

**Eva-Maria Steyskal**

# **Untersuchung freier Volumen in submikrokristallinem Nickel mit der Methode der Dilatometrie**

## **MASTERARBEIT**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Diplom-Ingenieurin

Masterstudium Technische Physik



**Technische Universität Graz**

Betreuer:

Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Roland Würschum  
Institut für Materialphysik

Graz, Juli 2010

## Kurzfassung

Starke plastische Verformung ist ein möglicher Ansatz zur Erzeugung nanostrukturierter Materialien in makroskopischer Ausdehnung. Diese Diplomarbeit behandelt die dilatometrische Charakterisierung freier Volumen in stark plastisch verformtem Nickel. Die submikrokristallinen Proben wurden mittels High Pressure Torsion (HPT) hergestellt.

Die Dilatometrie ermöglicht einen direkten Zugang zur Absolutkonzentration freier Volumen in einem Material. Während des linearen Aufheizens zeigt verformtes Nickel drei Ausheilstufen, welche in drei Temperaturbereiche eingeteilt werden können: eine langsame, breite Stufe bei niedrigen Temperaturen, gefolgt von einem sehr schnellen Prozess im Bereich um 200°C und Prozessen im hohen Temperaturbereich. Insgesamt ergibt sich dabei eine mittlere Konzentration freier Volumina von  $\overline{\Delta V/V} = 4.1 \times 10^{-4}$ .

Gestützt auf rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen konnte der Prozess im Bereich um 200°C der Rekristallisation zugeordnet werden. Die dilatometrischen Ergebnisse erlauben es damit erstmals, das spezifische Korngrenzen-Überschussvolumen  $\delta_{GB} \approx 58\text{pm}$  direkt zu bestimmen. Mittels Kissingeranalyse werden Aktivierungsenergie ( $Q \approx 1.20\text{eV}$ ) und Frequenzfaktor ( $A \approx 2.4 \times 10^{10}\text{s}^{-1}$ ) der Rekristallisation berechnet.

Im niedrigen Temperaturbereich ist die Identifikation verformungsinduzierter Leerstellen möglich. Durch geeignete thermische Vorbehandlung kann die absolute Leerstellenkonzentration abgeschätzt werden. Im Rahmen eines Modells für die Ausdiffusion von Leerstellen aus kugelförmigen Kristalliten wird eine Aktivierungsenergie  $Q \approx 0.99\text{eV}$  bestimmt.

Im Bereich der Leerstellenausheilung kann eine ausgeprägte Anisotropie der erholungsbedingten Längenänderung beobachtet werden, was vermutlich mit der stark anisotropen Kornstruktur in Beziehung steht. Diese anisotrope Längenänderung eröffnet möglicherweise neuartige Möglichkeiten, Erkenntnisse über das Relaxationsvolumen von Leerstellen zu gewinnen.

## Abstract

Severe plastic deformation represents an attractive approach for preparing bulk nanostructured materials. In this thesis, the dilatometric characterization of free volumes in severely plastically deformed Nickel is described. The submicrocrystalline samples were produced by the method of High Pressure Torsion (HPT).

Dilatometry offers a direct approach to the absolute concentration of free volume in a material. Deformed Nickel shows three annealing stages during linear heating, which can be divided in three regions of temperature: a slow, broad annealing stage at low temperatures, followed by a very fast process around 200°C and processes in the high temperature region. This results in an average total amount of free volumes  $\overline{\Delta V/V} = 4.1 \times 10^{-4}$ .

The process of recrystallization in the samples is identified by scanning electron microscopy. Using these results, dilatometry offers the first approach to directly determine the specific grain boundary excess volume  $\delta_{GB} \approx 58\text{pm}$ . Kissinger analysis is applied to calculate the activation energy ( $Q \approx 1.20\text{eV}$ ) and frequency factor ( $A \approx 2.4 \times 10^{10}\text{s}^{-1}$ ) of recrystallization.

In the low temperature region deformation-induced vacancies can be identified. Appropriate pre-annealing treatments permit an estimation of the absolute concentration of vacancies. Using a model for the diffusion out of vacancies in spherical crystallites an activation energy  $Q \approx 0.99\text{eV}$  can be calculated.

In the region of vacancy annihilation a distinct anisotropy in the length change caused by recovery can be observed, which is probably related to the strongly anisotropic grain structure. This anisotropic length change may open new opportunities to gain insight into the relaxation volume of vacancies.

Deutsche Fassung:  
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008  
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

## EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am .....

.....  
(Unterschrift)

Englische Fassung:

## STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....  
date

.....  
(signature)



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1	Struktur und mechanische Eigenschaften von SPD-Materialien . . . . .	9
2.1.1	Kristallstruktur und Kristallbaufehler . . . . .	9
2.1.2	Elastizität und (starke) plastische Verformung . . . . .	19
2.2	Strukturänderung bei thermischer Behandlung und Kissinger-Analyse . . .	24
2.2.1	Erholung, Rekristallisation und Kornvergrößerung . . . . .	24
2.2.2	Kissinger-Analyse . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>28</b>
3.1	Severe Plastic Deformation . . . