um vergleichbare Werte mit dem Rasterkraftmikroskop zu erhalten, muss eine große Anzahl von Korngrenzen vermessen werden.

Die Exzessenergie der Nichtgleichgewichtskorngrenzen entspricht in  $\alpha$ -Ti ca.  $30\%$  der Energie einer Großwinkelkorngrenze in relaxiertem  $\alpha$ -Ti. Ein Vergleich mit dem ECAP verformten Silber dieser Arbeit zeigt, dass die relative

## 9.7 Nichtgleichgewichtskorngrenzen als Ursache für die schnelle Diffusion

$T$ [K]	$D_{\text{KG}}$ [m <sup>2</sup> /s]	$D_{\text{UFG,Ti}}$ [m <sup>2</sup> /s]	$D_{\text{V}}$ [m <sup>2</sup> /s] [m <sup>2</sup> /s]	$\gamma_{\text{KG}}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_{\text{NG}}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\Delta\gamma$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
473	$2,60 \cdot 10^{-23}$	$6,70 \cdot 10^{-19}$	$4,68 \cdot 10^{-37}$	0,70	0,93	0,23
573	$9,97 \cdot 10^{-20}$	$1,60 \cdot 10^{-16}$	$3,23 \cdot 10^{-31}$	0,71	0,91	0,20
593	$3,72 \cdot 10^{-19}$	$2,55 \cdot 10^{-16}$	$2,76 \cdot 10^{-30}$	0,71	0,89	0,18
613	$1,27 \cdot 10^{-18}$	$1,58 \cdot 10^{-15}$	$2,05 \cdot 10^{-29}$	0,71	0,92	0,21

Tabelle 35: Bestimmung der Korngrenzenenergie  $\gamma_{\text{KG}}$ , Nichtgleichgewichtskorngrenzenenergie  $\gamma_{\text{NG}}$  und Exzessenergie  $\Delta\gamma$  in Abhängigkeit von der Temperatur für stark verformtes Titan. Die Korngrenzendiffusionskoeffizienten ( $D_{\text{KG}}$  wurden mit der Arrhenius-Beziehung von Köppers et al. berechnet [KCFM97]).

Erhöhung der Korngrenzenenergie größer ist, ähnlich zu ECAP verformten Nickel [DRR<sup>+</sup>11]. Dies lässt möglicherweise auf einen, bzgl. der Defektdichte, vergleichbaren Zustand der Korngrenzen in  $\alpha$ -Ti und Ni schließen.

### Zusammenfassung des Abschnittes:

- Die nach dem Borisov-Formalismus berechnete Korngrenzenenergie von grobkristallinem Ti stimmt gut mit experimentellen Werten überein.
- Die Exzessenergie der schnellen Diffusionswege beträgt nach dem Borisov-Formalismus ca. 30 % der Energie einer Großwinkelkorngrenze (in ausgelagertem  $\alpha$ -Ti), welche ebenfalls mit dem Borisov-Formalismus bestimmt wurde.

## 9.7 Nichtgleichgewichtskorngrenzen als Ursache für die schnelle Diffusion

$T$ [K]	$\Delta\gamma$ [J/m <sup>2</sup> ]	$\rho_{\text{KG}}$ [m <sup>-1</sup> ]	$d_{\text{Ver}}$ [nm]	$\rho$ [m <sup>-2</sup> ]	$\rho_{\text{V},e}$ [m <sup>-2</sup> ]
473	0,23	$7,26 \cdot 10^7$	13,8	$7,26 \cdot 10^{14}$	$1,58 \cdot 10^{16}$
570	0,20	$6,39 \cdot 10^7$	15,6	$6,39 \cdot 10^{14}$	$1,23 \cdot 10^{16}$
593	0,18	$5,85 \cdot 10^7$	17,1	$5,85 \cdot 10^{14}$	$1,03 \cdot 10^{16}$
613	0,21	$6,60 \cdot 10^7$	15,1	$6,60 \cdot 10^{14}$	$1,31 \cdot 10^{16}$

Tabelle 36: Berechnung der Versetzungsdichte im Volumen  $\rho$ , in der Korngrenze  $\rho_{\text{KG}}$  und Berechnung des Versetzungsabstandes in Korngrenzen von stark plastisch verformtem  $\alpha$ -Ti nach dem Modell von Nazarov et al. [NRV96] in Abhängigkeit von der Temperatur.  $\rho_{\text{V},e}$  ist die Versetzungsdichte nach  $\rho_{\text{V},e} = 3\rho_{\text{KG}}^2$ .

### 9.7.2 Korngrenzenversetzungen - Anwendung des Modells von Nazarov

Analog zu Silber wird auch für Titan die Dichte der extrinsischen Korngrenzenversetzungen bestimmt. Das Einsetzen der Materialkonstanten und der im vorherigen Abschnitt berechneten Exzessenergie der Korngrenze ergeben für die Korngrenzenversetzungsdichte, nach dem Modell von Nazarov et al. [NRV96], Werte zwischen  $4,91 \cdot 10^7 \text{m}^{-1}$  und  $7,26 \cdot 10^7 \text{m}^{-1}$ . Nach dem Modell beträgt der Abstand der extrinsischen Korngrenzenversetzungen in Titan 13 - 20 nm. Die Versetzungskerne würden in diesem Fall noch nicht überlappen und die Werte scheinen nicht unvernünftig. Aus dieser Versetzungsdichte kann nun mit  $\rho = 3\rho_{\text{KG}}/d$  [NRV96] die Versetzungsdichte innerhalb des Kornvolumens abgeschätzt werden. Für  $\alpha$ -Ti erhält man mit  $d = 300$  nm eine Versetzungsdichte zwischen  $5,85 \cdot 10^{14} \text{m}^{-2}$  und  $7,26 \cdot 10^{14} \text{m}^{-2}$ . In der Literatur finden man für andere Materialien (hier Ag und Cu) Werte, die ca. eine Größenordnung höher sind [HGK<sup>+</sup>13][SS<sup>+</sup>05].

### 9.7.3 Quantifizierung des freien Volumens - Anwendung der Modelle von Nazarov und Perevezentsev

Durch Einsetzen der im vorherigen Abschnitt ermittelten Versetzungsdichte lässt sich nun für  $\alpha$ -Ti die Volumenausdehnung (extra freies Volumen) bestimmen. Die Werte liegen zwischen  $4,00 \cdot 10^{-5}$ - $6,12 \cdot 10^{-5}$ . (*Verwendet man die modifizierte Formel für die Versetzungsdichte im Volumen, so erhält man für das freie Volumen einen Wert von  $10^{-3}$* ).

Um das Modell von Perevezentsev [Per02] anwenden zu können, muss zunächst wieder das Kompressionsmodul der Korngrenze berechnet werden. Unter Verwendung der gleichen Abschätzungen wie für Silber erhält man für  $K_{KG,Ti} = 32,5$  GPa. Dieser Wert entspricht ungefähr ein Drittel des Kompressionsmoduls des Volumens ( $K_{V,Ti} = 110$  GPa). Das berechnete atomare Exzessvolumen in den Korngrenzen beträgt nach dem Modell ca. 23 - 30%. Analog zur Diskussion in Silber liefert das Modell auch für  $\alpha$ -Ti unvernünftige Werte. Das durch die extrinsischen Korngrenzenwinkelversetzungen eingebrachte Volumen beträgt für  $\alpha$ -Ti maximal 1,0 Prozent ( $\Delta v_{Ver,KG} = 1,0\%$ ). Das auf Versetzungen basierende Modell liefert folglich auch für  $\alpha$ -Ti die physikalisch sinnvolleren Vorhersagen bezüglich des freien Volumens innerhalb der Nichtgleichgewichtskorngrenzen.

#### Zusammenfassung des Abschnittes:

- Das freie Volumen in den schnellen Diffusionswege lässt sich besser durch ein auf Versetzungen basierendes Modell beschreiben, als durch die Absorption von Leerstellen, wie von Perevezentsev vorgeschlagen [Per02].

## 9.7 Nichtgleichgewichtskorn Grenzen als Ursache für die schnelle Diffusion

$T$ [K]	$D_{\text{KG}}$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	$D_{\text{UFG}}$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	$\Delta v_{\text{KG}}$ [ $\text{m}^3$ ]	$\Delta v_{\text{KG}}/v_{\text{KG}}$ [%]
473	$2,60 \cdot 10^{-23}$	$6,70 \cdot 10^{-19}$	$4,08 \cdot 10^{-30}$	28,6
573	$9,97 \cdot 10^{-20}$	$1,60 \cdot 10^{-16}$	$3,59 \cdot 10^{-30}$	25,2
593	$3,72 \cdot 10^{-19}$	$2,55 \cdot 10^{-16}$	$3,29 \cdot 10^{-30}$	23,1
618	$1,27 \cdot 10^{-18}$	$1,58 \cdot 10^{-15}$	$3,71 \cdot 10^{-30}$	26,0

Tabelle 37: Bestimmung des Excessvolumens in Abhängigkeit von der Temperatur für stark verformtes Titan unter Verwendung des Modells von Perevezentsev [Per02]. Die Korngrenzendiffusionskoeffizienten wurden nach Köppers et al. [KCFM97] berechnet.

$T$ [K]	$\rho$ [ $\text{m}^{-2}$ ]	$\xi$	$\rho_{\text{V},e}$ [ $\text{m}^{-2}$ ]	$\xi_e$
473	$8,69 \cdot 10^{14}$	$7,10 \cdot 10^{-5}$	$1,58 \cdot 10^{16}$	$1,29 \cdot 10^{-3}$
570	$8,38 \cdot 10^{14}$	$6,85 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{16}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$
593	$8,77 \cdot 10^{14}$	$7,17 \cdot 10^{-5}$	$1,68 \cdot 10^{16}$	$1,38 \cdot 10^{-3}$
618	$7,84 \cdot 10^{14}$	$6,40 \cdot 10^{-5}$	$7,23 \cdot 10^{15}$	$5,91 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 38: Berechnung der Probenausdehnung in ECAP deformierten  $\alpha$ -Ti nach dem Modell von Nazarov et al. [NRV96].  $\xi_e$  wurde durch  $\rho_{\text{V},e}$  berechnet.

### 9.7.4 Relaxation der schnellen Diffusionspfade

Auch in Titan sind die schnellen Diffusionspfade metastabil und lassen sich durch thermische Vorbehandlung in ihren relaxierten Zustand zurückführen, siehe Abb. 95.

Aus den Vickers-Härtemessungen lässt sich ableiten, dass oberhalb 573 K Rekristallisation einsetzt. Daher wurde das Diffusionsverhalten bei 573 K in Abhängigkeit von der Glühzeit untersucht. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die Konzentrations-Weg-Profile nach 14 d und 28 d identisch

## 9.7 Nichtgleichgewichtskorngrenzen als Ursache für die schnelle Diffusion

$T$ [K]	$D_{KG}$ [m <sup>2</sup> /s]	$\tau_{Nazarov}$ [s]	$\tau_{Varin}$ [s]	$\tau_{Sangal}$ [s]	$\tau_{Lojkowski}$ [s]
473	$2,60 \cdot 10^{-23}$	$3,80 \cdot 10^8$	$1,48 \cdot 10^{20}$	$9,80 \cdot 10^{27}$	$4,28 \cdot 10^9$
523	$2,39 \cdot 10^{-21}$	$4,55 \cdot 10^6$	$1,04 \cdot 10^{17}$	$6,86 \cdot 10^{17}$	$2,82 \cdot 10^7$
573	$9,97 \cdot 10^{-20}$	$1,20 \cdot 10^5$	$2,60 \cdot 10^{14}$	$1,72 \cdot 10^{14}$	$7,39 \cdot 10^5$
593	$3,72 \cdot 10^{-19}$	$3,31 \cdot 10^4$	$3,15 \cdot 10^{13}$	$2,08 \cdot 10^{13}$	$2,05 \cdot 10^5$
613	$1,27 \cdot 10^{-18}$	$1,00 \cdot 10^4$	$4,38 \cdot 10^{12}$	$2,90 \cdot 10^{12}$	$6,18 \cdot 10^4$

Tabelle 39: Relaxationszeit in Abhängigkeit von der Temperatur für stark verformtes Titan nach 4 ECAP-Pässen unter Verwendung der Modelle von Nazarov [Naz00], Varin und Kurzdowski [VK83], Sangal und Tangri [ST89] und Lojkowski [VRH79][WS86].

sind. Dies deutet darauf hin, dass nach 14 d bereits die meisten Nichtgleichgewichtskorngrenzen relaxiert sind. Mittels Indentationsmessungen im Ausgangszustand und nach einer Glühung von 14 d bei 573 K konnte eine leichte Abnahme der Vickers-Härte festgestellt werden. Aufgrund der Härte-Hall-Patch Beziehung lässt sich auf Kornwachstum während der Glühung schließen.

Des Weiteren wurde die Korngrenzselbstdiffusion an der vorbehandelten Probe (28-tägige Diffusionsglühung bei 573 K) bei derselben Temperatur gemessen (Parameter:  $T = 573$  K,  $t = 14$  d). Es lässt sich keine erhöhte Diffusion mehr messen. Nach 28 d ( 2419200 s) sind die schnellen Diffusionspfade also scheinbar vollständig relaxiert. Aufgrund der Zeitabhängigkeit lässt sich jedoch vermuten, dass die wahre Relaxationszeit mindestens einen Faktor 2 geringer ist.

Zum Vergleich betrachten wir nun analog zu Silber die Vorhersagen der Modelle von Nazarov [Naz00], Varin und Kurzdowski [VK83], Sangal und Tangri [ST89] sowie Lojkowski [WS86][VRH79]. Auch hier zeigt sich deutlich, dass die auf Volumendiffusion, als geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismus,

## 9.7 Nichtgleichgewichtskorngrenzen als Ursache für die schnelle Diffusion

basierenden Modelle von Varin und Kurzdowski [VK83] und Sangal und Tangri [ST89] zu lange Relaxationszeiten für den Abbau der Dichte extrinsischer Korngrenzenversetzungen vorhersagen.

Die Modelle von Nazarov [Naz00] und Lojkowski [VRH79][WS86] dagegen machen plausible Vorhersagen für die Relaxationszeit der schnellen Diffusionswege. Für eine bessere Abwägung der Güte der Modelle müssen weitere Experimente zur Zeitabhängigkeit der thermischen Vorbehandlung durchgeführt werden.

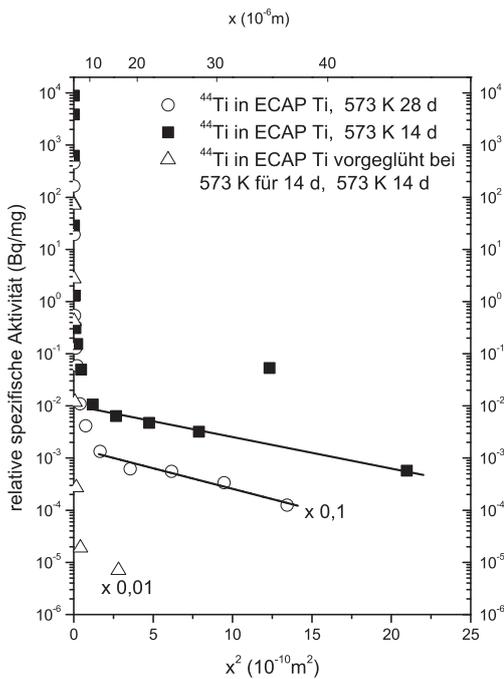


Abbildung 95: Konzentrations-Weg-Profile zur Diffusion von  $^{44}\text{Ti}$  in ECAP-verformten  $\alpha$ -Ti (BC4) bei 573 K in Abhängigkeit von der Zeit. Die relative spezifische Aktivität ausgewählter Profile wurde mit dem angegebenen Faktor multipliziert.

9.7.5 Segregation von Co in den Korngrenzen von  $\alpha$ -Ti

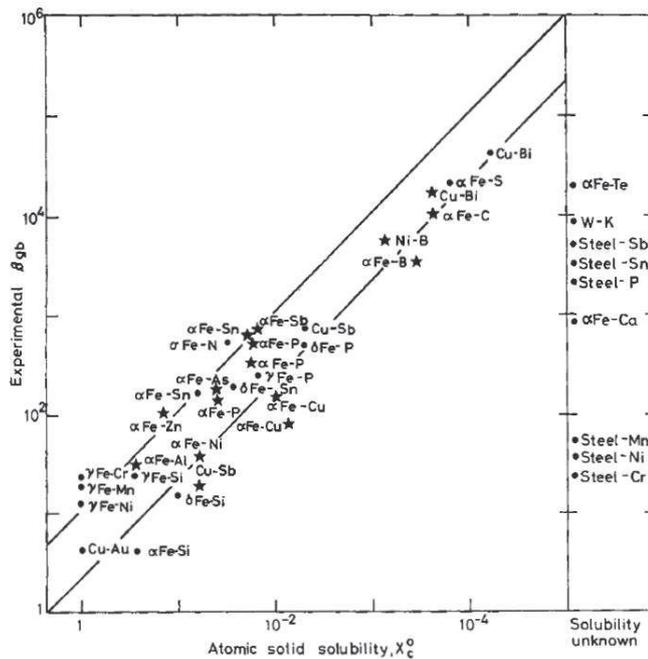


Abbildung 96: Anreicherung eines Fremdelements in der Korngrenze eines Matrixelements in Abhängigkeit von der Löslichkeit des Fremdelements, nach Seah und Hondros (entnommen aus [Cah96]).

Nun soll die Segregation von Co in den Korngrenzen von  $\alpha$ -Ti diskutiert werden. Auf den ersten Blick ist es unerwartet, dass der Segregationsfaktor von Co in  $\alpha$ -Ti ungefähr 1 beträgt. Nach Seah und Hondros [SH73] lässt sich der Segregationsfaktor aus dem Phasendiagramm [Mas91] bestimmen und ist umgekehrt proportional zur Löslichkeit des Fremdelements im Volumen bei der entsprechenden Temperatur:

$$s = \frac{K}{c_V^0}. \tag{118}$$

## 9.7 Nichtgleichgewichtskorngrenzen als Ursache für die schnelle Diffusion

---

Hier ist  $c_V^0$  die Löslichkeit des Elements im Volumen bei der gemessenen Temperatur und  $K$  ist ein numerischer Faktor zwischen 1 und 10. Diese Beschreibung für die Segregation scheint in verdünnten Lösungen durchaus sinnvoll und hat sich vielfach bestätigt (siehe Abb. 96). Eine Ausnahme von dieser Regel wurde von Divinski et al. für die Segregation von Silber in Kupfer gefunden [DLH01].

Laut Phasendiagramm ist die Löslichkeit von Co in  $\alpha$ -Titan unterhalb von 573 K geringer als 0.1 at.-% [Mas91], daher erwartet man, dass der Segregationsfaktor  $s$  für die Diffusion von Co in den Korngrenzen von  $\alpha$ -Ti größer als 1000 sein könnte.

McLean [McL57] beschreibt die Segregation durch die folgende Beziehung:

$$s = \exp\left(-\frac{\Delta G_{bi}}{RT}\right) / \left[1 + c_g \exp\left(-\frac{\Delta G_{bi}}{RT}\right)\right]. \quad (119)$$

$\Delta G_{bi}$  ist die Differenz aus den Gibbschen Bindungsenergien Fremdelement-Korngrenze und Fremdelement-Volumen.  $\Delta G_{bi}$  lässt sich auch schreiben als  $\Delta G_{bi} = \Delta H_{bi} - T\Delta S_{bi}$ , wobei  $\Delta H_{bi}$  die Segregationsenthalpie ist. Für schwach segregierende Elemente vereinfacht sich Gl. (119) zu:

$$s = \exp\left(-\frac{\Delta G_{bi}}{RT}\right) = s_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{bi}}{RT}\right). \quad (120)$$

Die gemessenen Diffusionskoeffizienten im C und B-Regime für die Korngrenzendiffusion lassen sich unter Verwendung der Korngrenzenbreite von 0,5 nm [SH92][GBB92][AT81][DHK<sup>+</sup>02a][DHK<sup>+</sup>03][DLH07][RKW10] sehr gut durch eine Arrhenius-Beziehung beschreiben. Normalerweise müsste man sowohl die gemessenen Diffusionskoeffizienten im C und B-Regime durch separate Arrhenius-Beziehungen beschreiben und anschließend das Verhältnis  $P/D_{KG} = s\delta$  bilden, um das Doppelprodukt aus Segregationsfaktor und Korngrenzenbreite zu ermitteln. Angesichts der Tatsache, dass im C-Regime nur zwei Diffusionskoeffizienten bestimmt werden konnten (bei 320 und 293 K) und es nicht möglich war Diffusionsmessungen bei noch tieferen Temperaturen

## 9.7 Nichtgleichgewichtskorngrenzen als Ursache für die schnelle Diffusion

---

durchzuführen, ist diese Art der Bestimmung sehr gewagt. Dennoch erscheint es vernünftig eine Korngrenzenbreite von 0,5 nm anzunehmen, welche zu der bereits beschriebenen Arrhenius-Auftragung führt. Im Rahmen der Messgenauigkeit ergibt sich folglich, dass der Segregationsfaktor für Co-Fremddiffusion in den Korngrenzen des  $\alpha$ -Ti Eins beträgt. Aus dieser Annahme folgt, dass  $\Delta G_{BI}=0$  ist. Folglich sind die gibbschen Bindungsenergien für Fremdelement-Korngrenze und Fremdelement-Volumen identisch.

Bei Nakajima et al. [NK85][NSH85] wird die Diffusion des ultraschnell diffundierenden Co durch den dissoziativen Mechanismus beschrieben, wobei Co bevorzugt interstitiell diffundiert. Diese Ergebnisse beziehen sich auf die Volumendiffusion von Co in  $\alpha$ -Ti [NK85][NSH85]. Über den Korngrenzendiffusionsmechanismus von Co in  $\alpha$ -Ti ist noch nichts bekannt. Vieregge et al. [VHL91] haben die Korngrenzendiffusion von Co in  $\alpha$ -Zr in Abhängigkeit vom Druck gemessen. Das ermittelte Aktivierungsvolumen ( $\Delta V = 0,16 \pm 0,14\Omega$ ) lässt auf einen interstitiellen Mechanismus schließen. Da es sich bei Titan und Zirconium um homologe Elemente handelt und sie bezüglich der Elemente Ni, Co, und Fe (alle drei sind schnelle Diffusor in den homologen Elementen  $\alpha$ -Ti,  $\alpha$ -Zr und  $\alpha$ -Hf) vergleichbare Diffusionseigenschaften zeigen, ist zu erwarten, dass das Co auch in  $\alpha$ -Ti interstitiell diffundiert. Der sehr große Unterschied von 8 bis 10 Größenordnungen (zwischen 293 K und 473 K) zwischen der Korngrenzen selbstdiffusion und der Korngrenzendiffusion von Co in  $\alpha$ -Ti deutet ebenfalls auf unterschiedliche Diffusionsmechanismen von  $^{44}\text{Ti}$  und  $^{57}\text{Co}$  in  $\alpha$ -Ti hin.

Bei den Messungen im Stadium B wird ein Gleichgewicht zwischen den interstitiellen Plätzen im Volumen und nahe der Korngrenze erreicht, in anderen Worten, das Co segregiert nicht bevorzugt in der Korngrenze verglichen mit dem Volumen. Folglich ist der Segregationsfaktor  $s = 1$ . Dieses Verhalten ist bereits für die Diffusion von Co in  $\alpha$ -Zr beobachtet worden [MID08].

**Zusammenfassung des Abschnittes:**

- Der Segregationsfaktor für die Fremddiffusion von  $^{57}\text{Co}$  in den Korngrenzen von  $\alpha\text{-Ti}$  beträgt 1.

## 9.8 Interstitielle Diffusion

Fujita [Fuj88] entwickelte ein Modell zur Beschreibung von interstitiell diffundierenden Atomen. Die grundlegende Idee ist, dass sich die interstitiell diffundierenden Atome entlang von Kanälen bewegen. Für die mathematische Beschreibung des Problems machte Fujita drei Annahmen:

- die Atome bewegen sich klassisch-mechanisch
- die Konzentration der diffundierenden Atome ist so gering, dass eine Wechselwirkung zwischen ihnen vernachlässigt werden kann
- die diffundierenden Atome werden durch Gitterdefekte oder vibrierende Wirtatome in andere Kanäle gestreut oder eingefangen

Unter diesen Voraussetzungen leitete Fujita die folgende Beziehung für den Diffusionskoeffizienten im Volumen ab [Fuj88]:

$$D = \frac{1}{3}lvq = \frac{1}{3}lvq^* \exp\left(-\frac{\epsilon}{RT}\right). \quad (121)$$

Hier ist  $v$  die mittlere Migrationsgeschwindigkeit,  $l$  die mittlere freie Weglänge und  $q$  ist die Wanderungswahrscheinlichkeit die mittels statistischer Methoden zu  $q^* \exp\left(-\frac{\epsilon}{RT}\right)$ , mit  $q^* \approx 1$  berechnet werden kann.  $\epsilon$  ist die Höhe der Energiebarriere. Für die Diffusion in einer zweidimensionalen Korngrenze lässt sich das Modell wie folgt schreiben:

$$D = \frac{1}{2}lvq = \frac{1}{2}lvq^* \exp\left(-\frac{\epsilon}{RT}\right). \quad (122)$$

Durch die experimentellen Ergebnisse wird belegt, dass die Barrierehöhe  $\epsilon$  in grob- und feinkörnigem  $\alpha$ -Ti ähnlich ist (da die Aktivierungsenthalpien im Rahmen der experimentellen Fehler identisch sind) und nur der präexponentielle Faktor  $D_0$  variiert. Nimmt man nun an, dass die Migrationsgeschwindigkeiten in grob- und feinkörnigem Material identisch sind, so lässt sich aus dem Modell von Fujita ein Rückschluss auf die mittlere Migrationslänge eines Co Atoms in den Korngrenzen des jeweiligen Materials schließen. Das Verhältnis der beiden Vorfaktoren liefert:

$$\frac{D_{0,\text{KG}}}{D_{0,\text{UFG}}} = \frac{4.51 \cdot 10^{-3}}{1.25 \cdot 10^{-4}} \approx 30. \quad (123)$$

Die mittlere Migrationslänge ist in ultrafeinkörnigem  $\alpha$ -Ti also um einen Faktor 30 geringer als in grobkörnigem  $\alpha$ -Ti. Die Ursache hierfür ist das Exzessvolumen in den Korngrenzen, welches durch die starke plastische Deformation in das Material eingebracht wurde.

Dieser Einfang, oder im englischen trapping-effect, für kleine interstitiell diffundierende Atome ist aus der Literatur bereits bekannt. Kirchheim [Kir01] hat die Diffusion von Wasserstoff in einkristallinem und nanokristallinem Pd, welches mittels Inertgaskondensation hergestellt wurde, miteinander verglichen und dabei festgestellt, dass für geringe Wasserstoffkonzentrationen die Diffusivität in nanokristallinem Pd signifikant geringer ist als in einkristallinem Pd. Aus der Tatsache, dass Korngrenzendiffusion schneller ist als Volumendiffusion folgerte Kirchheim, dass die kleinen Wasserstoffatome in den Defekten des nanokristallinen Pd eingefangen werden [Kir01]. Für hohe Wasserstoffkonzentrationen wurde beobachtet, dass die Diffusionsrate in nanokristallinem Pd die Diffusionsrate in einkristallinem Pd übersteigt [Kir01]. Dieses Verhalten ist verständlich, da zuerst alle Fallen (Traps) mit Wasserstoffatomen aufgefüllt werden. Anschließend kann der Wasserstoff normal diffundieren. Bei Radiotracermessungen wird mit sehr geringen Fremdelementkonzentrationen gearbeitet. Im Falle der Co-Diffusion in  $\alpha$ -Ti lässt sich der

Anteil der Fremdatome in den Korngrenzen auf  $10^{-5}$  abschätzen. Der Einfangeffekt der Wasserstoffdiffusion in Pd tritt bei vergleichbaren Konzentrationen auf [Kir01], daher ist es durchaus vorstellbar, dass dieser Effekt auch die Diffusion der kleinen Co-Atome in den Korngrenzen von  $\alpha$ -Ti verlangsamt. Das zusätzliche freie Volumen generiert Plätze mit niedriger Energie (ähnlich wie für Wasserstoff [Kir01]), welche zunächst von den Co-Atomen besetzt werden. Dies führt zu der beobachteten Erniedrigung des Diffusionskoeffizienten in feinkörnigem  $\alpha$ -Ti.

Aus den Messungen an ECAP-verformten Silber ist bereits bekannt, dass stark verformte Materialien typischerweise eine hierarchische Mikrostruktur aufweisen, d. h., es gibt sowohl schnelle Diffusionspfade (Nichtgleichgewichtskorngrenzen) als auch langsame Diffusionspfade (Großwinkelkorngrenzen). Dies führt zu zweistufigen Profilen, in denen man den flacheren (schnelleren) Anteil den Nichtgleichgewichtskorngrenzen zuordnet und den steileren (langsameren) Anteil den Großwinkelkorngrenzen. Im Falle der Diffusion von Co in  $\alpha$ -Ti ist diese Zuordnung jedoch umgekehrt. Die gewöhnlichen Großwinkelkorngrenzen sind für das interstitiell diffundierende Co die schnellsten Diffusionspfade, sowohl im grob- als auch im feinkörnigen Material. Die Nichtgleichgewichtskorngrenzen sind dagegen die langsameren Diffusionswege für die kleinen Co-Atome. Diese Tatsache wird anhand des Diffusionsprofils bei 293 K ersichtlich (Abb. 90). Das Konzentrationsprofil weist zwei verschiedene Steigungen auf. Wie oben beschrieben, gehört der langsamere Diffusionskoeffizient zu den Nichtgleichgewichtskorngrenzen und der schnellere Diffusionskoeffizient zu den gewöhnlichen Großwinkelkorngrenzen. In den weiteren Experimenten zur Diffusion von Co in feinkörnigem  $\alpha$ -Ti konnte die für ultrafeinkörnige Materialien typische hierarchische Mikrostruktur nicht beobachtet werden. Da die Löslichkeit von Co in  $\alpha$ -Ti sehr gering ist mussten in den einzelnen Schichten sehr niedrige Aktivitäten gemessen werden. Aufgrund des geringeren Anteils an gewöhnlichen Großwinkelkorngrenzen in

ECAP-Ti ist es schwierig, die geringe Aktivität in eben diesen Korngrenzen nachzuweisen.

Alternativ kann die Diffusion von Co in  $\alpha$ -Ti durch das Modell des dissoziativen Diffusionsmechanismus von Frank und Turnbull [FT56][GFS80] beschrieben werden. In diesem Modell setzt sich der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{\text{eff}}$  aus einem substitutionellen und einem interstitiellen Diffusionskoeffizienten ( $D_s$  bzw.  $D_i$ ) zusammen, welche mit den jeweiligen Konzentrationen gewichtet werden

$$D = \frac{c_i}{c_i + c_s} D_i + \frac{c_s}{c_i + c_s} D_s. \quad (124)$$

In der obigen Gleichung sind  $c_i$  und  $c_s$  die Konzentrationen der interstitiell bzw. substitutionell gelösten Fremdatome. Unter der Annahme, dass  $c_s \gg c_i$  und  $c_i D_i \gg c_s D_s$  ergibt sich für den effektiven Diffusionskoeffizienten:

$$D \approx \frac{c_i}{c_s} D_i. \quad (125)$$

Wie bereits mehrfach erwähnt wurde, wird durch die starke plastische Deformation eine hohe Konzentration an Gitterdefekten erzeugt. Das mit diesen Defekten verbundene freie Volumen stellt für die Co Atome substitutionelle Fallen dar. Betrachtet man diese Tatsache im Rahmen des Modells von Frank und Turnbull [FT56][GFS80], so kann man sagen, dass der substitutionelle Diffusionskoeffizient  $D_s$  und die substitutionelle Konzentration  $c_s$  der Co-Atome ansteigt und die Konzentration  $c_i$  der interstitiell gelösten Co-Atome sowie der entsprechende Diffusionskoeffizient  $D_i$  abnehmen. Da  $D_i$  aber immer noch größer ist als  $D_s$  wird der effektive Diffusionskoeffizient kleiner, wie es in den Experimenten beobachtet wurde.

**Zusammenfassung des Abschnittes:**

- 
- Für interstitiell diffundierende Elemente führt das Exzessvolumen zu einer Verlangsamung der Diffusion. Da sich die Aktivierungsenthalpie nicht signifikant ändert, kann angenommen werden, dass sich der Diffusionsmechanismus nicht verändert.
  - Die Verringerung des Diffusionskoeffizienten kann entweder durch verkürzte Sprunglängen (Modell von Fujita [Fuj88]), oder durch einen steigenden Anteil an substitutionell diffundierenden Atomen (Modell von Frank und Turnbull [FT56]), erklärt werden.

## 10 Generelle Aspekte zur Diffusion in stark verformten Materialien

### 10.1 Einfluss der Korngrenzenversetzungen und Spannungsfeldern auf den Korngrenzendiffusionskoeffizienten

Für die Beschreibung der Relaxation der schnellen Diffusionspfade und des freien Volumens haben sich die auf extrinsischen Korngrenzenversetzungen basierenden Modelle als geeigneter erwiesen als das auf Leerstellen basierende Modell von Perevezentsev [Per02]. Wie wirken sich die Versetzungen nun auf die Diffusionskoeffizienten aus?

Im Vorschlag von Varin und Kurzdowski [VK83] wird eine Korngrenzenversetzung als ein Bereich innerhalb der Korngrenze betrachtet, deren Diffusionskoeffizient sich vom Rest der Korngrenze unterscheidet. Es soll nun angenommen werden, dass die Diffusion entlang des Versetzungskerns gegenüber dem Rest der Korngrenze erhöht ist. Wie schnell müsste nun der Diffusi-

## 10.1 Einfluss der Korngrenzenversetzungen und Spannungsfeldern auf den Korngrenzendiffusionskoeffizienten

---

onskoeffizient in den Korngrenzenversetzungen sein um die experimentellen Ergebnisse zu erklären? Durch Umformen von Gl. 30 (Abschnitt 2.6) erhält man [VK83]:

$$D_{\text{Ver,KG}} = \frac{D_{\text{eff,KG}} - D_{\text{KG}}(1 - g_{\text{Ver}})}{g_{\text{Ver}}} \approx \frac{D_{\text{eff,KG}}}{g_{\text{Ver}}}. \quad (126)$$

Die Näherung lässt sich durch die experimentellen Befunde rechtfertigen, da  $D_{\text{KG}}(1 - g_{\text{Ver}}) \ll D_{\text{eff,KG}}$ . Somit müsste die Diffusion entlang der Korngrenzenversetzungen nach diesem Modell um mehrere Größenordnungen, verglichen mit Rest der Korngrenze, erhöht sein. Der Anteil der Korngrenzenversetzungen am Gesamtvolumen der Korngrenze ist gering (siehe Abschnitt 4.8.1 und 5.7.3: max. 0,4 % für Ag und max. 1,0% für  $\alpha$ -Ti). Folglich müsste der Diffusionskoeffizient entlang von Korngrenzenversetzungen in Silber ca. 4-5 Größenordnungen und in Titan ca. 4-6 Größenordnungen schneller sein als im Rest der Korngrenze.

Ist dieser Wert physikalisch sinnvoll? Für den Fall, dass die schnellen Diffusionswege in Ag durch dieses Modell beschrieben werden, sind die Diffusionskoeffizienten der Korngrenzenversetzungen im betrachteten Temperaturintervall größer als die nach Geguzin berechneten Oberflächendiffusionskoeffizienten (entnommen aus [Lan90]). Daher scheint dieses Modell für Ag nicht sinnvoll zu sein. Im Falle von Titan sind die berechneten effektiven Diffusionskoeffizienten noch unterhalb der Diffusionskoeffizienten für das interstitiell diffundierende Co und somit durchaus vorstellbar.

Nazarov [Naz] entwickelte ein Modell, welches den Einfluss des Gradienten der hydrostatischen Spannung auf die Korngrenzendiffusion beschreibt, indem er der Diffusionsgleichung einen weiteren Term, der den Spannungsgradienten enthält, hinzufügte. Die auftretenden Spannungen beschreibt Nazarov [Naz] in seinem Modell durch die Spannungen von Disklinationen und Versetzungen. Seine Berechnungen zeigen, dass sich die Korngrenzendiffusionskoeffizienten als Folge des Spannungsfeldes nur um ungefähr eine Größen-

ordnung erhöht. Aufgrund seiner Vereinfachungen gegenüber einem realen verformten polykristallinen Material geht Nazarov jedoch davon aus, dass ein Unterschied von mehreren Größenordnungen erklärt werden kann. Allerdings schließt Nazarov eine Erhöhung des Korngrenzendiffusionskoeffizienten um 5 bis 6 Größenordnungen, wie im z.B. Falle von Nickel [DRR<sup>+</sup>11], aufgrund von spannungsunterstützter Diffusion aus [Naz].

Das Verschwinden des Versetzungscontrasts könnte auch als Delokalisierung des Versetzungskerns gedeutet werden [PG74]. Die Delokalisierung des Versetzungskerns verändert die Korngrenzenstruktur und als Folge könnten Spannungsfelder auftreten. Die Spannungsanalyse einer Korngrenze in Pd<sub>90</sub>Au<sub>10</sub> [WRR<sup>+</sup>10] nach der Deformation zeigt, dass die Spannungsfelder von Korngrenzen sehr kompliziert sein könnten, wodurch eine die Beschreibung der erhöhten Diffusion als Folge des Spannungsfeldes schwierig sein dürfte.

Da für Ag bereits Untersuchungen zum Diffusionsmechanismus in Korngrenzen existieren, soll im Folgenden diskutiert werden, ob eine Änderung des Diffusionsmechanismus die erhöhte Diffusion erklären kann.

## 10.2 Diffusionsmechanismen in Korngrenzen

Während die Diffusion von <sup>110m</sup>Ag in Ag, <sup>44</sup>Ti in Ti und <sup>110m</sup>Ag in Ti beschleunigt werden (substitutionell diffundierende Elemente), wird die Diffusion von <sup>57</sup>Co in Ti verlangsamt (interstitiell diffundierendes Element). Um dieses Verhalten zu verstehen betrachten wir zunächst die Diffusionsmechanismen, welche in Korngrenzen die entscheidende Rolle spielen.

Durch isotherme Diffusionsexperimente unter verschiedenen Drücken lässt sich das Aktivierungsvolumen des Diffusionsprozesses bestimmen. Dazu wird ein Autoklav verwendet. Mit steigendem Druck verringert sich der Diffusionskoeffizient des diffundierenden Elements in der Matrix. Aus thermodynamischen Überlegungen lässt sich eine Formel für das Aktivierungsvolu-

men herleiten. Das Aktivierungsvolumen ist die partielle Ableitung der freien Gibbschen Energie nach dem Druck bei konstanter Temperatur. Unter Verwendung der Arrheniusbeziehung ergibt sich [Meh07]

$$\Delta V = -k_B T \frac{\partial \ln D}{\partial p} + \underbrace{k_B T \frac{\partial \ln(f a^2 \nu)}{\partial p}}_{\text{Korrekturterm}}. \quad (127)$$

Der erste Term beschreibt die Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Der zweite Term ist ein Korrekturterm, der durch das Produkt der isothermen Kompressibilität und der Grüneisenkonstante [JL70][Meh96][MS72] abgeschätzt werden kann:

$$\text{Korrekturterm} \approx k_B T \kappa_T \gamma_G. \quad (128)$$

Aus Gl. 128 ergibt sich für den Korrekturterm ein Wert von 0,01 bis 0,03  $\Omega$ . Da der experimentelle Fehler jedoch größer ist als der Korrekturterm, kann der Korrekturterm vernachlässigt werden.

Experimentelle Ergebnisse haben gezeigt, dass im Volumen eines Metalles der Leerstellenmechanismus [Meh07][RM82][MA68][Mun71] und die Diffusion via interstitieller Gitterplätze die dominierenden Diffusionsmechanismen sind.

Vergleichbare experimentelle Ergebnisse zur Druckabhängigkeit von der Korngrenzendiffusion haben ergeben, dass sowohl die Selbstdiffusion (Ag in Ag-Bikristall [MBA67]) als auch die Diffusion substitutionell gelöster Fremdelemente in reinen Metallen, Zn in Al (Polykristall) [ELB<sup>+</sup>87]), durch den Leerstellenmechanismus bestimmt werden. Das gemessene Aktivierungsvolumen beträgt ungefähr ein atomares Volumen. Für Co in  $\alpha$ -Zr, lässt sich aus dem experimentell bestimmten Aktivierungsvolumen auf einen interstitiellen Diffusionsmechanismus schließen, da das Aktivierungsvolumen nur 0,16 atomare Volumeneinheiten beträgt [VHL91].

Neben den experimentellen Ergebnissen wurden auch eine Reihe von Mole-

kulardynamiksimulationen durchgeführt um den Diffusionsmechanismus innerhalb von Korngrenzen zu verstehen [KHY<sup>+</sup>81][SMV00]. Die Simulationsergebnisse deuten darauf hin, dass für Korngrenzselbstdiffusion der Leerstellenmechanismus bevorzugt wird. Kwok et al.[KHY<sup>+</sup>81] zeigten dies für die Korngrenzselbstdiffusion in einer  $\Sigma$  5(310) Korngrenze in Eisen.

Mishin et al.[SMV00] betrachteten sowohl die Diffusion über Leerstellen, Diffusion via Zwischengitterplätze und Diffusionsmechanismen mit mehreren verschiedenen Sprüngen. In den untersuchten speziellen Sigma-Korngrenzen ( $\Sigma$  5(210) und  $\Sigma$  5 (310)-Korngrenzen in Cu) stellte sich heraus, dass der Leerstellenmechanismus gegenüber dem interstitiellen Mechanismus bevorzugt wird [SMV00]. Ein etwas komplizierter Diffusionsmechanismus ist der interstitialcy-Mechanismus, bei dem eine Atom von einem interstitiellen Platz aus auf einen substitutionellen Platz springt. Dabei wird das auf diesem Platz sitzende Atom ins Zwischengitter verdrängt. Die für diesen Mechanismus berechnete Aktivierungsenthalpie ist in der  $\Sigma$ (310) sogar niedriger sind als die Aktivierungsenthalpie für den Leerstellenmechanismus [SMV00]. In der  $\Sigma$ 5 (210) ist es umgekehrt [SMV00].

Ma und Balluffi untersuchten die Korngrenzselbstdiffusion in den gleichen speziellen Korngrenzen [MB93a][MB93b][MB94] wie Mishin et al. [SMV00], in Ag. Die niedrige Aktivierungsenthalpie (37,4 KJ/mol) für die schnelle Diffusion in einer Sigma 5 (210) Korngrenze könnte durch den Interstitialcy-Mechanismus erklärt werden [SHTG95], da Ma et al. für diesen Mechanismus eine niedrige Aktivierungsenthalpie und einen hohen Korrelationsfaktor berechnen konnten. [MB93a][MB93b][MB94]. Die Diffusion entlang der  $\Sigma$  5 (310) wird dagegen durch den Leerstellenmechanismus erklärt [SHTG95].

### 10.3 Änderung der Aktivierungsenthalpie - Änderung des Diffusionsmechanismus?

Wie lassen sich die Erkenntnisse des vorherigen Abschnittes nun auf die experimentellen Ergebnisse übertragen? Könnte eine Änderung des Diffusionsmechanismus infolge des erhöhten freien Volumens innerhalb der Korngrenzen für die Änderung der Aktivierungsenthalpie und die Erhöhungen der Diffusionskoeffizienten verantwortlich sein? Im Falle der interstitiellen Diffusion der Co-Atome ändert sich die Aktivierungsenthalpie nicht signifikant, daher gibt es auch keinen Grund anzunehmen, dass sich der Diffusionsmechanismus entscheidend ändert. Durch den bereits beschriebenen Trapping-Effekt [Kir01] wird die Korngrenzendiffusion verlangsamt.

Für die substitutionell diffundierenden Elemente zeigen sich dagegen deutliche Unterschiede zwischen den Aktivierungsenthalpien vor und nach starker plastischer Deformation. Wie bereits angedeutet wurde, deuten die experimentellen Ergebnisse darauf hin, dass die Korngrenzendiffusion von substitutionell diffundierenden Elementen durch den Leerstellenmechanismus dominiert [MBA67][ELB<sup>+</sup>87] wird. Allgemein lässt sich der Diffusionskoeffizient innerhalb einer Korngrenze wie folgt ausdrücken [Sut09]:

$$D^{\text{KG}} = \sum_{\alpha=1}^R D_{\alpha}^{\text{KG}} = \sum_{\alpha=1}^R \gamma_{\alpha} f_{\alpha}^{\text{KG}} l_{\alpha}^2 \nu_{\alpha,0} \cdot \exp\left(-\frac{G_{\alpha}^m + G_{\alpha}^f}{k_B T}\right). \quad (129)$$

Dabei ist  $\gamma_{\alpha}$  ein geometrischer Faktor,  $f_{\alpha}^{\text{KG}}$  ein partieller Korrelationsfaktor,  $l_{\alpha}$  die Sprunglänge,  $\nu_{\alpha,0}$  die atomare Schwingungsfrequenz,  $G_{\alpha}^f$  die freie Bildungsenergie des Punktdefektes und  $G_{\alpha}^m$  die freie Migrationsenergie des Punktdefektes.

Aus Gl. 129 ergeben sich nun verschiedene Erklärungsansätze für die Änderung der Aktivierungsenthalpie der Korngrenzendiffusion in stark plastisch verformten Metallen. Wie bereits mehrfach angeklungen ist, werden durch die plastische Deformation Defekte wie Leerstellen und Versetzungen erzeugt.

### 10.3 Änderung der Aktivierungsenthalpie - Änderung des Diffusionsmechanismus?

---

Material	$H_V$ [kJ/mol]	$H_{KG}$ [kJ/mol]	$H_{UFG}/H_{KG}$	$H_{UFG}$ [kJ/mol]	$H_{UFG}/H_V$
Ag	169,8	68	0,59	40	0,24
Cu	225	90,4	0,56	51	0,23
Ni	278	128	0,52	67	0,24
$\alpha$ -Ti	303,0	186	0,69	128	0,42

Tabelle 40: Vergleich der Aktivierungsenthalpien für Volumen-, Korngrenzen- und Nichtgleichgewichtskorngrenzendiffusion in den kfz-Materialien Ag, Cu, und Ni mit  $\alpha$ -Ti (hdp). Die Aktivierungsenthalpien für die Volumendiffusion ( $H_V$ ) wurden den folgenden Veröffentlichungen entnommen: Ag (169,8 kJ/mol [LRMN73]), Ni in Cu (225 kJ/mol [BC73]), Ni (278 kJ/mol [MMLS76]) und  $\alpha$ -Ti (303 kJ/mol [KCFM97]). Die Aktivierungsenthalpien für die Korngrenzendiffusion ( $H_{KG}$ ) stammen aus den Arbeiten von: Ag (68 kJ/mol, [?]), Ni in Cu (90,4 kJ/mol)[DRSH07], Ni (128 kJ/mol) [?] und  $\alpha$ -Ti (186 kJ/mol [KCFM97]). Die Aktivierungsenthalpien für die Diffusion in den ECAP verformten Materialien ( $H_{UFG}$ ) stammen aus den Arbeiten von: Ag (40 kJ/mol, diese Arbeit), Ni in Cu (51 kJ/mol) [Rib], Ni (67 kJ/mol) [DRR<sup>+</sup>11] und  $\alpha$ -Ti (128 kJ/mol, diese Arbeit).

### 10.3 Änderung der Aktivierungsenthalpie - Änderung des Diffusionsmechanismus?

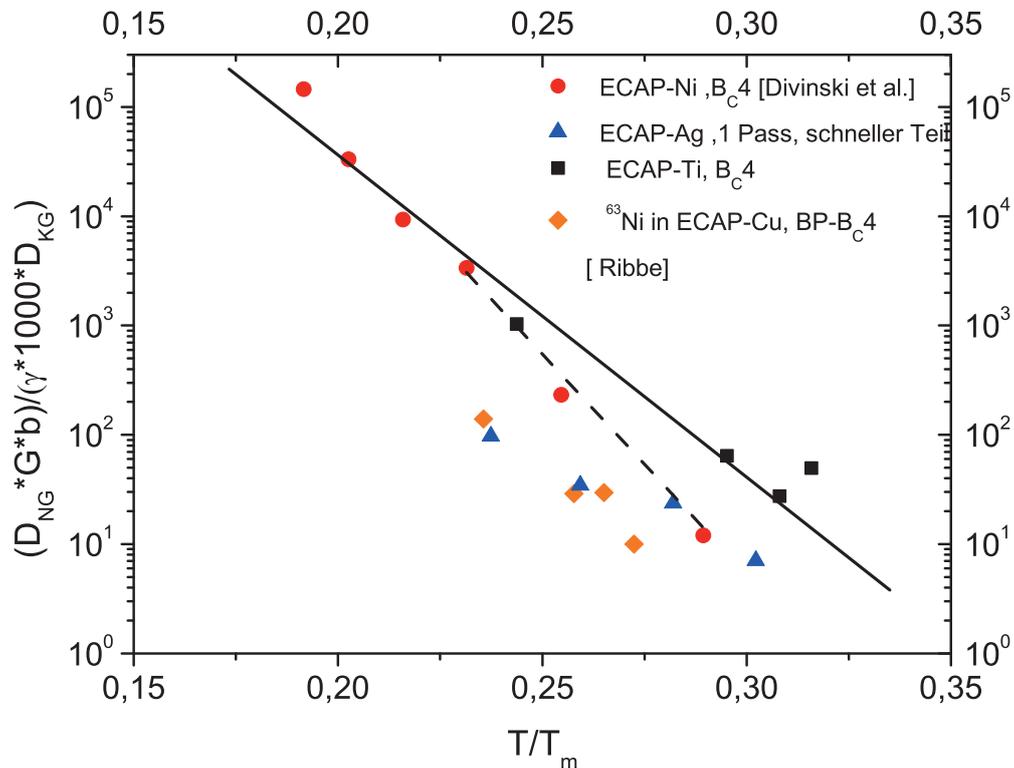


Abbildung 97: Darstellung der Diffusionserhöhung in stark plastisch verformten Materialien in Abhängigkeit von der homologen Temperatur. Die gestrichelte Gerade zeigt das Abknicken der Arrhenius-Beziehung in ECAP-verformten Ni [DRR<sup>+</sup>11]. Der Diffusionskoeffizienten in den ECAP verformten Proben wurden für Ag durch die Korngrenzendiffusionskoeffizienten nach Sommer und Herzig [SH92] und für  $\alpha$  durch die Korngrenzendiffusionskoeffizienten nach Köppers [KCFM97] geteilt und mit der reduzierten Stapelfehlerenergie normiert. Die Diffusionskoeffizient für Ni stammen aus [DRR<sup>+</sup>11] und die Daten zu Cu stammen aus der Dissertation Jens Ribbe [Rib]. Anschließend wurden die Verhältnisse der Diffusionskoeffizienten mit durch reduzierte Stapelenergie dividiert. Die Stapelfehlerenergien sind in [HH] zu finden. Die Stapelfehlerenergie für  $\alpha$ -Ti stammt aus [GMSS06].

### 10.3 Änderung der Aktivierungsenthalpie - Änderung des Diffusionsmechanismus?

---

Da Leerstellen als Diffusionsvehikel für die Selbstdiffusion dienen, könnte eine hohe Leerstellenkonzentration in den Korngrenzen eventuell dazu führen, dass nur noch die Migrationsenthalpie gemessen wird, da die Diffusionsvehikel, sprich Leerstellen, bereits vorhanden sind (Bei dieser Überlegung werden der Einfachheit halber strukturelle Veränderungen der Korngrenze als Folge der hohen Leerstellenkonzentration ausgeschlossen.).

Um diesen Ansatz zu überprüfen schauen wir uns Bildungs- und Wanderungsenthalpien für Korngrenzselbstdiffusion an. Aus Simulationen von Mishin et al. [SMV00] zur Korngrenzselbstdiffusion in  $\Sigma 5$  (210) und  $\Sigma 5$  (310) Korngrenzen in Cu geht hervor, dass die Migrationsenthalpie ungefähr 30 bis 50 % der Aktivierungsenthalpie des Diffusionsprozesses ausmacht. Würde man in den Experimenten nur die Migrationsenthalpie der Atome messen, so müssten die gemessene Aktivierungsenthalpien möglicherweise noch geringer sein. Jedoch lässt sich aus diesem Verhalten kein Rückschluss auf das Verhalten eines polykristallinen Metalls schließen, welches eine Vielzahl verschiedener Korngrenzen beinhaltet.

Ändert sich der Diffusionsmechanismus, so verändert sich sowohl die Bildungs- als auch die Wanderungsenthalpie. Möglicherweise wird durch das zusätzliche freie Volumen in den Korngrenzen, als Folge der Wechselwirkung von Korngrenze und Defekt, die Korngrenzenstruktur derart verändert, dass neben dem Leerstellenmechanismus auch Diffusion über den Interstitialcy-Mechanismus möglich ist, wie für die  $\Sigma 5$  (210) Korngrenze in Ag [SHTG95]. Die Aktivierungsenthalpie für die schnellen Diffusionswege in ECAP-verformten Ag (nach dem ersten Pass, 40 kJ/mol), ist im Rahmen der Fehler vergleichbar mit der Aktivierungsenthalpie für die Diffusion in der  $\Sigma 5$  (210) Korngrenze (37,4 kJ/mol [SHTG95]).

Die Aktivierungsenthalpien für die Diffusion entlang der schnellen Diffusionswege in stark plastisch verformten Ag, Cu und Ni entsprechen ungefähr zwei Drittel der Aktivierungsenthalpien für Korngrenzendiffusion in relaxierten

### 10.3 Änderung der Aktivierungsenthalpie - Änderung des Diffusionsmechanismus?

---

Großwinkelkorngrenzen des jeweiligen Elements und ungefähr einem Viertel der Aktivierungsenthalpie für Volumendiffusion (siehe Tabelle 40). Dies lässt möglicherweise auf den gleichen zugrundeliegenden Diffusionsmechanismus in den genannten kfz-Metallen schließen. Dies wird durch Abb. 97 verdeutlicht. Hier ist das, durch die reduzierte Stapelfehlerenergie normierte, Verhältnis der Diffusionskoeffizienten in ECAP-verformten und ausgelagertem grobkristallinen Material gegen die homologe Temperatur aufgetragen. Die Daten von ECAP-verformten Ni [DRR<sup>+</sup>11] und  $\alpha$ -Ti (diese Arbeit) liegen auf einer Geraden. Daher ist es durchaus möglich, dass die Korngrenzenzustände in beiden Materialien vergleichbar sind. Die Daten für Ag und Cu liegen unterhalb dieser Geraden. Es könnte sein, dass sich die Korngrenzenstrukturen der schnellen Diffusionswege in  $\alpha$ -Ti und Ni von denen in Ag und Cu unterscheiden.

Im Falle von Titan liegt die gemessene Aktivierungsenthalpie für die Korngrenzselbstdiffusion in ECAP verformten  $\alpha$ -Ti zwischen der Aktivierungsenthalpie der Korngrenzselbstdiffusion in ausgelagertem  $\alpha$ -Ti (186 kJ/mol [KCFM97]) und der Aktivierungsenthalpie für interstitiell diffundierende Elemente in relaxierten Großwinkelkorngrenzen (für  $^{57}\text{Co}$ , 70 kJ/mol). Daher wäre, alternativ zum Versetzungsmodell, auch für  $\alpha$ -Ti die Änderung des Leerstellenmechanismus zum Interstitialcy-Mechanismus durchaus vorstellbar, da die Aktivierungsenthalpie höher sein sollte als für den rein interstitiellen Mechanismus, aber niedriger als die Aktivierungsenthalpie für den Leerstellenmechanismus. Das erhöhte freie Volumen könnte dazu führen, dass die Titanatome sich leichter über Zwischengitterplätze bewegen können, was in relaxierten Großwinkelkorngrenzen ohne Exzessvolumen nicht möglich ist.

## 10.4 Ansatz zur Beschreibung der erhöhten Diffusion in stark verformten Materialien

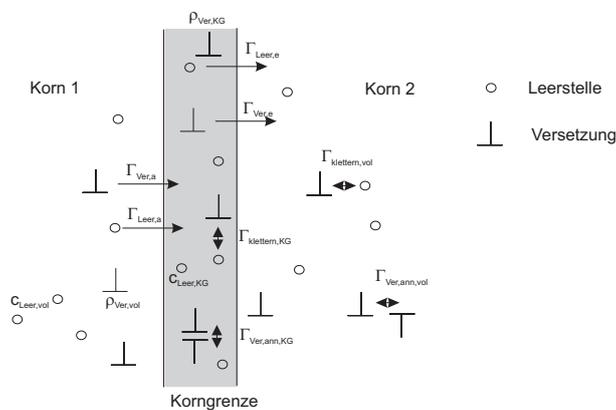


Abbildung 98: Mögliche Wechselwirkungen zwischen Korngrenze und Gitterdefekten und Gitterdefekten untereinander.  $\Gamma$  steht für die Rate des jeweiligen Prozesses.  $\rho$  beschreibt die Versetzungsdichte und  $c$  die Leerstellenkonzentration sowohl im Volumen als auch innerhalb der Korngrenze.

### 10.4 Ansatz zur Beschreibung der erhöhten Diffusion in stark verformten Materialien

Die bisherigen Modelle liefern teilweise zufriedenstellende Erklärungen für die experimentellen Ergebnisse. Es sollte jedoch bedacht werden, dass in der Realität die Prozesse wesentlich komplizierter sind. Die Modelle von Perevezentsev [Per02] und Nazarov [Naz00] betrachten die Veränderung der Korngrenzeigenschaften basierend auf der Absorption von Leerstellen oder Versetzungen. Jedoch koexistieren beide Defekte während und nach der Deformation, d. h. die Annahmen der bisherigen Modelle sind stark vereinfacht. Die schematische Abbildung (Abb. 98) zeigt, dass sowohl Versetzungen als auch Leerstellen mit einer bestimmten temperaturabhängigen Rate absorbiert bzw. emittiert werden können. Des Weiteren wechselwirken Leerstellen und Versetzungen sowohl innerhalb des Volumens als auch innerhalb der Korngrenze untereinander.

## 10.5 Entstehung eines perkolierenden Netzwerkes von Nichtgleichgewichtskorngrenzen

---

Das freie Volumen hat sich als möglicher Parameter für die Charakterisierung des neuen Zustandes der Korngrenzen nach plastischer Deformation herauskristallisiert. Für eine möglichst gute Annäherung eines Modells an die gefundenen experimentellen Ergebnisse sollte der Einfluss von Leerstellen und Versetzungen auf die Korngreneigenschaften berücksichtigt werden. Da auch nach der Rekristallisation noch erhöhter atomarer Transport gefunden werden konnte, muss man auch die Defekte innerhalb des Kornvolumens mit einbeziehen, da das Korninnere ein Reservoir an Leerstellen und Versetzungen darstellt, welche z. B. während der Bewegung der Korngrenze aufgenommen werden könnten.

### 10.5 Entstehung eines perkolierenden Netzwerkes von Nichtgleichgewichtskorngrenzen

In diesem Abschnitt soll die Frage nach dem prozentualen Anteil der schnellen Diffusionspfade an der Gesamtheit aller Korngrenzen diskutiert werden. Aufgrund der Diffusionsexperimente lässt sich sagen, dass die Nichtgleichgewichtskorngrenzen nicht nur vereinzelt vorliegen können, sondern dass sie ein perkolierendes Netzwerk innerhalb der stark verformten Proben bilden müssen. Schuh und Chen [CS06] haben sich mit der Entstehung eines solchen Netzwerkes beschäftigt. Sie betrachten ein zweidimensionales Netzwerk aus Korngrenzen, welche in regelmäßigen Sechsecken angeordnet sind, also eine klassische Honigwaben-Struktur. Den Korngrenzen werden zwei verschiedene Diffusionskoeffizienten zugeordnet, ein langsamer Diffusionskoeffizient  $D_1$  (in Rahmen dieser Arbeit würde dieser Diffusionskoeffizient dem Diffusionskoeffizienten der relaxierten Großwinkelkorngrenzen entsprechen) und ein schneller Diffusionskoeffizient  $D_2$  (z. B. Nichtgleichgewichtskorngrenzen oder Hochenergiekorngrenzen). Der Korngrenzencharakter (niedrige oder ho-

he Diffusivität) wird **zufällig** bestimmt, d. h. einer Korngrenze wird mit einer Wahrscheinlichkeit  $p'$  der langsame Diffusionskoeffizient  $D_1$  zugeordnet und mit einer Wahrscheinlichkeit  $p = 1 - p'$  der schnelle Diffusionskoeffizient  $D_2$ . In Abhängigkeit von der Wahrscheinlichkeit  $p$  und dem Verhältnis der Diffusionskoeffizienten zueinander ( $D_2/D_1 = 10 \dots 10^8$ ) bestimmten Schuh und Chen [CS06] nun einen effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}$  welcher den Fluss durch das Netzwerk aus langsamen und schnellen Diffusionspfaden widerspiegelt. Unterhalb von  $p = 0,6$  erhöht sich der effektive Diffusionskoeffizient nur langsam um ca. eine Größenordnung. Bei  $p = 0,6$  erhöht sich der effektive Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit vom Verhältnis der Diffusionskoeffizienten dann sprunghaft um einige Größenordnungen [CS06], da die schnellen Diffusionswege bei diesem Schwellenwert ein perkolierendes Netzwerk bilden, d. h. in einer 2-dimensionalen Honigwabenstruktur müssen ca. 60 % der vorhandenen Korngrenzen (falls sich die schnellen Diffusionswege zufällig bilden) erhöhte Diffusivität aufweisen damit sich ein perkolierendes Netzwerk ausbilden kann und es zu einer signifikanten Veränderung des Diffusionskoeffizienten kommt, welche auch experimentell messbar wäre.

Für eine dreidimensionale Mikrostruktur mit kubischen Körnern beträgt die Perkolationschwelle für zufällig verteilte schnelle Diffusionspfade ca. 30 %. Auch ein prozentualer Anteil von 30 % schneller Diffusionspfade an der Gesamtheit aller Korngrenzen scheint jedoch sehr hoch zu sein. Es ist bekannt, dass die Verformung während des ECAP Prozesses nicht homogen ist. Es gibt also Bereiche in denen sich die Verformung lokalisiert und folglich eine höhere Defektkonzentration auftreten könnte. Die Lokalisierung der Deformation führt zur Ausbildung von Scherbändern. Innerhalb dieser Bänder könnten sich möglicherweise bevorzugt Nichtgleichgewichtskorngrenzen durch Absorption von Gitterdefekten bilden. Diese Lokalisierung der Deformation erniedrigt möglicherweise den Anteil der schnellen Diffusionspfade an der Gesamtanzahl der Korngrenzen, da die Entstehung der schnellen Diffusionspfade

## 10.5 Entstehung eines perkolierenden Netzwerkes von Nichtgleichgewichtskorngrenzen

---

de nur in den Bereichen der Scherbänder möglich ist.

---

## 11 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss von starker plastischer Verformung auf die Reinmetalle Titan und Silber und die Formgedächtnislegierung NiTi untersucht. Folgende Erkenntnisse konnten dabei gewonnen werden:

- Sowohl in den Reinmetallen Ag und  $\alpha$ -Ti als auch in einer NiTi-Legierung konnte die Existenz von Diffusionspfaden nachgewiesen werden, deren Diffusionskoeffizient den von relaxierten Großwinkelkorngrenzen um mehrere Größenordnungen übersteigt. Dieses Verhalten wurde sowohl für die Korngrenzenseibstdiffusion als auch für substitutionell diffundierende Elementen ( $^{110m}\text{Ag}$  in  $\alpha$ -Ti) gefunden. Dagegen verringert sich jedoch die Diffusion von interstitiell diffundierendem  $^{57}\text{Co}$  in  $\alpha$ -Ti.
- Aus den experimentellen Daten konnte anhand von Modellen die Korngrenzenenergie (Borisov-Fromalimus) von relaxierten Großwinkelkorngrenzen und den Nichtgleichgewichtskorngrenzen ermittelt werden. Weitergehende Berechnungen lieferten Abschätzungen für das freie Volumen innerhalb der schnellen Diffusionswege (Modellen von Nazarov [NRV96] und Perevezentsez [Per02]). Dabei hat sich herausgestellt, dass ein auf Versetzungen basierendes Modell die physikalisch vernünftigeren Werte für das freie Volumen innerhalb der gefundenen schnellen Diffusionswege liefert.
- Das Relaxationsverhalten der Korngrenzen wurden mit den in der Literatur vorhandenen Modelle verglichen. Tendenziell erwiesen sich die Modelle von Nazarov [Naz00] und Lojkowski, bei denen die Korngrenzendiffusion der kontrollierende Prozess ist, als geeigneter für die Beschreibung der experimentell gemessenen Daten als Modelle bei denen die Relaxation durch die Volumendiffusion getrieben wird.

- 
- Die erhöhte Diffusion wird durch das während der Deformation in die Korngrenzen eingebaute Exzessvolumen (z. B. durch Absorption von Versetzungen) erklärt. Die Korngrenzenversetzungen könnten möglicherweise Bereiche innerhalb der Korngrenze sein, die einen höheren Diffusionskoeffizienten besitzen als der Rest der Korngrenze. Innerhalb dieses Defektes könnte möglicherweise ein anderer Diffusionsmechanismus die Diffusion substitutionell diffundierender Elemente beschleunigen, während das Exzessvolumen bei interstitiell diffundierenden Elementen zu einer Verringerung der Diffusivität führt, die durch den Trapping-Effekt erklärt werden kann.
  - Normiert man das Verhältnis der Korngrenzen selbstdiffusionskoeffizienten in ECAP-verformten und grobkristallinem  $\alpha$ -Ti und Ni [DRR<sup>+</sup>11] mit der reduzierten Stapelfehlerenergie, lassen sich die Daten durch eine Gerade beschreiben. Dies deutet möglicherweise einen vergleichbaren Zustand der Korngrenzenstruktur an.
  - Sowohl in stark plastisch verformten Ag als auch in NiTi konnte auch nach der Rekristallisation der Proben noch erhöhter atomarer Transport, verglichen mit der Diffusion entlang von relaxierten Großwinkelkorngrenzen, nachgewiesen werden. Dies wird dadurch erklärt, dass sich während der Migration Gitterdefekte vor der sich bewegenden Korngrenze aufstauen, welche nacheinander absorbiert werden. So kann auch während der Bewegung der Korngrenze noch ein Zustand aufrecht erhalten werden, der einen erhöhten atomaren Transport ermöglicht.

Um ein besseres Verständnis der Diffusion in stark plastisch verformten Metallen zu erlangen sind weiterführende Experimente erforderlich. Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit vom Druck könnte einen Aufschluss über den Diffusionsmechanismus geben. Weitere zeitabhängige Diffusionsexperimente und Experimente nach thermischer Vorbehandlung könn-

---

ten dazu beitragen den Relaxationsvorgang in den Nichtgleichgewichtskorngrenzen zu verstehen und ein Modell zu entwickeln. Dies sollte in Kombination mit mikrostrukturellen Untersuchungen, z. B. hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie, durchgeführt werden um die strukturellen Veränderungen in der Korngrenze besser erfassen zu können.

## 12 Anhang

Reinheit des verwendeten grobkristallinen  $\alpha$ -Ti

Diffusionsprofile zur Korngrenzendiffusion von  $^{57}\text{Co}$  in  $\alpha$ -Ti

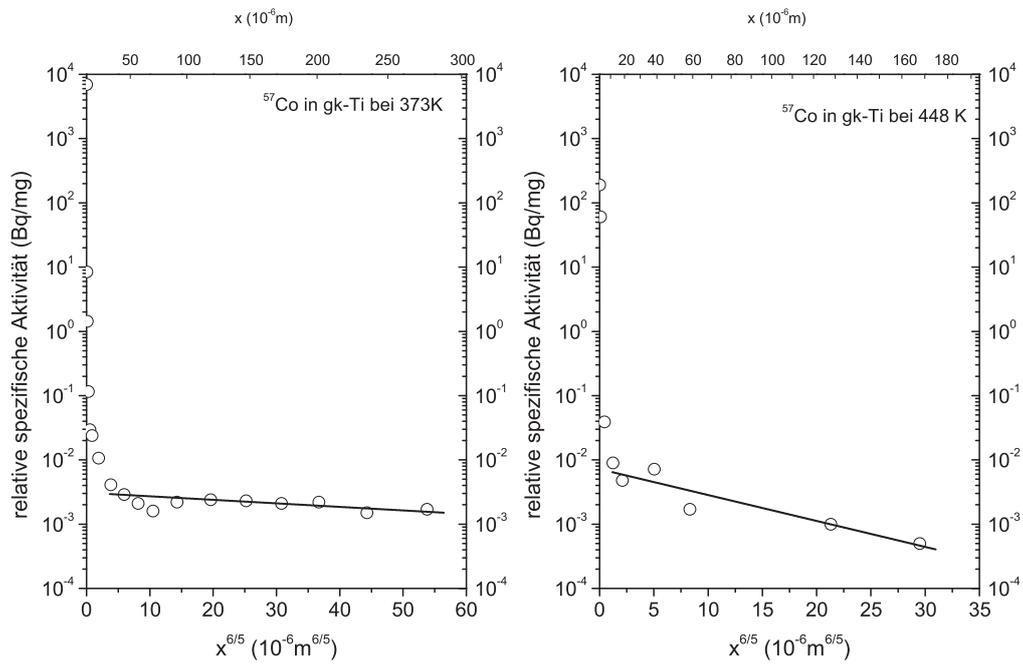


Abbildung 99: Diffusionsprofile bei 373 K und 473 K

---

Element	Gew.- ppm
Ag	< 10
Al	< 100
C	< 100
Cu	< 50
Fe	< 400
Li	< 10
Mg	< 10
Mo	< 100
Na	< 10
Ni	< 50
P	< 10
Pb	< 20
S	< 10
Si	< 100
Zr	< 10
O <sub>2</sub>	< 1000
H <sub>2</sub>	< 100
N <sub>2</sub>	< 100

---

Tabelle 41: Reinheit des monokristallinen  $\alpha$ -Ti. Diese Proben wurden als Ausgangsmaterial für die ECAP-Proben verwendet.

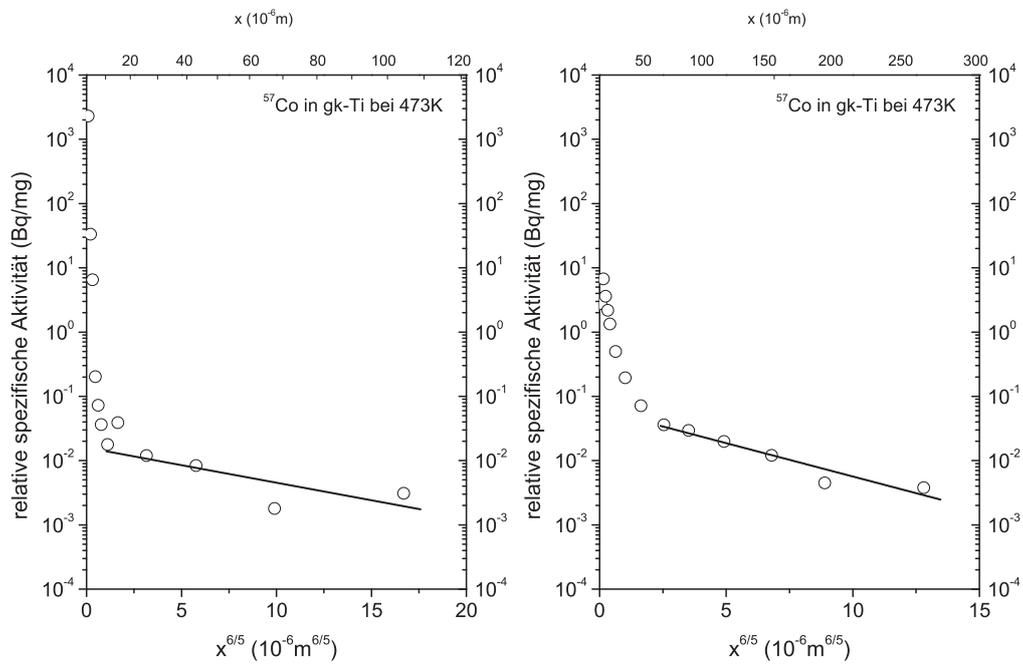


Abbildung 100: Diffusionsprofile bei 473 K in grobkristallinem und ECAP-verformten  $\alpha\text{-Ti}$

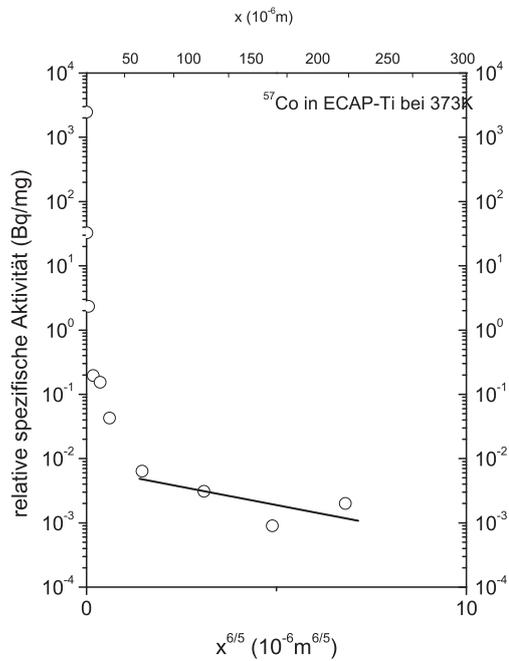


Abbildung 101: Diffusions-Profil ECAP-verformten  $\alpha$ -Ti bei 448 K

Beispielhafter Fit (Ag-ECAP 1 Pass, Heizrate 10 K/min) der DSC mit Origin

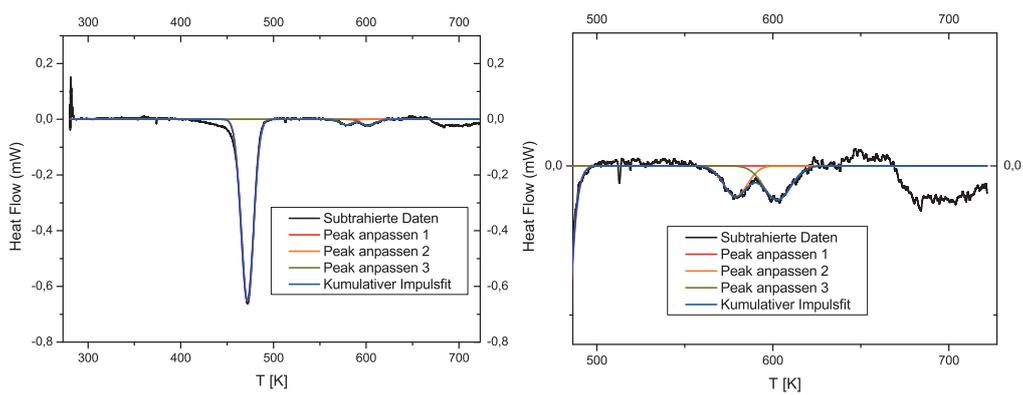


Abbildung 102: Diffusionsprofile bei 373 K und 473 K

## Abbildungsverzeichnis

1	Auftragung der Streckgrenze (Yield Strenght) gegen die Bruchdehnung (Elongation failure) für verschiedene Metalle [Va02]. In dem grau unterlegten Bereich befinden sich grobkristalline Metalle. Durch starke plastische Deformation kann die Streckgrenze ohne großen Verlust an Duktilität erhöht werden (Beispiele sind Cu und Ti). Die eingezeichneten Kurven zeigen die Veränderung von Streckgrenze und Bruchdehnung nach dem Walzen ( Beispiele sind Cu und Al). Die Prozentzahlen stehen für das Maß an Verformung. . . . .	1
2	Hellfeldaufnahmen der Mikrostruktur von ultrafeinkristallinem Nickel (ECAP-Verfahren Route B <sub>C</sub> 4 [DRR <sup>+</sup> 11]) mittels Transmissionselektronenmikroskopie. a) Korngrenzenstruktur von Ni nach der Verformung, b) nach thermischer Vorbehandlung bei 400 K für 3 d, c) nach thermischer Vorbehandlung bei 700 K für 17 h. . . . .	3
3	Schematische Darstellung eines technischen Spannungs-Dehnungs-Diagramms [Got07]. Die Begriffe und Variablen werden im Text erläutert. . . . .	5
4	Schematische Darstellung der Verfestigungskurve eines Einkristalls [Got07]. . . . .	7
5	a) Schematische Darstellung eines Versetzungsaufstaus, mit größerem Abstand von der Korngrenze wird der Abstand der Versetzungen zueinander größer, b) Aufnahme eines Versetzungsaufstaus mit dem Transmissionselektroenenmikroskop [Got07].	8
6	Schematische Darstellung der Struktur einer Kleinwinkelkorn-grenze [Got07]. . . . .	10

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

- 7 Energie einer Kleinwinkelkorngrenze. Links: Theoretischer Verlauf der Gesamtenergie (durchgezogene Linie) einer Kleinwinkelkorngrenze und theoretischer Verlauf für die Energie einer einzelnen Versetzung (gestrichelte Linie) innerhalb einer Kleinwinkelkorngrenze in Abhängigkeit vom Missorientierungswinkel [Got07]. Rechts: Experimentelle Ergebnisse nach [Cha52]. 11
- 8 Darstellung des Coincident Side Lattice (CSL) Modell anhand einer  $\Sigma 5$  (310) ( $36,9^\circ$ ) [Got07]. Die offenen Kreise bzw. Dreiecke stellen die Gitterstruktur der benachbarten Körner dar (Gitterkonstante  $a$ ). Gitterpunkte die durch Kreise und Dreiecke besetzt sind, werden als Koinzidenzpunkte bezeichnet. Diese bilden ein kubisches Überstrukturgitter mit der Gitterkonstante  $a\sqrt{5}$ . Das Volumen des Überstrukturgitters ist also genau um den Faktor 5 größer als das Volumen der Gitter der benachbarten Körner. . . . . 13
- 9 Darstellung des DSC -Gitters am Beispiel einer  $\Sigma 5$  (310). Die offenen Kreise bzw. Dreiecke stellen die Gitterstruktur der benachbarten Körner dar (Gitterkonstante  $a$ ). Gitterpunkte, die durch Kreise und Dreiecke besetzt sind, werden als Koinzidenzpunkte bezeichnet. Diese bilden ein kubisches Überstrukturgitter mit der Gitterkonstante  $a\sqrt{5}$ . Das DSC-Gitter wird nun aus den größtmöglichen Vektoren gebildet, mit denen man jeden Gitterpunkt - sowohl in der Korngrenze als auch im Volumen - erreichen kann. . . . . 17
- 10 Darstellung von Korngrenzen-Stufenversetzungen in einer  $\Sigma 5$  Korngrenze [Got07] im kubisch-flächenzentrierten Gitter. a) Burgervektor parallel zur Korngrenzenebene, b) Burgersvektor geneigt zur Korngrenzenebene. . . . . 18

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

11	Vergleich der energetischen Zustände in einer Korngrenze mit denen im Kornvolumen nach Borisov [BGS64]. . . . .	19
12	Entstehung von Nichtgleichgewichtskorngrenzen nach Nazarov et al. [NRV93]. a) Versetzungen bewegen sich auf ihren Gleit-ebenen auf die Korngrenze zu. Treffen die Versetzungen auf die Korngrenze, so wird die Gitterversetzung absorbiert (b), indem die Gitterversetzung in Korngrenzenversetzungen mit Burgersvektoren, deren Länge den DSC-Vektoren der Korngrenze entspricht, dissoziiert [NRV93] ( $b_t$ : Burgersvektor parallel zur Korngrenzeebene (gleitfähig), $b_n$ : Burgersvektor senkrecht zur Korngrenzeebene (nicht gleitfähig)). ( $\omega^+$ und $\omega^-$ deuten die Disklinationen an den Tripellinien an, die aber in diesem Modell nicht berücksichtigt werden), c) Ungeordnetes Netzwerk aus nichtgleitfähigen Korngrenzenversetzungen. . . . .	21
13	Darstellung des Relaxationsvorgangs von Korngrenzenversetzungen nach Sangal und Tangri [ST89] (entnommen aus [Amo07]).	25
14	Darstellung verschiedener Sechs-Sprung-Zyklen (entnommen aus [Meh07]). . . . .	37
15	Darstellung des Tripel-Defekt-Mechanismus (entnommen aus [Meh07]). . . . .	38
16	Darstellung des Anti-Side-Bridge-Mechanismus (entnommen aus [Meh07]). . . . .	39
17	Schematische Darstellung der Diffusion innerhalb einer Korngrenze [Fis51]. Eine Korngrenze der Breite $\delta$ trennt zwei halb-unendliche Einkristalle voneinander. Die Linien stellen Isokonzentrationslinien dar, deren Konzentration in der angegebenen Reihenfolge abnimmt. Der schraffierte Bereich (der 'Dicke' $\bar{c}$ ) deutet die Schichtenteilungsmethode an. . . . .	40

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

- 18 Links: Schematische Darstellung von Korngrenzendiffusion im Stadium A. Die Diffusionslänge entlang der Korngrenzen und die innerhalb des Kornvolumens unterscheiden sich kaum. Rechts: Schematische Darstellung eines Konzentrations-Weg-Profiles im Stadium A. . . . . 46
- 19 Links: Schematische Darstellung von Korngrenzendiffusion im Stadium B. Die Überlagerung der Volumen- und Korngrenzendiffusion ist nicht mehr so ausgeprägt wie in Harrisons A-Regime. Daher können die Korngrenzen als isoliert angesehen werden. Rechts: Schematische Darstellung eines Konzentrations-Weg-Profiles in Stadium B. . . . . 48
- 20 Links: Schematische Darstellung von Korngrenzendiffusion im Stadium C. Die Diffusion findet fast ausschließlich entlang der Korngrenzen statt. Die Ausdiffusion und der Beitrag der Volumendiffusion sind vernachlässigbar. Rechts: Schematische Darstellung eines Konzentrations-Weg-Profiles in Stadium C. . . . 50
- 21 Modell zur Tripelliniendiffusion von Klinger et al. [KLP97]. Links: Orientierung der Achsen. Rechts: Diffusionsstadien in Abhängigkeit von der mittleren Diffusionslänge im Kornvolumen ( $\sqrt{Dt}$ ) und entlang der Korngrenzen ( $\sqrt{D_G t}$ ). . . . . 54

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

- 22 Links: Schematische Darstellung des ECAP-Prozesses [Rib]. Gezeigt ist der idealisierte Fall bei dem der äußere Kanalwinkel  $\psi = 0^\circ$  und der innere Kanalwinkel  $\phi = 90^\circ$  betragen. Die Verformung wird durch eine einfache Scherung beschrieben. Die Scherrichtung wird durch SR und die normale der Scherebene durch SE beschrieben. Die Scherung des eingezeichneten quadratischen Flächenelements wird durch die von Segal [Seg95] gefundene Winkelbeziehung beschrieben. Rechts: Foto der ECAP-Anlage in Melbourne, Australien. Markiert sind die Probe und die Stempel für Druck und Gegendruck. . . . . 57
- 23 Darstellung des ECAP-Conform Verfahren [RVTL04]. . . . . 60
- 24 Darstellung eines Transmissionselektronenmikroskop [Got07]. . 61
- 25 Links: schematische Darstellung des Dimpelprozesses. Das Kupferrad schenkt sich langsam und erzeugt auf diese Weise eine Mulde. Der Probenhalter dreht sich während des Vorgangs um die eigene Achse. a) Probe nach einseitigem Dimpeln, b) Probe nach beidseitigem Dimpeln. Rechts: Foto des Dimpel Grinder 656 von Gatan. . . . . 64
- 26 Links: Schematische Darstellung des Ionendünns. Die Probe befindet sich im Vakuum und wird unter einem Winkel von beiden Seiten mit Argonionen variable einstellbarer Energie beschossen. Rechts: Foto des Precision Ion Polishing System (PIPS) Model 691 von Gatan. . . . . 65
- 27 Elektropolieren. Links: Der Probenhalter aus Teflon mit der Platinelektrode. Rechts: Foto des Tenopol 5. . . . . 66

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

28	Darstellung des Electron backscatter diffraction Verfahrens. Links: Schematische Darstellung des Messverfahrens. Der Elektronenstrahl trifft unter einem Winkel von $20^\circ$ auf die polierte Probenoberfläche. Durch konstruktive Interferenz entstehen auf dem Phosphorschirm die Kikuchi-Linien [Spr00]. Rechts: Kikuchi-Linien einer Cadmium-Probe [Spr00] . . . . .	66
29	Schematische Darstellung der Härteprüfung nach Vickers. Links: Vickers-Indent mit Diagonalen $d_1$ und $d_2$ . Rechts: Die Diamantpyramide mit einem Öffnungswinkel von $136^\circ$ dringt in das Probenmaterial ein. . . . .	68
30	Schematische Darstellung einer Röntgenröhre. . . . .	69
31	Links: Schematische Darstellung des DSC. Rechts: Foto des Diamond DSC von Perkin Elmer. . . . .	72
32	Die Radiotracer-Methode. a) Probenpolitur und Depositon des Radioiostops, b) Glühung und Reduzierung des Proben-durchmessers, angedeutet durch die gestrichelten Linien, c) Schichtenteilung, d) Zählen der einzelnen Schnitte . . . . .	73
33	Automatische Poliermaschine Tegramin 25 von Struers. . . . .	75
34	Links: Foto der Präzisionsschleifmaschine. Rechts: Schematische Darstellung der Präzisionsschleifmaschine. . . . .	76
35	Links: Schematische Darstellung der Reduziermaschine. Der Proben-teller bewegt sich mit einer variablen Geschwindigkeit von einigen zehn $\mu\text{m}$ pro Stunde. Rechts: Schematische Darstellung der Drehbank. Das Messer kann in den eingezeichneten Richtungen bewegt werden. Die Probe dreht sich während des Vorgangs um die eigene Achse. . . . .	77

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

- 36 Links: Foto des Mikrotoms. Rechts: Schematische Darstellung des Schichtenteilungsprozesses mit dem Mikrotom. Die eingebettete Probe bewegt sich auf einem Schlichten auf das Messer zu. Nach jedem Schnitt wird der Kopf, an dem das Messer befestigt ist um die eingestellte Schichtdicke abgesenkt. . . . . 78
- 37 Links: Schematische Darstellung der Sputteranlage. Die Probe wird unter einem Winkel von  $60^\circ$  mit beschleunigten Argonionen beschossen. Auf dem der Probe gegenüberliegenden Film wird das herausgelöste Material aufgefangen. Nach jeder Schicht wird der Film, eine dünne Folie, mit einem Schrittmotor weiterbewegt. Rechts: Schematische Darstellung des Sputterprozesses. Die beschleunigten Primärionen treffen auf die Probenoberfläche und lösen die Atome im oberflächennahen Bereich heraus. . . . . 79
- 38 Konzentrations-Weg-Profile für  $^{63}\text{Ni}$  in grobkristallinem NiTi. Links: NiTi-Legierung aus Russland (Gruppe von Prof. Valiev, Ufa). Rechts: NiTi-Legierung aus Frankreich (Gruppe von Prof. Lexcellent). Um die Profile besser miteinander vergleichen zu können, wurde die relative spezifische Aktivität ausgewählter Profile mit dem angegebenen Faktor multipliziert. 82
- 39 Arrhenius-Darstellungen für die Diffusion von  $^{63}\text{Ni}$  in grobkristallinen NiTi-Legierungen. Die in dieser Arbeit erhaltenen Daten werden mit den Literaturdaten von Divinski et al. [DSKH09] und Bernardini et al. [BLDB03] verglichen. . . . . 83

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

- 40 Konzentrations-Weg-Profile für  $^{44}\text{Ti}$ -Diffusion in grobkristallinem NiTi, Herkunft der Proben: Gruppe von Prof. Valiev, Ufa. Links: gemessen mit der Präzisionsschleifmaschine. Rechts: Schichtenteilung mittels Ionensputteranlage. Um die Profile besser miteinander vergleichen zu können, wurde die relative spezifische Aktivität ausgewählter Profile mit dem angegebenen Faktor multipliziert. . . . . 85
- 41 Links:  $^{44}\text{Ti}$ -Volumendiffusion in grobkristallinem NiTi, Herkunft der Proben: Gruppe von Prof. Lexcelent, Frankreich. Um die Profile besser miteinander vergleichen zu können, wurde die relative spezifische Aktivität ausgewählter Profile mit dem angegebenen Faktor multipliziert. Rechts: Arrhenius-Darstellungen der Volumendiffusion von  $^{44}\text{Ti}$  in den verwendeten NiTi-Legierungen verglichen mit der von Divinski et al. [DSKH09] gemessenen Arrhenius-Beziehung. . . . . 87
- 42 Links: Konzentration der Anti-Struktur-Atome und Tripel-Defekte in NiTi in Abhängigkeit von der Temperatur nach dem Modell von Neumann und Chang [NC76][Neu80]. Die für die Berechnungen benötigten Parameter sind dem Text zu entnehmen. Rechts: Vergleich der Konzentrations-Weg-Profile zur Diffusion von  $^{44}\text{Ti}$  bei 1073 K in unterschiedlicher NiTi-Legierungen. . . . . 91
- 43 Verhältnis der Diffusionskoeffizienten für die in dieser Arbeit untersuchten NiTi-Legierungen. Die orangen gestrichelten Linien zeigen die Grenzen des Sechs-Sprung-Mechanismus. Die blauen gestrichelten Linien stehen für die Grenzen des Tripel-Defekt-Mechanismus. . . . . 96

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

- 44 Oben links: Hellaufnahme der feinkristallinen NiTi Legierung. Oben rechts: Dunkelfeldaufnahme derselben Stelle. Unten links: Beugungsbild derselben Stelle. Unten rechts: Hellfeldaufnahme einer NiTi<sub>2</sub> Ausscheidung. . . . . 100
- 45 Konzentrations-Weg-Profile für <sup>63</sup>Ni-Korngrenzendiffusion in feinkristallinem NiTi. Links: Auftragung nach Harrisons B-Regime nach Glühungen bei 673 K und 573 K, die gemessenen Diffusionsprofile in feinkristallinem NiTi werden mit einem Diffusionsprofil in grobkristallinem NiTi (gk-NiTi) verglichen. Die blaue Kurve steht für den schnelleren Anteil des Profils in feinkristallinem NiTi bei 673 K. Rechts: Auftragung nach Harrisons C-Regime nach Glühungen bei 473 K und 373 K. Um die Profile besser miteinander vergleichen zu können, wurde die relative spezifische Aktivität ausgewählter Profile mit dem angegebenen Faktor multipliziert. . . . . 104
- 46 Konzentrations-Weg-Profile für <sup>44</sup>Ti-Korngrenzendiffusion in feinkristallinem NiTi. Links: Auftragung nach Harrisons B-Regime nach Glühungen bei 673 K für grob-(gk-NiTi) und feinkristallines NiTi. Rechts: Konzentrations-Weg-Profil zur Diffusion von <sup>44</sup>Ti in einer feinkristallinen NiTi-Probe nach einer Glühungen bei 473 K. Um die Profile besser miteinander vergleichen zu können, wurde die relative spezifische Aktivität ausgewählter Profile mit dem angegebenen Faktor multipliziert. 105
- 47 Arrhenius-Darstellung zur Diffusion von <sup>63</sup>Ni und <sup>44</sup>Ti in feinkristallinem NiTi. Die Daten dieser Arbeit werden mit den Literaturdaten zur Diffusion von <sup>63</sup>Ni in grobkristallinem NiTi von Nyeki et al. [NEL<sup>+</sup>05] verglichen. . . . . 106

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

- 48 Konzentrations-Weg-Profile zur  $^{63}\text{Ni}$  Korngrenzendiffusion ECAP-verformten NiTi nach verschiedenen thermischen Vorbehandlungen verglichen mit dem Diffusionsprofil einer grobkristallinen Probe (gk-NiTi). Die Diffusionsglühungen wurden alle bei 573 K (Glühzeit 7 d) durchgeführt. Die Auswertung erfolgte nach Harrisons B-Kinetik. Um die Profile besser miteinander vergleichen zu können, wurde die relative spezifische Aktivität ausgewählter Profile mit dem angegebenen Faktor multipliziert. 108
- 49 Hellfeldaufnahmen von NiTi. Links: Nach thermischer Vorbehandlung bei 573 K für 3 d und 1073 K für 10 h. Rechts: Nach thermischer Vorbehandlung bei 473 K für 3 d und 1373 K für 17 h. . . . . 109
- 50 Vergleich der Mikrostruktur von Silber nach dem ersten (links), zweiten (mitte) und dritten ECAP-Pass (rechts). Farbkodierung nach inverser Polfigur [001]. . . . . 111
- 51 DSC-Messungen an ECAP-verformten Silber (nach dem 1.Pass) mit verschiedenen Heizraten. Die Bezeichnungen der Peaks ( $P_1, P_{2,\alpha}, P_{2,\beta}$ ) werden im Text eingeführt. . . . . 114
- 52 DSC-Messungen an ECAP-verformten Silber (nach dem 2.Pass) mit verschiedenen Heizraten. Die Bezeichnungen der Peaks ( $P_1, P_{2,\alpha}, P_{2,\beta}$ ) werden im Text eingeführt. . . . . 115
- 53 DSC-Messungen an ECAP-verformten Silber (nach dem 3.Pass) mit verschiedenen Heizraten. Die Bezeichnungen der Peaks ( $P_1, P_{2,\alpha}, P_{2,\beta}$ ) werden im Text eingeführt. . . . . 116

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

- 54 EBSD-Bilder und Röntgendiffraktogramme von verformten Silber (1 Pass). Oben links: typische Mikrostruktur einer unbehandelten Ag-Proben nach dem ersten ECAP-Pass. Oben rechts: Mikrostruktur nach dem Heizen im DSC bis 543 K. Man erkennt deutliche Anzeichen der Rekristallisation (Farbkodierung nach inverser Polfigur [001]). Unten links und unten rechts sind die zugehörigen Röntgendiffraktogramme gezeigt. 117
- 55 Kissingerdarstellungen des Rekristallisationsprozesses von ECAP-verformten Ag. . . . . 118
- 56 EBSD-Bilder von verformten Ag (3 Pass). Links: dynamisch rekristallisierte Bereiche sind deutlich zu erkennen. Rechts: Rekristallisationszwillinge sind durch schwarze Linien gekennzeichnet. Farbkodierung nach inverser Polfigur [001]. . . . . 120
- 57 Kissingerdarstellungen der Peaks ( $P_{2,\alpha}$ ,  $P_{2,\beta}$ ) von ECAP-verformten Ag. . . . . 121
- 58 Links: DSC-Messungen einer verformten Ag-Probe (1 Pass). Die Heizrate betrug 20 K/min. Die Probe wurde beim ersten Durchlauf von 303 auf 533 K aufgeheizt, um dem Peak  $P_1$  einen kinetischen Prozess zuordnen zu können. Beim zweiten Durchlauf sollte das zweite Signal betrachtet werden (zwischen 303 und 723 K mit einer Heizrate von 20 K/min). Rechts: EBSD-Aufnahme der Mikrostruktur nach dem zweiten Heizvorgang im DSC, Farbkodierung nach inverser Polfigur [001]. . 125

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

- 59 Gemessene Konzentrations-Weg Profile zur Korngrenzenselbstdiffusion in grobkristallinem Silber. Links: Auftragung nach Harrisons B-Regime für die Messungen bei 573 und 673 K. Rechts: Auftragung nach Harrisons C-Regime für die Messung bei 423 K. Um die Profile besser miteinander vergleichen zu können, wurde die relative spezifische Aktivität ausgewählter Profile mit dem angegebenen Faktor multipliziert. . . . . 130
- 60 Darstellung der gemessenen Diffusionskoeffizienten in grobkristallinem Silber verglichen mit Arrhenius-Beziehungen von Sommer und Herzig [SH92] , Robinson und Peterson [RP72], Gas und Bernardini [GB78] und Kayodorov et al. [KKTT68]. . 131
- 61 Links: Gemessene Konzentrations-Weg Profile zur Korngrenzenselbstdiffusion in ECAP verformten Silber (nach dem ersten Pass). Um die Profile besser miteinander vergleichen zu können, wurde die relative spezifische Aktivität ausgewählter Profile mit dem angegebenen Faktor multipliziert. Rechts: Arrhenius-Beziehung in ECAP-deformierten Silber (1. Pass) verglichen mit der von Sommer und Herzig [SH92] gemessenen Arrhenius-Beziehung für die Korngrenzendiffusion in grobkristallinem Silber. . . . . 133
- 62 EBSD-Aufnahmen von stark plastisch verformtem Silber nach dem ersten ECAP-Pass. Oben links: Mikrostruktur nach der Deformation. Oben rechts: dieselbe Probenstelle nach thermischer Vorbehandlung bei 320 K für 3 Tage. Unten links: dieselbe Probenstelle nach zusätzlicher thermischer Vorbehandlung bei 348 K für einen Tag. Unten rechts: dieselbe Probenstelle nach zusätzlicher thermischer Vorbehandlung für 17 Stunden bei 473 K. Farbkodierung nach inverser Polfigur [001]. . . . . 136

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

- 63 EBSD-Aufnahmen von stark plastisch verformtem Silber nach dem zweiten ECAP-Pass. Oben links: Mikrostruktur nach der Deformation. Oben rechts: dieselbe Probenstelle nach thermischer Vorbehandlung bei 320 K für 3 Tage. Unten links: dieselbe Probenstelle nach zusätzlicher thermischer Vorbehandlung bei 348 K für einen Tag. Unten rechts: eine andere Probenstelle nach zusätzlicher thermischer Vorbehandlung für 17 Stunden bei 473 K. Farbkodierung nach inverser Polfigur [001]. . . . . 137
- 64 EBSD-Aufnahmen von stark plastisch verformtem Silber nach dem dritten ECAP-Pass. Oben links: Mikrostruktur nach der Deformation. Oben rechts: dieselbe Probenstelle nach thermischer Vorbehandlung bei 320 K für 3 Tage. Unten links: dieselbe Probenstelle nach zusätzlicher thermischer Vorbehandlung bei 348 K für einen Tag. Unten rechts: eine andere Probenstelle nach zusätzlicher thermischer Vorbehandlung für 17 Stunden bei 473 K. Farbkodierung nach inverser Polfigur [001]. . . . . 138
- 65 EBSD-Aufnahmen von stark plastisch verformtem Silber nach dem ersten und zweiten ECAP-Pass, Oben links: Mikrostruktur nach dem ersten Pass. Oben rechts: dieselbe Probenstelle nach thermischer Vorbehandlung bei 373 K für 3 Tage. Unten links: Ausgangszustand nach dem zweiten ECAP-Pass. Unten rechts: dieselbe Probenstelle nach thermischer Vorbehandlung bei 373 K für 3 Tage. Farbkodierung nach inverser Polfigur [001]. 139
- 66 EBSD-Aufnahmen von stark plastisch verformtem Silber nach dem dritten ECAP-Pass. Links: Ausgangszustand nach der Deformation. Rechts: dieselbe Probenstelle nach thermischer Vorbehandlung bei 373 K für 3 Tage. Farbkodierung nach inverser Polfigur [001]. . . . . 140

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

- 67 Gemessene Konzentrations-Weg Profile zur Korngrenzenselbstdiffusion in feinkristallinem Silber. Links: Konzentrations-Weg-Profile nach dem zweiten ECAP-Pass. Rechts: Konzentrations-Weg-Profile nach dem dritten Pass. Um die Profile besser miteinander vergleichen zu können, wurde die relative spezifische Aktivität ausgewählter Profile mit dem angegebenen Faktor multipliziert. . . . . 142
- 68 Vergleich der Diffusionskoeffizienten in ECAP-verformten Ag nach dem ersten, zweiten und dritten Pass mit der Arrhenius-Beziehung von Sommer und Herzig [SH92]. . . . . 144
- 69 Korngrenzenselbstdiffusion in mittels ECAP prozessiertem Ag (ein Pass). Links: Konzentrations-Weg Profil bei 373 K, die blaue Gerade beschreibt die Diffusion entlang relaxierter Großwinkelkorngrenzen und die rote Gerade beschreibt die Diffusion entlang eines möglichen schnellen Diffusionspfades. Rechts: Konzentrations-Weg Profil bei 320 K, die rote Gerade beschreibt die Diffusion entlang des schnellen Kurzschlusspfades und die schwarze Gerade die Diffusion entlang eines möglichen ultraschnellen Diffusionspfades. . . . . 153
- 70 Konzentrations-Weg Profile von ECAP verformten Ag nach dem ersten Pass. Die Proben wurden bei 293 K für unterschiedliche Zeiten (2 h und 14 d) gegläht. . . . . 154
- 71 Vergleich der experimentellen Daten mit Literaturwerten zur Oberflächendiffusion von Geguzin [Lan90], Nickelson und Parker (entnommen aus [Bla63]), Winegard und Chalmers (entnommen aus [Bla63]) und theoretischen Ergebnissen von Lui et al. [LCAV91]. . . . . 157

72	Mikrostruktur von ECAP-Ag (nach dem ersten Pass) nach einer thermischen Vorbehandlung bei 873 K für 17 h. Links: Farbkodierung nach inverser Polfigur [001]. Rechts: Unified Grain Map. Die Rekristallisationszwillinge (Bestimmung erfolgte mit der OIM-Software) wurden als Grenzflächen ignoriert um eine korrekte Darstellung der Körner zu erhalten. Unten links: Korngrenzenwinkelverteilung des dargestellten Ausschnitts der Mikrostruktur im Vergleich mit der zufälligen Korngrenzenwinkelverteilung nach MacKenzie [Mac58]. . . . .	160
73	Vergleich der experimentellen Daten mit der Diffusion entlang spezieller $\Sigma$ 5 Korngrenzen [Som92][SHTG95]. . . . .	161
74	Schematische Darstellung der Korngrenzenversetzungen. Rechts: Korngrenzenversetzungen in einer Struktur aus kubischen Körnern. Links: Vergrößerung der Korngrenze. Die Korngrenzenversetzungen werden zur Abschätzung des freien Volumens durch einen Zylinder mit dem Burgersvektor $b_{KG} = b/2$ dargestellt. Die Korngrenze entspricht einem Quader mit dem Volumen $d \cdot d \cdot \delta$ . . . . .	172
75	EBSD-Bilder von verformtem Silber nach einem ECAP Pass. Oben links: unbehandelte Probe. Oben rechts: dieselbe Probenstelle nach Anlassen bei 373 K für 3 Tage. Unten links: dieselbe Probenstelle nach einer zusätzlichen Glühung bei 473 K für 17 h. Farbkodierung nach inverser Polfigur [001]. . . . .	175

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

- 76 Diffusionsprofile in stark verformtem Silber (1Pass) nach unterschiedlichen Anlasstemperaturen. Das Diffusionsexperiment wurde jeweils bei 293 K durchgeführt. Die Glühzeit betrug 14 d. Erläuterungen zu den thermischen Vorbehandlungen sind dem Text zu entnehmen. Um die Profile besser miteinander vergleichen zu können, wurde die relative spezifische Aktivität ausgewählter Profile mit dem angegebenen Faktor multipliziert. 176
- 77 Diffusionsprofile von Silber nach dem ersten Pass in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung. . . . . 180
- 78 EBSD-Bilder einer deformierten Silberprobe nach dem ersten Pass. Links: nach Auslagerung bei 473 K für 17 Stunden. Die Probe wurde bereits bei 320 K für 3 Tage und bei 348 K für einen Tag ausgelagert. Rechts: nach weiterem Anlassen bei 473 K für 8 Tage. Gezeigt wird dieselbe Probenstelle nach den jeweiligen Glühungen. Farbkodierung nach inverser Polfigur [001]. . . . . 181
- 79 Konzentrations-Weg-Profile von ECAP-verformtem Silber nach dem zweiten (links) und dritten ECAP-Pass (rechts). Die Proben wurden bei den angegebenen Temperaturen ausgelagert und anschließend erfolgte eine Diffusionsglühung bei 293 K für 14 d. . . . . 183
- 80 Mikrostruktur von  $\alpha$ -Ti nach Verformung mittels ECAP (Route  $B_C$  4). Links: Hellfeldaufnahme mit dem Transmissionselektronenmikroskop. Rechts: Dunkelfeldaufnahme an derselben Stelle. . . . . 185
- 81 Mikrostruktur von  $\alpha$ -Ti nach Verformung mittels ECAP-C (Route  $B_C$  8). Links: Hellfeldaufnahme mit dem Transmissionselektronenmikroskop. Rechts: Dunkelfeldaufnahme an derselben Stelle. . . . . 186

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

- 82 Phasendiagramm von Titan in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (entnommen aus [DRT03], Daten aus [SVC82]). . . 187
- 83 Röntgendiffraktorgramme der grobkristallinen  $\alpha$ -Ti Proben. Links: grobkristallines  $\alpha$ -Ti im Ausgangszustand. Rechts: grobkristallines  $\alpha$ -Ti nach einer Erholungsglühung bei 1123 K für 72 h. . . . . 189
- 84 Röntgendiffraktorgramme der verformten  $\alpha$ -Ti Proben. Links:  $\alpha$ -Ti nach ECAP  $B_{C4}$ . Rechts:  $\alpha$ -Ti nach ECAP-Conform. . . 189
- 85 Vickers-Härte der verschiedenen Titanproben (Ausgangsmaterial für ECAP,  $\alpha$ -Ti nach ECAP  $B_{C4}$ ,  $\alpha$ -Ti nach ECAP-C) in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung. Jede Probe wurde 17 h bei der entsprechenden Temperatur gegläht. Die Werte beschreiben die Korngröße des ECAP-Ti berechnet nach der Beziehung von Hu und Cline (entnommen aus [Arm70]). . . . . 191
- 86 Volumendiffusion von  $^{44}\text{Ti}$  [KCFM97][HWV91][LD63][Dym80] und Au in  $\alpha$ -Ti [dSFB<sup>+</sup>94]. . . . . 198
- 87 Korngrenzselbstdiffusion in ECAP-verformten Ti ( $B_{C4}$ ). Links: Konzentrations-Weg Profile nach Glühungen bei 573 K, 593 K und 613 K. Die relative spezifische Aktivität des Profils bei 573 K wurde mit 0,01 multipliziert. Rechts: Glühung bei 473 K. . . 199
- 88 Korngrenzendiffusion von  $^{110m}\text{Ag}$  in ECAP-verformten Ti ( $B_{C4}$ ). Links: Konzentrations-Weg Profile nach Glühungen bei 573 K, 523 K und 473 K. Rechts: Vergleich der bei 573 K gemessenen Diffusionsprofile in ECAP Ti ( $B_{C4}$ ) verformten und grobkristallinen  $\alpha$ -Ti. Zusätzlich ist das in ECAP-Ti gemessene Nullprofil (keine Diffusionsglühung) gezeigt. Die relative spezifische Aktivität ausgewählter Profile wurde mit dem angegebenen Faktor multipliziert. . . . . 200

- 89 Links: Korngrenzendiffusion von  $^{110m}\text{Ag}$  in grobkristallinem  $\alpha$ -Ti. Rechts: Arrhenius-Beziehung für die Diffusion von  $^{44}\text{Ti}$  und  $^{110m}\text{Ag}$  in ECAP-verformten  $\alpha$ -Ti. Zum Vergleich sind die Arrhenius-Beziehungen von Herzig et al. [HWV91] (159 kJ/mol) und Köppers et al. [KCFM97] (186 kJ/mol) gezeigt. 201
- 90 Links: Typische Diffusionsprofile von  $^{57}\text{Co}$  in grobkristallinem und ultrafeinkristallinem  $\alpha$ -Ti in Harrisons B-Regime. In der oberen rechten Ecke ist noch einmal das Profil für die ECAP-Ti Probe bei 423 K vergrößert zu sehen. Rechts: Typische Diffusionsprofile von  $^{57}\text{Co}$  in grobkristallinem und ultrafeinkristallinem  $\alpha$ -Ti in Harrisons C-Regime. In der oberen rechten Ecke ist noch einmal die Profil für die ECAP-Ti Proben bei 293 K und 320 K vergrößert zu sehen. Die relative spezifische Aktivität ausgewählter Profile wurde mit dem angegebenen Faktor multipliziert. 'Reprinted with permission from: 'Diffusion of Ag and Co in ultrafine-grained alpha-Ti deformed by equal channel angular pressing J. Fiebig, S. Divinski, H. Rösner, Y. Estrin, and G. Wilde, Journal of Applied Physics, Vol. 110, Issue: 8, 083514 Copyright 2011, AIP Publishing LLC. 204
- 91 Links: Vergleich zwischen den Dreierprodukten und den direkt ermittelten Diffusionskoeffizienten für  $^{57}\text{Co}$  in  $\alpha$ -Ti. Rechts: Gemessene Arrhenius-Beziehungen in grobkristallinem und ultrafeinkristallinem  $\alpha$ -Ti. Die gepunktete Linie zeigt die von Herzig et al. [HWV91] ermittelte Arrhenius-Beziehung. 'Reprinted with permission from: 'Diffusion of Ag and Co in ultrafine-grained alpha-Ti deformed by equal channel angular pressing' J. Fiebig, S. Divinski, H. Rösner, Y. Estrin, and G. Wilde, Journal of Applied Physics, Vol. 110, Issue: 8, 083514 Copyright 2011, AIP Publishing LLC. . . . . 206

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

- 92 Links: Vergleich der mittels  $^{110m}\text{Ag}$  gemessenen Konzentrations-  
Weg-Profile in ECAP verformten  $\alpha\text{-Ti}$  ( $B_C$  4 mit dem Null-  
profil). Rechts: Nullprofil für ECAP verformtes  $\alpha\text{-Ti}$  ( $B_C$  4).  
Zum Nachweis der perkolierten Porösität wurde  $^{110m}\text{Ag}$  ver-  
wendet. Die relative spezifische Aktivität ausgewählter Profile  
wurde mit dem angegebenen Faktor multipliziert. . . . . 208
- 93 Konzentrations-Weg-Profile in  $\alpha\text{-Ti}$  verformt mit dem ECAP-  
C Verfahren (Route  $B_C$ , 8 Pässe bei 673 K). Oben links: bei  
573 K. Oben rechts: bei 598 K. Unten links: bei 623 K. Unten  
rechts: bei 648 K. Alle Profile sind nach Harrisons C-Regime  
ausgewertet (Volumendiffusion nach Köppers et al. [Kö96]). . . 210
- 94 Vergleich der Diffusionskoeffizienten in  $\alpha\text{-Ti}$  verformt mit ECAP  
(Route  $B_C$ , 4 Pässe bei 573 K) und ECAP-C (Route  $B_C$ , 8  
Pässe bei 673 K). Gezeigt sind auch die zu tiefen Tempera-  
turen approximierten Arrhenius-Darstellungen in grobkrital-  
linem  $\alpha\text{-Ti}$  von Herzig et al. [HWV91] und Köppers et al.  
[KCFM97]. . . . . 211
- 95 Konzentrations-Weg-Profile zur Diffusion von  $^{44}\text{Ti}$  in ECAP-  
verformten  $\alpha\text{-Ti}$  ( $B_C4$ ) bei 573 K in Abhängigkeit von der Zeit.  
Die relative spezifische Aktivität ausgewählter Profile wurde  
mit dem angegebenen Faktor multipliziert. . . . . 221
- 96 Anreicherung eines Fremdelements in der Korngrenze eines  
Matrixelements in Abhängigkeit von der Löslichkeit des Frem-  
delements, nach Seah und Hondros (entnommen aus [Cah96]). 222

97	Darstellung der Diffusionserhöhung in stark plastisch verformten Materialien in Abhängigkeit von der homologen Temperatur. Die getsrichelte Gerade zeigt das Abknicken der Arrhenius-Beziehung in ECAP-verformten Ni [DRR <sup>+</sup> 11]. Der Diffusionskoeffizienten in den ECAP verformten Proben wurden für Ag durch die Korngrenzendiffusionskoeffizienten nach Sommer und Herzig [SH92] und für $\alpha$ durch die Korngrenzendiffusionskoeffizienten nach Köppers [KCFM97] geteilt und mit der reduzierten Stapelfehlerenergie normiert. Die Diffusionskoeffizient für Ni stammen aus [DRR <sup>+</sup> 11] und die Daten zu Cu stammen aus der Dissertation Jens Ribbe [Rib]. Anschließend wurden die Verhältnisse der Diffusionskoeffizienten mit durch reduzierte Stapelenergie dividiert. Die Stapelfehlerenergien sind in [HH] zu finden. Die Stapelfehlerenergie für $\alpha$ -Ti stammt aus [GMSS06]. . . . .	236
98	Mögliche Wechselwirkungen zwischen Korngrenze und Gitterdefekten und Gitterdefekten untereinander. $\Gamma$ steht für die Rate des jeweiligen Prozesses. $\rho$ beschreibt die Versetzungsdichte und $c$ die Leerstellenkonzentration sowohl im Volumen als auch innerhalb der Korngrenze. . . . .	239
99	Diffusionsprofile bei 373 K und 473 K . . . . .	246
100	Diffusionsprofile bei 473 K in grobkristallinem und ECAP-verformten $\alpha$ -Ti . . . . .	248
101	Diffusions-Profil ECAP-verformten $\alpha$ -Ti bei 448 K . . . . .	249
102	Diffusionsprofile bei 373 K und 473 K . . . . .	249

## Tabellenverzeichnis

1	Experimentelle Parameter der $^{63}\text{Ni}$ Volumendiffusion in den grobkristallinen NiTi-Legierungen. . . . .	84
2	Experimentelle Parameter der $^{44}\text{Ti}$ Volumendiffusion in den grobkristallinen NiTi-Legierungen. . . . .	86
3	Vergleich verschiedener B2-Legierungen: Zusammensetzung, Aktivierungsenthalpie, Schmelzpunkt, Verhältnis aus Aktivierungsenthalpie und Schmelzpunkt und der dominierende Diffusionsmechanismus. Die Abkürzungen stehen für: AS = Anti-Side-Bridge-Mechanismus, TD = Tripel-Defekts-Mechanismus, Se-Sp: Sechs-Sprung-Mechanismus, d. Arb.: diese Arbeit.* Gupta vermutete in seiner Veröffentlichung, dass in AuZn bei der stöchiometrischen Zusammensetzung der Sechs-Sprung-Mechanismus austritt. ** Die Aktivierungsenthalpie ist ein Mittelwert aus drei Aktivierungsenthalpien für verschiedenen NiAl-Einkristalle (3,01 eV = 290,2 kJ/mol, 2,99 eV = 288,2 kJ/mol, 2,97 eV = 286,3 kJ/mol [FDSH01]). . . . .	93
4	Vergleich theoretisch berechneter und experimentelle gefundener Röntgenreflexe. Die B2-Struktur ist kubisch mit einer Gitterkonstanten von 0,3015 nm [OR05]. . . . .	101
5	Experimentelle Parameter und Diffusionskoeffizienten zur Diffusion von $^{63}\text{Ni}$ in feinkristallinem NiTi. Zur Bestimmung der Volumendiffusionskoeffizienten wurden die in dieser Arbeit gemessene Arrhenius-Beziehung für die Diffusion von $^{63}\text{Ni}$ in der von Prof. Valiev zur Verfügung gestellten NiTi-Legierung verwendet. . . . .	102

## TABELLENVERZEICHNIS

---

6	Experimentelle Parameter und Diffusionskoeffizienten zur Diffusion von $^{44}\text{Ti}$ in feinkristallinem NiTi. Zur Bestimmung der Volumendiffusionskoeffizienten wurden die in dieser Arbeit gemessene Arrhenius-Beziehung für die Diffusion von $^{44}\text{Ti}$ in der von Prof. Valiev zur Verfügung gestellten NiTi-Legierung verwendet. . . . .	103
7	Peaktemperatur ( $T_{P_1}$ ) und freigesetzte Wärmemenge des ersten Signals der stark deformierten Silberproben (ein ECAP-Durchlauf) in Abhängigkeit von der Heizrate. . . . .	113
8	Peaktemperatur ( $T_{P_1}$ ) und freigesetzte Wärmemenge des ersten Signals der stark deformierten Silberproben (2 ECAP-Durchläufe) in Abhängigkeit von der Heizrate. . . . .	114
9	Peaktemperatur ( $T_{P_1}$ ) und freigesetzte Wärmemenge des ersten Signals der stark deformierten Silberproben (3 ECAP-Durchläufe) in Abhängigkeit von der Heizrate. . . . .	115
10	Peaktemperaturen ( $T_{P_{2,\alpha}}$ und $T_{P_{2,\beta}}$ ) und freigesetzte Wärmemenge der stark deformierten Silberproben nach einem ECAP-Durchlauf in Abhängigkeit von der Heizrate. . . . .	122
11	Peaktemperaturen ( $T_{P_{2,\alpha}}$ und $T_{P_{2,\beta}}$ ) und Wärmemenge der stark deformierten Silberproben nach 2 ECAP-Durchläufen in Abhängigkeit von der Heizrate. . . . .	123
12	Peaktemperaturen ( $T_{P_{2,\alpha}}$ und $T_{P_{2,\beta}}$ ) und freigesetzte Wärmemenge der stark deformierten Silberproben nach 3 ECAP-Durchläufen in Abhängigkeit von der Heizrate. . . . .	123
13	Experimentelle Parameter und Diffusionskoeffizienten der grobkristallinen Silberproben. . . . .	130

## TABELLENVERZEICHNIS

---

- 14 Diffusionskoeffizienten der stark deformierten Silberproben nach einem ECAP-Durchlauf in Abhängigkeit von der Temperatur. Für die Berechnung der Volumendiffusionskoeffizienten wurde die Arrhenius-Beziehung von Lam et al. [LRMN73] verwendet. Die Bezeichnungen der Kurzschlusspfade sind dem Text zu entnehmen. . . . . 134
- 15 Diffusionskoeffizienten und Glühzeiten der stark deformierten Silberproben nach zwei ECAP-Pässen. Die Volumendiffusionskoeffizienten und  $\alpha$  wurden nach der Arrhenius-Beziehung von Lam et al. [LRMN73] bestimmt. . . . . 143
- 16 Diffusionskoeffizienten der stark deformierten Silberproben nach drei ECAP-Pässen in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Volumendiffusionskoeffizienten und  $\alpha$  wurden nach der Arrhenius-Beziehung von Lam et al. [LRMN73] bestimmt. . . . . 143
- 17 Diffusionsstadien nach dem Modell von Klinger [KE99] und Divinski [DGRH04]. Der effektive Ausdiffusionskoeffizient ( $D_{V,eff}$ ) ist die Überlagerung der Volumen- und Versetzungsdiffusion. . 145
- 18 Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten nach dem Modell von Klinger und Rabkin [KE99]. Der Volumendiffusionskoeffizient wurde mit der Arrhenius-Beziehung von Lam et al. [LRMN73] bestimmt. Der Versetzungsdiffusionskoeffizient wurde mit der nach Sommer und Herzig neu berechneten Arrhenius-Beziehung berechnet [SH92]. . . . . 147
- 19 Präexponentialfaktoren und Aktivierungsenthalpien für die Oberflächendiffusion auf verschiedenen Silberoberflächen nach Lui et al. [LCAV91]. Die Oberflächendiffusionskoeffizienten wurden mit zwei verschiedenen Potentialen berechnet. . . . . 156

## TABELLENVERZEICHNIS

---

20	Mittlere Volumen - und Korngrenzendiffusionslängen in Silber in Abhängigkeit von der Glühzeit und Glühtemperatur (nach dem ersten Pass). Die Volumendiffusion wurde nach Lam et al. [LRMN73] und die Korngrenzendiffusion nach Sommer und Herzig berechnet [SH92]. . . . .	163
21	Bestimmung der Korngrenzenergie ( $\gamma_{\text{KG}}$ ), Korngrenzenergie der schnellen Diffusionswege ( $\gamma_{\text{NG}}$ ) und Exzessenergie ( $\Delta\gamma$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur für stark verformtes Silber nach dem ersten ECAP Pass (Volumendiffusion nach Lam et al. [LRMN73], Korngrenzendiffusion nach Sommer und Herzig [SH92]). . . . .	167
22	Berechnung der Versetzungsdichte im Volumen ( $\rho$ ), in der Korngrenze $\rho_{\text{KG}}$ und Berechnung des Versetzungsabstandes ( $d_{\text{Ver,KG}}$ in Korngrenzen von stark plastisch verformtem Silber (1 Pass) nach dem Modell von Nazarov [NRV96] in Abhängigkeit von der Temperatur. $\rho_{\text{V,e}}$ ist die Versetzungsdichte nach $\rho_{\text{V,e}} = 3\rho_{\text{KG}}^2$ . . . . .	170
23	Bestimmung des Exzessvolumens $\Delta v_{\text{KG}}$ in Abhängigkeit von der Temperatur für stark verformtes Silber unter Verwendung des Modells von Perevezentsev [Per02]. Die Korngrenzendiffusionskoeffizienten wurden mit der Arrhenius-Beziehung von Sommer und Herzig bestimmt [SH92]. . . . .	173
24	Berechnung des freien Volumen nach dem Modell von Nazarov et al. [NRV96] für ECAP-verformtes Silber. $\xi_e$ wurde durch $\rho_{\text{V,e}}$ berechnet. . . . .	174

## TABELLENVERZEICHNIS

---

25	Relaxationszeit in Abhängigkeit von der Temperatur für stark verformtes Silber nach dem 1 ECAP-Pass unter Verwendung der Modells von Nazarov [Naz00] Varin und Kurzdlowski [VK83], Sangal und Tangri [ST89] und Lojkowski [VRH79][WS86]. Die Formeln für die verschiedenen Relaxationszeiten lassen sich dem Theorieteil entnehmen. . . . .	177
26	Verunreinigungsgehalt der Elemente N, O, C und Fe in den grobkristallinen Proben und ECAP-Ti ( $B_C4$ ). Die Vickers-Härte wurde mit der Formel von Brown, Folkmann und Schussler bestimmt (entnommen aus [Con81], Original [BFS56]). . .	193
27	Verunreinigungsgehalt der Elemente N, O,C und Fe im ECAP-C Ti ( $B_C8$ ).Die Vickers-Härte wurde mit der Formel von Brown, Folkmann und Schussler bestimmt (entnommen aus [Con81], Original [BFS56]). . . . .	193
28	Darstellung der Vickers-Härte und der Fließgrenze des plastisch verformten $\alpha$ -Ti in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung. . . . .	194
29	Selbstdiffusion in $\alpha$ -Ti verschiedener Reinheiten. . . . .	195
30	Korngrenzenselbstdiffusionskoeffizienten in feinkristallinem $\alpha$ -Ti und zugehörige Volumediffusionskoeffizienten nach [KCFM97] und [HWV91]. Die zugehörigen Paramter $\alpha_{KoeP}$ und $\alpha_{Her}$ wurden mit den zugehörigen Volumendiffusionskoeffizienten berechnet. . . . .	202
31	Korngrenzendiffusionskoeffizienten von $^{110m}Ag$ in feinkristallinem $\alpha$ -Ti und zugehörige Volumendiffusionskoeffizienten von Au nach Perez [dSFB <sup>+</sup> 94]. Der Parameter $\alpha$ wurden unter Verwendung der Arrhenius-Beziehung für Au in $\alpha$ -Ti berechnet.	202

## TABELLENVERZEICHNIS

---

- 32 Die experimentellen Parameter (Temperatur  $T$  and Zeit  $t$ ) der Diffusionsglühungen und die ermittelten Diffusionskoeffizienten für die Co-Fremddiffusion in  $\alpha$ -Ti,  $D_{KG}$  and  $P$ . Die Werte für grobkristallines Titan bzw. ultrafeinkristallines Ti sind mit GK bzw. UFG gekennzeichnet. 'Reprinted with permission from: 'Diffusion of Ag and Co in ultrafine-grained alpha-Ti deformed by equal channel angular pressing' J. Fiebig, S. Divinski, H. Rösner, Y. Estrin, and G. Wilde, Journal of Applied Physics, Vol. 110, Issue: 8, 083514 Copyright 2011, AIP Publishing LLC. . . . . 207
- 33 Korngrenzselbstdiffusionskoeffizienten in  $\alpha$ -Ti nach ECAP-Conform. Die zugehörigen Volumediffusionskoeffizienten wurden nach [KCFM97] berechnet. . . . . 212
- 34 Mittlere Volumen- und Korngrenzendiffusionslängen in  $\alpha$ -Ti. Sowohl die Volumen- als auch die Korngrenzendiffusionskoeffizienten wurden nach Köppers [KCFM97] bestimmt. . . . . 213
- 35 Bestimmung der Korngrenzenenergie  $\gamma_{KG}$ , Nichtgleichgewichtskorngrenzenenergie  $\gamma_{NG}$  und Exzessenergie  $\Delta\gamma$  in Abhängigkeit von der Temperatur für stark verformtes Titan. Die Korngrenzendiffusionskoeffizienten ( $D_{KG}$  wurden mit der Arrhenius-Beziehung von Köppers et al. berechnet [KCFM97]. . . . . 216
- 36 Berechnung der Versetzungsdichte im Volumen  $\rho$ , in der Korngrenze  $\rho_{KG}$  und Berechnung des Versetzungsabstandes in Korngrenzen von stark plastisch verformtem  $\alpha$ -Ti nach dem Modell von Nazarov et al. [NRV96] in Abhängigkeit von der Temperatur.  $\rho_{V,e}$  ist die Versetzungsdichte nach  $\rho_{V,e} = 3\rho_{KG}^2$ . . . . . 217

## TABELLENVERZEICHNIS

---

- 37 Bestimmung des Excessvolumens in Abhängigkeit von der Temperatur für stark verformtes Titan unter Verwendung des Modells von Perevezentsev [Per02]. Die Korngrenzendiffusionskoeffizienten wurden nach Köppers et al. [KCFM97] berechnet. . . . . 219
- 38 Berechnung der Probenausdehnung in ECAP deformierten  $\alpha$ -Ti nach dem Modell von Nazarov et al. [NRV96].  $\xi_e$  wurde durch  $\rho_{V,e}$  berechnet. . . . . 219
- 39 Relaxationszeit in Abhängigkeit von der Temperatur für stark verformtes Titan nach 4 ECAP-Pässen unter Verwendung der Modelle von Nazarov [Naz00], Varin und Kurzdowski [VK83], Sangal und Tangri [ST89] und Lojkowski [VRH79][WS86]. . . . . 220
- 40 Vergleich der Aktivierungsenthalpien für Volumen-, Korngrenzen- und Nichtgleichgewichtskorngrenzendiffusion in den kfz-Materialien Ag, Cu, und Ni mit  $\alpha$ -Ti (hdp). Die Aktivierungsenthalpien für die Volumendiffusion ( $H_V$ ) wurden den folgenden Veröffentlichungen entnommen: Ag (169,8 kJ/mol [LRMN73]), Ni in Cu (225 kJ/mol) [BC73], Ni (278 kJ/mol) [MMLS76] und  $\alpha$ -Ti (303 kJ/mol [KCFM97]). Die Aktivierungsenthalpien für die Korngrenzendiffusion ( $H_{KG}$ ) stammen aus den Arbeiten von: Ag (68 kJ/mol, [?]), Ni in Cu (90,4 kJ/mol)[DRSH07], Ni (128 kJ/mol) [?] und  $\alpha$ -Ti (186 kJ/mol [KCFM97]). Die Aktivierungsenthalpien für die Diffusion in den ECAP verformten Materialien ( $H_{UFG}$ ) stammen aus den Arbeiten von: Ag (40 kJ/mol, diese Arbeit), Ni in Cu (51 kJ/mol) [Rib], Ni (67 kJ/mol) [DRR+11] und  $\alpha$ -Ti (128 kJ/mol, diese Arbeit). . . . . 235
- 41 Reinheit des gronkristallinen  $\alpha$ -Ti. Diese Proben wurden als Ausgangsmaterial für die ECAP-Proben verwendet. . . . . 247

## Literatur

- [ADER07] Y. Amouyal, S.V. Divinski, Y. Estrin, and E. Rabkin. Short-circuit diffusion in an ultrafine-grained copper–zirconium alloy produced by equal channel angular pressing. *Acta Mater.*, 55(17):5968–5979, 2007.
- [ADKR08] Y. Amouyal, S.V. Divinski, L. Klinger, and E. Rabkin. Grain boundary diffusion and recrystallization in ultrafine grain copper produced by equal channel angular pressing. *Acta Mater.*, 56:5500–5513, 2008.
- [AKI89] M. Arita, M. Koiwa, and S. Ishioka. Diffusion mechanisms in ordered alloys - a detailed analysis of six-jump vacancy cycle in the B2 type lattice. *Acta Metall.*, 37(5):1363–1374, 1989.
- [AMCS00] H. Araki, N. Matake, P. Chalermkarnnon, and Y. Shirai. Pre-martensitic phenomenon in NiTi studied by positron lifetime spectroscopy. *Material Science Forum*, 327-328:437–440, 2000.
- [Amo07] Y. Amouyal. *Thermodynamics and kinetics of grain boundaries in ultra fine grained copper produced by severe plastic deformation*. PhD thesis, Israel Institute of Technology, Haifa, 2007.
- [AR07] Y. Amouyal and E. Rabkin. A scanning force microscopy of grain boundary energy in copper subjected to equal channel angular pressing. *Acta Materialia*, 55(20):6681–6689, 2007.
- [Arm70] R.W. Armstrong. The influence of polycrystal grain size on several mechanical properties of materials. *Metallurgical Transactions*, 1:1169–1176, 1970.

## LITERATUR

---

- [Ash71] M.F. Ashby. Boundary defects and atomistic aspects of boundary sliding and diffusional creep. *Surface Science*, 31(1):498–542, 1971.
- [ASW78] M.F. Ashby, F. Spaepen, and S. Williams. The structure of grain boundaries described as a packing of polyhedra. *Acta Metallurgica*, 26:1647–1663, 1978.
- [AT81] A. Atkinson and R. I. Taylor. The diffusion of  $^{63}\text{Ni}$  along grain boundaries of Nickel-Oxide. *Phil. Mag. A*, 43(4):979–998, 1981.
- [AWZ<sup>+</sup>10] X.H. An, S.D. Wu, Z.F. Zhang, R. B. Figueiredo, N. Gao, and T.G. Langdon. Evolution of microstructural homogeneity in copper processed by high-pressure torsion. *Scr. Mater.*, 63(5):560–563, 2010.
- [Bal78] R.W. Balluffi. Vacancy defect mobilities and binding energies obtained from annealing studies. *J. Nuclear Science*, 69-70:240–263, 1978.
- [BBG<sup>+</sup>05] B. Baretzky, M.D. Baro, G.P. Grabovetskaya, J. Gubicza, M.B. Ivanov, Yu.R. Kolobov, T.G. Langdon, J. Lendvai, A.G. Lipnitskii, A.A. Mazilkin, A.A. Nazarov, J. Nogues, , I.A. Ovidko, S.G. Protasova, G.I. Raab, A. Revesz, N.V. Skiba, J. Sort, M.J. Starink, B.B. Straumal, S. Surinach, T. Ungar, and A.P. Zhi-lyayev. Fundamentals of interface phenomena in advanced bulk nanoscale materials. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 9(4):45–108, 2005.
- [BC73] J. Bernardini and J. Cabane. Influence des dislocations sur la cinétique de diffusion du fer, du cobalt et du ruthenium dans le cuivre et l'argent monocristallins. *Acta Metallurgica*, 21:1561–1569, 1973.

## LITERATUR

---

- [BFS56] C.M. Brown, R.L. Folkman, and M. Schussler. Preliminary report on the properties of sodium reduced titanium. *AIME Regional Reactive Metals Conf. Buffalo, New York*, 1956.
- [BGRP00] J.R. Bowen, A. Gholinia, S.M. Roberts, and P.B. Prangnell. Analysis of the billet deformation behaviour in equal channel angular extrusion. *Materials Science and Engineering, A* 287:87 – 99, 2000.
- [BGS64] V.T. Borisov, V.M. Golikov, and G.V. Scherbedinskiy. Relation between diffusion coefficients and grain boundary energy. *Fiz. metal. metalloved.*, 17(6):881 – 885, 1964.
- [BHT73] M.B. Bever, D.L. Holt, and A.L. Titchener. Stored energy of cold work. *Progress in materials science*, 17:5–177, 1973.
- [Bla63] J.M. Blakely. Surface diffusion. 23(5):641–652, 1963.
- [BLDB03] J. Bernardini, C. Lexcellent, L. Daroczim, and D.L. Beke. Ni diffusion in near-equiatomic NiTi and NiTi(-Cu) alloys. *Phil. Mag.*, 83(3):329–338, 2003.
- [BM01] I.V. Belova and G.E. Murch. The transition from Harrison type-B to type-A kinetics in grain-boundary tracer diffusion. *Phil. Mag. A*, 81(10):2447–2455, 2001.
- [Bra66] G.D. Brandon. The structure of high-angle grain boundaries. *Acta metall.*, 14:1479 – 1484, 1966.
- [BSHE81] H. Bakker, N.A. Stolwijk, and M.A. Hoetjes-Eijkel. Diffusion kinetics and isotope effects for atomic migration via divacancies and triple defects in the CsCl (B2) structure. *Phil. Mag. A*, 43(2):251–264, 1981.

## LITERATUR

---

- [BSP<sup>+</sup>99] E. Budke, T. Surholt, I. Prokofjev, L.S. Shindlerman, and Chr. Herzig. Tracer diffusion of Au and Cu in a series of near  $\sigma$  5 (310)[001] symmetrical Cu tilt grain boundaries. *Acta Materialia*, 47(2):385–395, 1999.
- [Cah96] *Physical Metallurgy Volume II*, chapter 13. Interfacial and surface microchemistry. North Holland, 1996.
- [Car01] A. Caro. Grain boundary and triple junction enthalpies in nanocrystalline metals. *Physical Review B*, 63:134101, 2001.
- [CBZS11] M.R. Chellali, Z. Balogh, L. Zheng, and G. Schmitz. Triple junction and grain boundary diffusion in the Ni/Cu system. *Scripta Materialia*, 65:343–346, 2011.
- [Cha52] B. Chalmers. Structure of crystal boundaries. *Progress in Metal Physics*, 3:295–319, 1952.
- [Con81] H. Conrad. Influence of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium. *Progress in materials science*, 26:123–403, 1981.
- [CS06] Y. Chen and C.A. Schuh. Diffusion on grain boundary networks: Percolation theory and effective medium approximations. *Acta Metallurgica*, 54:4709–4720, 2006.
- [CSLR11] C.C. Camilo, E.C. Souza, P.L. Di Lorenzo, and J.M.D.A. Rollo. Measurement of the grain boundary energy of commercially-pure grade 2 titanium at high temperature. *Rev. Bras. Eng. Biom.*, 27(3):175 – 181, 2011.
- [DA65] H.A. Domian and H.I. Aaronson. In: Diffusion in body centered cubic metals. *American society for metals*, page p. 209, 1965.

## LITERATUR

---

- [DF99] R. Drautz and M. Fähnle. The six-jump diffusion cycles in B2 compounds revisited. *Acta Mater.*, 47:2437–2447, 1999.
- [DGRH04] S.V. Divinski, J. Geise, E. Rabkin, and Chr. Herzig. Grain boundary self-diffusion in  $\alpha$ -iron of different purity: effect of dislocation enhance diffusion. *Zeitschrift für Metallkunde*, 95(10):945–952, 2004.
- [DH00] S.V. Divinski and Chr. Herzig. On the six-jump cycle mechanism of self-diffusion in NiAl. *Intermetallics*, 8:1357–1368, 2000.
- [DHK<sup>+</sup>02a] S.V. Divinski, F. Hisker, S.Y. Kang, J.S. Lee, and Chr. Herzig. Fe-59 grain boundary diffusion in nanostructured  $\gamma$ -FeNi - Part II: Effect of bimodal microstructure on diffusion behavior in type-C kinetic regime. *Zeitschrift für Metallkunde*, 93(4):265–272, 2002.
- [DHK<sup>+</sup>02b] S.V. Divinski, F. Hisker, Y.S. Kang, J.S. Lee, and Chr. Herzig. Fe-59 grain boundary diffusion in nanostructured  $\gamma$ -Fe-Ni - Part I: Radiotracer experiments and Monte-Carlo simulation in the type-A and B kinetic regimes. *Zeitschrift für Metallkunde*, 93(4):256–264, 2002.
- [DHK<sup>+</sup>03] S.V. Divinski, F. Hisker, S.Y. Kang, J.S. Lee, and Chr. Herzig. Tracer diffusion of <sup>63</sup>Ni in nano- $\gamma$ -FeNi produced by powder metallurgical method: Systematic investigations in the C, B, and A diffusion regime. *Interface Sci.*, 11(1):67–80, 2003.
- [DL97] S.V. Divinski and L. N. Larikov. Diffusion by anti-structure defects in non-stoichiometric intermetallic compounds with

- b2 and 11(2) structures. *J. of physics: Condensed Matter.*, 9(37):7873–7883, 1997.
- [DL98] S.V. Divinski and L.N. Larikov. Mechanisms of grain boundary diffusion intermetallic compounds. *Defect and Diffusion Forum*, 156:243–248, 1998.
- [DLH01] S.V. Divinski, M. Lohmann, and Chr. Herzig. Ag grain boundary diffusion and segregation in Cu: Measurements in the type B and C diffusion regimes. *Acta Mater.*, 49:249–261, 2001.
- [DLH07] S.V. Divinski, J.S. Lee, and Chr. Herzig. Diffusion properties of internal interfaces in bulk nanocrystalline materials: radiotracer investigation. *Mater. Sci. Forum*, 539-543:5019–5024, 2007.
- [DR76] A.T. Donaldson and R.D. Rawlings. The diffusion of Nickel and Gallium in the intermetallic Compound NiGa. *Acta Metall.*, 24:285–291, 1976.
- [DRB<sup>+</sup>09] S.V. Divinski, J. Ribbe, D. Baither, G. Schmitz, G. Reglitz, H. Rösner, K. Sato, Y. Estrin, and G. Wilde. Nano- and micro-scale free volume in ultrafine grained Cu–1wt.%Pb alloy deformed by equal channel angular pressing. *Acta Mater.*, 57(19):5706–5717, 2009.
- [DRR<sup>+</sup>11] S.V. Divinski, G. Reglitz, H. Rösner, Y. Estrin, and G. Wilde. Ultra-fast diffusion channels in pure Ni severely deformed by equal-channel angular pressing. *Acta Mater.*, 59(5):1974–1985, 2011.
- [DRSH07] S.V. Divinski, J. Ribbe, G. Schmitz, and Chr. Herzig. Grain boundary diffusion and segregation of Ni in Cu. *Acta Metallurgica*, 55(10):3337–3346, 2007.

## LITERATUR

---

- [DRT03] B.S. Dallas Rhea Trinkle, III. *A theoretical study of the hcp to omega martensitic phase transition in titanium*. PhD thesis, Ohio Stat University, 2003.
- [dSFB<sup>+</sup>94] J.H.R. dos Santos, P.F.P. Fichtner, M. Behar, R. Perez, and F. Dymment. Au diffusion in  $\alpha$ -Ti. *Appl. Phys.*, 58:453–457, 1994.
- [DSKH09] S.V. Divinski, I. Stloukal, L. Kral, and Chr. Herzig. Diffusion of Titanium and Nickel in B2 NiTi. *Defect and Diffusion Forum*, 289–292:377–382, 2009.
- [DWHS91] P. Donner, R. Würschum, E. Hornbogen, and H.E. Schaefer. Vacancy studies in melt-spun shape memory alloys by positron lifetime measurements. *Scripta metallurgica and materialia*, 25:1875–1878, 1991.
- [Dym80] F. Dymment. *Titanium 80 Proc. 46th Int. Conf. on Titanium, Kyoto, Japan*, page 519, 1980.
- [EEB00] G. Erdelyi, Z. Erdelyi, and D.L. Beke. Pressure dependence of Ni self-diffusion in NiTi. *Phy. Rev. B*, 62(17):284–287, 2000.
- [ELB<sup>+</sup>87] G. Erdelyi, W. Lojkowski, D.L. Beke, I. Gödeny, and Kedves. The pressure dependence of grain boundary diffusion of <sup>65</sup>Zn in polycrystalline Aluminium. *Philosophical Magazine A*, 56(5):673 – 680, 1987.
- [Elc59] E.W. Elcock. Vacancy diffusion in ordered alloys. *Proc. Phy. Soc.*, 73(470):250–264, 1959.
- [EM58] E.W. Elcock and C.W. McCombie. Vacancy diffusion in binary ordered alloys. *Phy. Rev.*, 109(2):605–606, 1958.

## LITERATUR

---

- [ES74] G. Erdtmann and W. Skoya. *Die  $\gamma$ -Linien der Radionuklide*. 2. edition, 1974.
- [EV13] Y. Estrin and A. Vinogradov. Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science. *Acta Materialia* 61 (2013) 782–817, 61:782–817, 2013.
- [FC75] J. Fiala and J. Cadek. Surface and grain boundary energies of silver at oxygen pressures lower than  $10e-15$  pa. *Phil. Mag.*, 32(1):251 – 255, 1975.
- [FDSH01] S. Frank, S.V. Divinski, U. Södervall, and C. Herzig. Ni tracer diffusion in the B2-compound NiAl: Influence of temperature and composition. *Acta Metall.*, 49:1399–1411, 2001.
- [Fis51] J.C. Fisher. Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion. *J. Appl. Phys.*, 22(1):74 – 77, 1951.
- [FM09] T. Frolov and Y. Mishin. Molecular dynamics modeling of self-diffusion along a triple junction. *Physical Review B*, 79(174110), 2009.
- [Fra91] W. Frank. Rapid-pair-enhanced diffusion in  $\alpha$ -zr and its integration into the point-defect scenario in h.c.p. metals. *Phil. Mag. A*, 63:897–913, 1991.
- [FT56] F. C. Frank and D. Turnbull. Mechanism of diffusion of Copper in Germanium. *Phys. Rev.*, 104(3):617 – 618, 1956.
- [Fuj88] S. Fujita. Statistical and mechanical theory of fast interstitial diffusion in metals. *J. Phys. Chem. Solids*, 49(1):41–46, 1988.

## LITERATUR

---

- [GB78] P. Gas and J. Bernardini. Equilibrium intergranular segregation and diffusion in Ag-Sn (0-6) percent alloys. *Surface Sci.*, 72(2):365–378, 1978.
- [GBB92] P. Gas, D.L. Beke, and J. Bernardini. Grain-boundary diffusion: analysis of the C kinetic regime. *Phil. Mag. Lett.*, 65(3):133–139, 1992.
- [GBH<sup>+</sup>05] J. Gubicza, L. Balogh, R.J. Hellmig, Y. Estrin, and T. Ungar. Dislocation structure and crystallite size in severely deformed copper by X-ray peak profile analysis. *Materials Science and Engineering A*, 400-401:333–338, 2005.
- [GBMW75] G. Gottstein, J. Bewerunge, H. Mecking, and H. Wollenberger. stored energy of 78-k tensile deformed copper. *Acta Met.*, 23(5):641–652, 1975.
- [GE86] A.M. Glaesner and J.W. Evans. Effect of grain boundary migration on apparent boundary diffusion-coefficients. *Acta Mater.*, 34(8):1545–1552, 1986.
- [GFS80] U. Gösele, W. Frank, and A. Seeger. Mechanism and kinetics of the diffusion of gold in silicon. *Appl. Phys.*, 23(4):361–368, 1980.
- [Gib66] G.B. Gibbs. Grain boundary impurity diffusion. *Phys. Status Solidi*, 16(1):K27, 1966.
- [GKK92] B. Günther, A. Kumpmann, and H.-D. Kunze. Second recrystallisation effects in nanostructured elemental metals. *Scripta Metallurgica et materialia*, 27:833 – 838, 1992.

## LITERATUR

---

- [GL83] D. Gupta and D.S. Liebermann. Self-diffusion and correlation effects in ordered AuZn alloys. *Zeitschrift für Metallkunde*, 74:38–43, 1983.
- [Gle72] H. Gleiter. Interaction of lattice defects and grain boundaries. *Journal of Less-Common Metals*, 28:1702–1706, 1972.
- [GMSS06] Z. Guo, A.P. Miodownik, N. Saunders, and J-Ph. Schille. Influence of stacking-fault energy on high temperature creep of alpha titanium alloys. *Scripta Mater.*, 54:2175—2178, 2006.
- [Got07] *Physikalische Grundlagen der Materialkunde, 3. Auflage*. Springer Berlin Heidelberg New York, 2007.
- [Gui75] J. Guiraldenq. Diffusion intergranulaire et energie des joints de grains. *Journal de physique*, C4:201–210, 1975.
- [Gup77] D. Gupta. Influence of solute segregation on grain boundary energy and self-diffusion. *Metallurgical transactions A*, 8:1431–1438, 1977.
- [Hal51] E.O. Hall. The deformation and ageing of mild steel: Iii discussion of results. *Pro. Phys. Soc. London B*, 64(381):747–753, 1951.
- [Hal54] E.O. Hall. Variation of hardness of metals with grain size. *Nature*, 173:948–949, 1954.
- [Han78] K.L. Hanson. Determination of grain density in space-filling geometries from measurable two-dimensional parameters. *Acta metall.*, 27:515–521, 1978.
- [Har57] E.W. Hart. On the role of dislocations in bulk diffusion. *Acta metall.*, 5(10):597–603, 1957.

## LITERATUR

---

- [Har61] L.G. Harrison. Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to alkali halides. *Trans. Faraday Soc. A.*, 57(8):1191–1199, 1961.
- [HGK<sup>+</sup>13] Z. Hegedus, J. Gubicza, M. Kawasaki, N.Q. Chinh, K. Süveghm, Z. Fogarassy, and T.G. Langdon. High temperature thermal stability of ultrafine-grained silver processed by equal-channel angular pressing. *J. Mater. Sci.*, 48:1675–1684, 2013.
- [HH] F.J. Humphery and M. Hartherly. *Recrystallization and related annealing phenomena*. Elsevier, 2. edition.
- [HH83] R. Hilgedieck and C. Herzig. Zum Diffusionsmechanismus in der geordneten B2-Phase Gold-Zink: Isotopieeffekt von Au und Zn in AuZn. *Zeitschrift für Metallkunde*, 74(1):38–43, 1983.
- [HMN61] H.B. Huntington, N.C. Miller, and V. Nerses. Self-diffusion in 50-50 Gold-Cadmium. *Acta Metall.*, 9:749–754, 1961.
- [HS85] Frank Haeßner and Karl-Heinz Schönborn. Untersuchung der Rekristallisationskinetik in hochverformten Kupfer und Silber mit Hilfe isothermer und anisothermer kalorischer Messungen. *Zeitschrift für Metallkunde*, 76:198–207, 1985.
- [HWV91] Chr. Herzig, R. Willecke, and K. Vieregge. Self-diffusion and fast cobalt impurity diffusion in the bulk and in grain boundaries of hexagonal titanium. *Phil. Mag. A*, 63(5):949 – 958, 1991.
- [IHNL98] Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, and T.G. Langdon. The process of grain refinement in equal channel angular pressing. *Acta Mater.*, 46(9):3317–3331, 1998.

## LITERATUR

---

- [IKHR08] Y. Ivanisenko, A. Kilmametov, and R.Z. Valiev H. Rösner. Evidence of  $\alpha \rightarrow \omega$  phase transition in titanium after high pressure torsion. *Int. J. Mat. Res.*, 99:36–41, 2008.
- [IWH<sup>+</sup>96] Y. Iwahashi, J. Wang, Z. Horita, M. Nemoto, and T. G. Langdon. Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials. *Scripta Materialia*, 35(2):143–146, 1996.
- [JG83] R.N. Jeffery and D. Gupta. Activation volumes for self-diffusion in ordered AuZn alloys. *Physical Review B*, 6(12):4432–4438, 1983.
- [JL70] R.N. Jeffery and D. Lazarus. Calculating activation volumes and energies from diffusion measurements. *J. Appl. Phys.*, 41(7):3186–3187, 1970.
- [KC93] C.R. Kao and Y.A. Chang. On the composition dependencies of self-diffusion coefficients in B2 intermetallic compounds. *Intermetallics*, 1(4):237–250, 1993.
- [KCFM97] M. Köppers, Chr. Herzig Chr, M. Friesel, and Y. Mishin. Intrinsic self-diffusion and substitutional Al diffusion in  $\alpha$ -Ti. *Acta Mater.*, 45(10):4181–4191, 1997.
- [KE99] L. Klinger and E. Rabkin. Beyond the fisher model of grain boundary diffusion: effect of structural inhomogeneity in the bulk. *Acta Mater.*, 47(3):725–734, 1999.
- [KGII02] Y.R. Kolobov, G.P. Grabovetskaya, K.V. Ivanov, and M.B. Ivanov. Grain boundary diffusion and mechanisms of creep of nanostructured metals. *Interface Sci.*, 10(1):31–36, 2002.

## LITERATUR

---

- [KHY<sup>+</sup>81] T. Kwok, P.S. Ho, S. Yip, R.W. Balluffi, P.D. Bristowe, and A. Brokman. Evidence for vacancy mechanism in grain boundary diffusion in bcc iron: A molecular dynamic study. *Physical Review Letters*, 47(16):1148 – 1151, 1981.
- [Kir01] R. Kirchheim. Solubility and diffusivity of hydrogen in complex materials. *Physica Scripta*, T94:58–67, 2001.
- [Kis57] H.E. Kissinger. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal. Chem.*, 29(11):1702–1706, 1957.
- [KKT68] V.N. Kaygorodov, S.M. Klotsman, A.N. Timofeyev, and I.S. Trankhtenberg. Diffusion in polycrystalline silver: I self-diffusion of silver. *Phys. Met. Metallogr.*, 25(5):150–, 1968.
- [KLP97] L.M. Klinger, L.A. Levin, and A.L. Petelin. The model of triple junction diffusion. *Defect and Diffusion Forum*, 143-147:1523, 1997.
- [KMG95] I. Kaur, Yu. M. Mishin, and W. Gust. *Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion*. John Wiley and Sons Ltd, 3. edition, 1995.
- [KST89] K.J. Kurzydowski, S. Sangal, and K. Tangri. The effect of small plastic deformation and annealing on the properties of polycrystals: Part I. experimental observations. *Metallurgical Transactions A*, 20A:471–477, 1989.
- [KW49] M.L. Kornberg and F.H. Wilson. Secondary recrystallization in copper. *Transactions of American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 185(8):501–514, 1949.

## LITERATUR

---

- [Kö96] Martin Köppers. *Dissertation, Untersuchung der Selbst- und Fremddiffusion in  $\alpha$ -Titan- und  $\alpha$ -Hf-Einkristallen sowie Korngrenzenfremddiffusion in Nb-Zweikristallen mit Radiotracer- und SIMS-Analyseverfahren.* PhD thesis, Westfälische Wilhelms Universität Münster, Institute für Materialphysik, 1996.
- [Lan90] *Landolt-Bornstein Diffusion in Solid Metals and Alloys.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo Hong Kong Barcelona, 1990.
- [LCAV91] C.L. Liu, J.M. Cohen, J.B. Adams, and A.F. Voter. EAM study of surface self-diffusion of single adatoms of fcc metals Ni, Cu, Al, Ag, Au, Pd and Pt. *Surface Science*, 253:334–344, 1991.
- [LD63] C.M. Libanati and F. Dymont. Autodifusion de titanio alfa. *Acta Metall.*, 11(11):1263–, 1963.
- [LE03] H. Li and Ebrahimi. Synthesis and characterization of electro-deposited nanocrystalline nickel-iron alloys. *Mater. Sci. Eng. A*, 347(1–2):93–101, 2003.
- [LeC63] A.D. LeClaire. The analysis of grain boundary diffusion measurements. *Brit. J. Appl. Phys.*, 14:351–356, 1963.
- [LHW<sup>+</sup>07] J.M. Lu, Q.M. Hu, L. Wang, Y.J. Li, D.S. Xu, and R. Yang. Point defects and their interaction in TiNi from first-principles calculations. *Physical Review B*, 75:094108, 2007.
- [LM60] H. S. Levine and C. J. MacCallum. Grain boundary and lattice diffusion in polycrystalline bodies. *J. Appl. Phys.*, 31(3):595–599, 1960.

## LITERATUR

---

- [LRMN73] N.Q. Lam, J.S. Rothman, H. Mehrer, and C.J. Nowicki. Self-diffusion of silver at low temperatures. *Phys. stat. sol. B*, 57(1):225–236, 1973.
- [LSL91] R.T. Lutton, M.J. Sabochick, and N.Q. Lam. Calculation of defect properties of NiTi and FeTi. *Mater. Res. Soc. Symp.*, 209:207–211, 1991.
- [LTM<sup>+</sup>09] R. Lapovok, D. Tomus, J. Mang, Y. Estrin, and T. C. Lowe. Evolution of nanoscale porosity during equal-channel angular pressing of titanium. *Acta Mater.*, 57(10):2909, 2009.
- [Lut91] R.T. Lutton. Calculated point defect properties of the intermetallic compounds Nickel Titanium (NiTi) and Iron Titanium (FeTi). *Phd Thesis*, Air Force Institute of Technolgs, Ohio, 1991.
- [MA68] M. Beyeler M. and Y. Adda. Determination of activations volumes for diffusion of atoms in gold, copper and aluminium. *J. Phys.(Paris)*, 29:345, 1968.
- [Mac58] J.K. MacKenzie. Second paper on statistics associated with random disorientation of cubes. *Biometrika*, 45(1):229–240, 1958.
- [Mas91] T.B. Massalski, editor. *Binary Alloy Phase Diagrams*. AMS International, 1991.
- [MB93a] Q. Ma and R.W. Balluffi. Diffusion along [001] tilt boundaries in the Au/Ag system - I. Experimental results. *Acta Metallurgica*, 41:133–141, 1993.

## LITERATUR

---

- [MB93b] Q. Ma and R.W. Balluffi. Diffusion along [001] tilt boundaries in the Au/Ag system - II. Atomistic modeling and interpretation. *Acta Metallurgica*, 41:143–151, 1993.
- [MB94] Q. Ma and R.W. Balluffi. Random walk model for self-diffusivities and correlation factors in periodic grain boundaries. *Acta Metallurgica*, 42:1–13, 1994.
- [MBA67] G. Martin, D.A. Blackburn, and Y. Adda. Autodiffusion au joint de grains de bicristaux d'argent soumis à une pression hydrostatique. *Phys. stat. sol.*, 23(1):223, 1967.
- [McL57] D. McLean. *Grain boundaries in metals*. Clarendon Press, Oxford, 1957.
- [ME80] H. Mecking and Y. Estrin. The effect of vacancy generation on plastic deformation. *Scripta metall.*, 14:815–819, 1980.
- [Meh96] H. Mehrer. The effect of pressure on diffusion. *Defect and Diffusion Forum*, 129-130:57–76, 1996.
- [Meh07] H. Mehrer. *Diffusion in Solids*. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [Mei53] J.L. Meijering. Interface area, edge length, and number of vertices in crystal aggregates with random nucleation. *Philips Res. Rep.*, 8(4):270–290, 1953.
- [MF98] Y. Mishin and D. Farkas. Atomistic simulation of point defects and diffusion in B2 NiAl. *Scripta Materialia*, 39(4–5):625–630, 1998.

## LITERATUR

---

- [MGRD06] Z. Moser, W. Gasior, K. Rzyman, and A. Debski. Calorimetric studies of the enthalpies of formation of NiTi<sub>2</sub>, NiTi and Ni<sub>3</sub>Ti. *Archives of metallurgy and materials*, 51(4):605–608, 2006.
- [MID08] C.C. Moya, M.J. Iribarren, and F. Dymont. Co diffusion along alpha-Zr and beta-Zr 20% Nb grain boundaries. *AZojomo*, (DoI: 10.2240/azojomo0268), 2008.
- [MK87] T. Mütschele and R. Kirchheim. Hydrogen as a probe for the average thickness of a grain boundary. *Scripta Metal.*, 21(8):1101–1104, 1987.
- [ML89] H. Mehrer and M. Lubbehusen. Self-diffusion along dislocations and the lattice of alpha-iron. *Diffusion and Defect Data*, 66-69:591–604, 1989.
- [ML90] H. Mehrer and M. Lubbehusen. Self-diffusion in alpha-iron - the influence of dislocations and the effect of the magnetic phase-transition. *Acta Mater.*, 38(2):283–292, 1990.
- [MMLS76] K. Maier, H. Mehrer, E. Lessmann, and W. Schüle. Self-diffusion in nickel at low temperatures. *Phys. Stat. Sol.*, 78:689–698, 1976.
- [MS72] H. Mehrer and A. Seeger. Analysis of the pressure dependence of self-diffusion with applications to vacancy properties in lead. *Cryst. Lattice Defects*, 3(1):1–12, 1972.
- [Mun71] J.N. Mundy. Effect of pressure on the isotope effect in sodium self-diffusion. *Phy. Rev. B*, 3(8):2431, 1971.
- [Naz]

## LITERATUR

---

- [Naz00] A.A. Nazarov. Kinetics of grain boundary recovery in deformed polycrystals. *Interface Science*, 8:315 – 322, 2000.
- [NC76] J.P. Neumann and Y.A. Chang. Thermodynamics of intermetallic phases with the triple-defect B2 structure. *Acta Materialia*, 24(7):593–604, 1976.
- [NEL<sup>+</sup>05] J. Nyeki, G. Erdelyi, C. Lexcellent, J. Bernardini, and D.L. Beke. Grain boundary diffusion of Ni in NiTi shape-memory alloy. *Defect and Diffusion Forum*, 237–240:543–548, 2005.
- [Neu80] J.P. Neumann. On the occurrence of substitutional and triple defects in intermetallic phases with B2 structure. *Acta Materialia*, 28(8):1165–1170, 1980.
- [NK85] H. Nakajima and H. Koiwa. *Titanium Science and Technology Proc. 5th International Conference on Ti*, page 1759, 1985.
- [NKMO83] H. Nakajima, M. Koiwa, Y. Minonishi, and S. Ono. Diffusion of cobalt in single-crystal alpha-titanium. *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 24(10):655–660, 1983.
- [NRV93] A.A. Nazarov, A.E. Romanov, and R.Z. Valiev. On the structure stress fields and energy of nonequilibrium grain boundaries. *Acta metall. mater.*, 41(4):1033 – 1040, 1993.
- [NRV96] A.A. Nazarov, A.E. Romanov, and R.Z. Valiev. Random disclination ensembles produced by severe plastic deformation. *Scripta Materialia*, 34(5):729–734, 1996.
- [NSH85] H. Nakajima, S. Ishioka S, and H. Koiwa H. Isotope effect for diffusion of cobalt in single-crystal  $\alpha$ -titanium. *Phil. Mag. A*, 52(6):743–751, 1985.

## LITERATUR

---

- [OH09] D.L. Olmsted and E.A. Holm. Survey of computed grain boundary properties in face-centered cubic metals: I. grain boundary energy. *Acta Mater.*, 57:3694 – 3703, 2009.
- [OR05] K. Otsuka and X. Ren. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys. *Progress in materials science*, 50:511–678, 2005.
- [PA90] G. Palumbo and K.T. Aust. Structure-dependence of intergranular corrosion in high-purity nickel. *Acta metall. et mater.*, 38(11):2343–2352, 1990.
- [PAD96] R.A. Perez, L.M. Aguirre, and F. Dymont. Zr diffusion in  $\alpha$ -Ti matrices with different Fe content. application of models developed to a  $\alpha$ -Zr self-diffusion. *Journal of Nuclear Materials*, 229:15–23, 1996.
- [PCB10] A. Portavoce, L. Chow, and J. Bernardini. Triple-junction contribution to diffusion in nanocrystalline si. *Appl. Phys. Lett.*, 96(214102), 2010.
- [Per02] V.N. Perevezentsev. A unified approach to the description of diffusion in equilibrium and nonequilibrium grain boundaries. *Fiz. metal. metalloved.*, 93(3):207 – 210, 2002.
- [Pet53] N.J. Petch. The cleavage strength of polycrystals. *J. Iron Steel Inst.*, 174(1):25–28, 1953.
- [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 Mater.*, 61(14):5188–5197, 2013.
- [PG74] P.H. Pumphrey and H. Gleiter. Annealing of dislocations in high-angle grain boundaries. *Phil. Mag.*, 30(3):593–602, 1974.

## LITERATUR

---

- [PND03] R.A. Perez, H. Nakajima, and F. Dymont. Diffusion in  $\alpha$ -Ti and Zr. *Materials Transactions*, 44(1):2–13, 2003.
- [PS01] J.-W. Park and J.-Y. Suh. Effect of die shape on the deformation behavior in equal-channel angular pressing. *Metallurgical and materials transactions*, 32 A:3007–3014, 2001.
- [RBSD09a] J. Ribbe, D. Baither, G. Schmitz, and S. V. Divinski. Ultrafast diffusion and internal porosity in ultrafine-grained copper-lead alloy prepared by equal channel angular pressing. *Scr. Mater.*, 61(2):129–132, 2009.
- [RBSD09b] J. Ribbe, D. Baither, G. Schmitz, and S.V. Divinski. Network of porosity formed in ultrafine-grained copper produced by equal channel angular pressing. *Phy. Rev. Lett.*, 102(16):165501, 2009.
- [Rib] Jens Ribbe. *Atomarer Transport in ultrafeinkörnigen Legierungen*. PhD thesis, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, year = 2012,.
- [RKI+11] H. Rösner, C. Kübel, Y. Ivanisenko, L. Kurmanaeva, S.V. Divinski, M. Peterlechner, and G. Wilde. Strain mapping of a triple junction in nanocrystalline Pd. *Acta Mater.*, 59(7380-7387), 2011.
- [RKW10] H. Rösner, C.T. Koch, and G. Wilde. Strain mapping along Al-Pb interfaces. *Acta Mater.*, 58(1):162–172, 2010.
- [RM82] G. Rein and H. Mehrer. Effect of hydrostatic pressure and temperature on the self-diffusion rate in single-crystals of gold and silver. *Phil. Mag. A*, 45(3):467–492, 1982.

## LITERATUR

---

- [RP72] J.T. Robinson and N.L. Peterson. Correlation effects in grain boundary diffusion. *Surface Sci.*, 31:586–, 1972.
- [RS50] W.T. Read and W. Shockley. Dislocation models of crystal grain boundaries. *Physical Review*, 78(3):275–289, 1950.
- [RS78] T.A. Roth and P. Suppayak. The surface and grain boundary free energies of pure titanium and the titanium alloy Ti-6Al-4V. *Materials Science and Engineering*, 35:187–196, 1978.
- [RSG+13] J. Ribbe, G. Schmitz, D. Gunderov, Y. Estrin, Y. Amouyal, G. Wilde, and Sergiy V. Divinski. Effect of annealing on percolating porosity in ultrafine-grained copper produced by equal channel angular pressing. *Acta Mater.*, 61:5477–5486, 2013.
- [RVTL04] G.J. Raab, R.Z. Valiev, and Y.T. Zhu T.C. Lowe. Continuous processing of ultrafine grained Al by ECAP–Conform. *Materials Science and Engineering A*, 382:30–34, 2004.
- [SBS11] P. Stender, Z. Balogh, and G. Schmitz. Triple line diffusion in nanocrystalline Fe/Cr and its impact on thermal stability. *Scripta Materialia*, 65:343–346, 2011.
- [SCJK99] S.G. Srinivasan, J.W. Cahn, H. Jonsson, and G. Kaloni. Excess energy of grain boundary triple junctions: An atomistic simulation study. *Acta Mater.*, 47(9):2821–2829, 1999.
- [Seg77] V.M. Segal. *Patent of the USSR*, (No. 575892), 1977.
- [Seg95] V.M. Segal. Materials processing by simple shear. *Materials Science and Engineering*, A 197:157–164, 1995.

## LITERATUR

---

- [SG80] P.J.T. Stuitje and G. Gottstein. Dynamische Rekristallisation in zugverformten Silberkristallen. *Zeitschrift für Metallkunde*, 71:279–285, 1980.
- [SH73] M. P. Seah and E. D. Hondros. Grain boundary segregation. *Proc. Royal Soc.*, A335:191–212, 1973.
- [SH92] J. Sommer and Chr. Herzig. Direct determination of grain-boundary and dislocation self-diffusion coefficients in silver from experiments in type-C kinetics. *J. Appl. Phys.*, 72(7):2758–2766, 1992.
- [SHTG95] J. Sommer, Chr. Herzig, T. Muschik, and W. Gust. Temperature-dependence and anisotropy of grain boundary self-diffusion along  $\sigma_5$  [001] tilt boundaries in Ag. *Acta metall. et mater.*, 43(3):1099–1107, 1995.
- [SJT8] A.A. Shihab, L.J. Jardine, J.K. Tuli, and A. Buyrn. *Table of Isotopes*. John Wiley Sons, New York, 7. edition.
- [SK90] I.A. Szabo and D.L. Beke F.J. Kedves. *Phil. Mag.*, 62(2):227–239, 1990.
- [SKSZ10] D. Setman, M.B. Kerber, E. Schaffler, and M.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(4):810–815, 2010.
- [SMV00] M. Sorensen, Y. Mishin, and A.F. Voter. Diffusion mechanisms in Cu grain boundaries. *Physical Review B*, 62(6):3658–3672, 2000.

## LITERATUR

---

- [Som92] Jörg Sommer. *Direkte Bestimmung der Korngrenzendiffusion in Polykristallen und Diffusionsuntersuchungen in Zweikristallen zum strukturellen Aufbau von orientierten Korn- und Phasengrenzen in Silber*. PhD thesis, Westfälische Wilhelms Universität Münster, Institute für Materialphysik, 1992.
- [SOS12] E.M. Steyskal, B. Oberdorfer, and W. Sprengel. Direct determination of grain boundary excess volume in metals. *Phys. Rev. Lett.*, 108:055504, 2012.
- [SPPMA<sup>+</sup>11] I. Sabirov, M.T. Perez-Prado, J.M. Molina-Aldareguia, I.P. Semenova, G.Kh. Salimgareeva, and R.Z. Valiev. Anisotropy of mechanical properties in high-strength ultra-fine-grained pure Ti processed via complex severe plastic deformation route. *Scripta Materialia*, 64(1):69–72, 2011.
- [Spr00] *Electron Backscatter diffraction in Material Science*, chapter 1. Present State of Electron Backscatter Diffraction and Prospective Developments. Springer, 2000.
- [SRDK81] V.M. Segal, I.V. Reznikov, A.E. Drobyshevskiy, and V.I. Kopylov. Plastic working of metals by simple shear. *Russian Metallurgy*, 1(1):99–105, 1981.
- [SS<sup>+</sup>05] E. Schafner, G. Steiner, E. Korznikova 1, M. Kerber, and M.J. Zehetbauer. Lattice defect investigation of ECAP-Cu by means of X-ray line profile analysis, calorimetry and electrical resistometry. *Materials Science and Engineering*, A 410–411:169–173, 2005.
- [SSG<sup>+</sup>99] S.L. Semiatin, V.M. Segal, R.E. Goforth, N.D. Frey, and D.P. DeLo. Workability of commercial-purity titanium and 4340

- steel during equal channel angular extrusion at cold-working temperatures. *Metallurgical and materials transactions*, 30 A:1425–1435, 1999.
- [ST89] S. Sangal and K. Tangri. The effect of small plastic deformation and annealing on the properties of polycrystals: Part II. theoretical model for the transformation of nonequilibrium grain boundaries. *METALLURGICAL TRANSACTIONS A*, 20A:479–484, 1989.
- [Sut09] *Interfaces in Crystalline Materials*. Oxford University Press, 1995, reprint 2009.
- [Suz64] T. Suzuoka. Exact solutions of two ideal cases in grain boundary diffusion problem and the application to sectioning method. *J. Phys. Soc. Japan*, 19(6):839, 1964.
- [SV83a] A.P. Sutton and V. Vitek. On the structure of tilt grain boundaries in cubic metals I: Symmetrical tilt boundaries. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lon.*, 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. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lon.*, 309(1506):37–54, 1983.
- [SV83c] A.P. Sutton and V. Vitek. On the structure of tilt grain boundaries in cubic metals III: Generalization of the structural study and implications for the properties of grain boundaries. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lon.*, 309(1506):55–68, 1983.
- [SVC82] S.K. Sikka, Y.K. Vohra, and R. Chidambaram. Omega-phase materials. *Progress in materials science*, 27(3-4), 1982.

## LITERATUR

---

- [SvGB80] N.A. Stolwijk, M. van Gend, and H. Bakker. Self-diffusion in the intermetallic compound coga. *Phil. Mag. A*, 42(6):783–808, 1980.
- [TFW<sup>+</sup>99] H. Tanimoto, P. Farber, R. Würschum, R. Z. Valiev, and H. E. Schaefer. Self-diffusion in high-density nanocrystalline Fe. *Ann. Phys. Lpz.*, 12(5–8):681–684, 1999.
- [TH54] D. Turnbull and R.E. Hoffman. The effect of relative crystal and boundary orientations on grain boundary diffusion rates. *Acta Metallurgica*, 2:419–426, 1954.
- [UDRB99] T. Ungar, I. Dragomir, A. Revesz, and A. Borbely. The contrast factors of dislocations in cubic crystals: the dislocation model of strain anisotropy in practice. *J. Appl. Cryst.*, 32:992–1002, 1999.
- [Va02] R.Z. Valiev and R.K. Islamgaliev and. Paradox of strenght and ductiliy in metals processed by severe plastic deformation. *Journal of Materials Research*, 17(1):5–8, 2002.
- [Val04] R.Z. Valiev. Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties. *Nature Mater.*, 3(8):511–516, 2004.
- [VHL91] K. Vieregge, Chr. Herzig, and W. Lojkowski. Grain boundary diffusion of Co in  $\alpha$ -Zr under hydrostatic pressure. *Scripta metall.*, 25:1707 – 1712, 1991.
- [VIA00] R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, and Alexandorv. Bulk nanostructured materials from severve plastic deformation. *Progress in Materials Science*, 45(2):103–189, 2000.

## LITERATUR

---

- [VK83] R.A. Varin and K.J. Kurzdowski. Model of non-equilibrium to equilibrium changes in a grain boundary structure. *Zeitschrift für Metallkunde*, 74(3):177–181, 1983.
- [VL06] R. Z. Valiev and T. G. Langdon. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. *Progress in Materials Science*, 51:881–981, 2006.
- [VRH79] R.A. Varin and E. Romanowska-Haftek. On the spreading of extrinsic grain boundary dislocations. *Metallurgical Transactions A*, 17 A:1967–1975, 1979.
- [VT75] R.A. Varin and K. Tangir. On the structure of non-equilibrium high-angle grain boundaries. *Phil. Mag.*, 32(4):881–885, 1975.
- [VZE<sup>+</sup>07] R.Z. Valiev, M.J. Zehetbauer, Y. Estrin, H.W. Höppel, Y. Ivanisenko, H. Hahn, G. Wilde, H. J. Roven, X. Sauvage, and T.G. Langdon. The innovation potential of bulk nanostructured materials. *Adv. Eng. Mater.*, 9(7):527–533, 2007.
- [WB12] J. Wang and I.J. Beyerlein. Atomistic structures of symmetric tilt grain boundaries in hexagonal close packed (hcp) crystals. *Modelling Siml. Mater. Sci. Eng.*, 20:1–22, 2012.
- [WBGK<sup>+</sup>97] R. Würschum, K. Badura-Gergen, E.A. Kümmerle, C. Grupp, and H.E. Schaefer. Characterization of radiation-induced lattice vacancies in intermetallic compounds by means of positron-lifetime studies. *Physical Review B*, 54(2):849–856, 1997.
- [Whi54] R.T.P. Whipple. Concentration contours in grain boundary diffusion. *Phil. Mag.*, 45(371):1225–1236, 1954.

## LITERATUR

---

- [WRR<sup>+</sup>10] G. Wilde, J. Ribbe, G. Reglitz, M. Wegner, H. Rösner, Y. Estrin, M. Zehetbauer, D. Setman, and S.V. Divinski. Plasticity and grain boundary diffusion at small grain sizes. *Advanced Engineering Materials*, 12(8):758–764, 2010.
- [WS86] M.W. Grabski W.A. Swiatnicki, W. Lojkowski. Investigation of grain boundary diffusion in polycrystals by means of extrinsic grain boundary spreading rate. *Acta metall.*, 34(4):599–605, 1986.
- [Wyn67] P. Wynblatt. Diffusion mechanisms in ordered body-centred cubic alloys. *Acta materialie*, 15:1453–1460, 1967.
- [WYN05] H. Wang, W. Yang, and A.H.W. Ngan. Enhanced diffusivity by triple junction networks. *Scripta Mater.*, 52:69 – 73, 2005.
- [ZFYL08] X. Zhao, W. Fu, X. Yanga, and T.G. Langdon. Microstructure and properties of pure titanium processed by equal-channel angular pressing at room temperature. *Scripta Materialia*, 59:542–545, 2008.
- [ZKS<sup>+</sup>05] A.P. Zhilyaev, B.K. Kim, J.A. Szpunar, M.D. Baro, and T.G. Langdon. The microstructural characteristics of ultrafine-grained nickel. *Mater. Sci. Eng. A*, 391(1-2):377–389, 2005.
- [ZLZ11] P. Zhang, S.X. Li, and Z.F. Zhang. General relationship between strenght and hardness. *Material Science and Engineering A*, 529:62–73, 2011.
- [ZZSG12] B. Zhao, A. Ziemons, L.S. Shvindlerman, and G. Gottstein. Surface topography and energy of grain boundary triple junctions in copper tricrystals. *Acta Materialia* 60, 60:811–818, 2012.

## Lebenslauf

## Konferenzbeiträge

### **DPG 2009, Dresden (Poster):**

*Thermal stability of fast diffusion pathways in ECAP-deformed Ag*, J. Fiebig, S.Divinski, W. Skrotzki and G. Wilde

### **BNM 2009, Ufa, Russland:**

*Ultra-fast diffusion in NiTi and Ti after severe plastic deformation*, J. Fiebig, R. Singh, H. Rösner, R.Z. Valiev, Y. Estrin, S.V. Divinski and G. Wilde

### **TTK 2009, Neunkirchen (Poster):**

*Ultra-fast diffusion in severely deformed NiTi*, J. Fiebig, S.V. Divinski, R.Z. Valiev and G. Wilde

### **DPG 2010, Regensburg:**

*Self-diffusion of Ti and ultra fast solute diffusion of Co in annealed and severely deformed  $\alpha$ -Ti*, J. Fiebig, S.V. Divinski, Y. Estrin and G. Wilde

### **ISMAM 2010, Zürich, Schweiz:**

*Self-diffusion of Ti and ultra fast solute diffusion of Co in annealed and severely deformed  $\alpha$ -Ti*, J. Fiebig, S.V. Divinski, Y. Estrin and G. Wilde

### **ATBNM 2010, Rouen, Frankreich:**

*Self-diffusion of Ti and ultra fast solute diffusion of Co in annealed and severely deformed  $\alpha$ -Ti*, J. Fiebig, S.V. Divinski, H. Rösner, Y. Estrin and G. Wilde

### **ATBNM 2010, Rouen, Frankreich (Poster):**

*Ultra-fast diffusion in severely deformed NiTi*, J. Fiebig, S.V. Divinski, R.Z. Valiev and G. Wilde

### **DPG 2011, Dresden:**

*Thermal stability of fast diffusion pathways in ECAP-deformed Ag*, J. Fiebig, S.Divinski, W. Skrotzki and G. Wilde

### **DIMAT 2011, Dijon, Frankreich:**

*Fast grain boundary self-diffusion in ultrafine grained Ag produced by equal channel angular pressing*, J. Fiebig, S.V. Divinski, W. Skrotzky and G. Wilde

## LITERATUR

---

### **BNM 2011, Ufa, Russland:**

*Self-diffusion in ultrafine-grained Ag and Ti produced by equal channel angular pressing*, J. Fiebig, S.V. Divinski, M. Peterlechner, W. Skrotzky, R.Z. Valiev and G. Wilde

### **DPG 2012, Berlin:**

*Diffusion in  $\alpha$ -Ti after severe plastic deformation*, J. Fiebig, S.V. Divinski, M. Peterlechner, Y. Estrin, R.Z. Valiev and G. Wilde

### **DSSR 2012, Cherkasy, Ukraine:**

*Diffusion in silver and titanium after severe plastic deformation*, J. Fiebig, S.V. Divinski, Y. Estrin, R.Z. Valiev, W. Skrotzky and G. Wilde

### **ATBNM 2012, Münster:**

*Diffusion in silver and titanium after severe plastic deformation*, J. Fiebig, S.V. Divinski, Y. Estrin, W. Skrotzky and G. Wilde

### **DPG 2013, Regensburg:**

*Thermal stability of fast diffusion pathways in ECAP-deformed Ag*, J. Fiebig, S.V. Divinski, W. Skrotzky and G. Wilde

## **Veröffentlichungen**

J. Fiebig, S.V. Divinski, H. Rösner, Y. Estrin and G. Wilde, *Diffusion of Ag and Co in ultrafine-grained  $\alpha$ -Ti deformed by equal channel angular pressing*, Journal of Applied Physics, 110 (8), 083514, DOI: 10.1063/1.3650230

## Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde im Institut für Materialphysik an der Westfälischen Wilhelms-Universität in Münster angefertigt. An dieser Stelle möchte ich mich bei denjenigen Bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Gerhard, für die Möglichkeit der Promotion in seiner Arbeitsgruppe sowie zahlreiche konstruktive Gespräche und die langjährige Unterstützung und freundschaftliche Zusammenarbeit, bedanken.

Bei Herrn Prof.-Dr. Nicolas Stolwijk möchte ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Besonderer Danke gilt Herrn PD Dr. Sergiy Divinskiy für die jahrelange Unterstützung, die freundschaftliche Zusammenarbeit sowie die zahlreichen hilfreichen Diskussion bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich bei Prof.Dr. Gerhard Wilde und PD Dr. Sergiy Divinskiy für die Ermöglichung meines 7-wöchigen Forschungsaufenthalt in Australien bedanken, der zu viele tollen Erinnerungen beigetragen hat.

Bei Herrn Dr. Harald Rösner und Dr. Martin Peterlechner möchte ich mich für die Anfertigung der TEM-Aufnahmen bedanken.

Bei den Mitarbeitern feinmechanischen Werkstadt unter Leitung von Frank Spaleck, die immer mit konstruktiven Vorschlägen und tatkräftiger Unterstützung zu einer besseren experimentellen Umsetzung beigetragen haben.

## LITERATUR

---

Bei Herrn Friedbert 'Willi' Biermann für stets schnelle und kompetente Hilfe bei EDV sowie elektronischen Problemen der Messgeräte.

Bei Herrn Matthias Wegner, Herrn Gerrit Reglitz und Herrn Peter Heß für die Einarbeitung in die Bedienung des SEM und EBSD.

Bei Herrn Joachim Bokeloh für die Hilfe den bei Messungen mit dem DSC.

Bei Frau Sylvia Gurnik und Frau Nicole Becker für ihre Hilfe bei allen Fragen verwaltungstechnischer Art.

Bei Herrn Manfred Mevenkamp für das Zuschneiden der Proben.

Zum Schluss möchte ich mich noch bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die schönen Jahre und das stets angenehme und freundschaftliche Arbeitsklima bedanken.

## LITERATUR

---

Ich versichere gemäß §8 Absatz 2 der Promotionsordnung des Fachbereiches Physik der Westfälischen Wilhelms-Universität vom 5.8.2004, dass ich die vorgelegte Dissertation eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe, dass ich alle in Anspruch genommenen Quellen und Hilfsmittel in der Dissertation angegeben habe und die Dissertation nicht bereits anderweitig als Prüfungsarbeit vorgelegen hat.

Münster, August 2013

.....

Jochen Fiebig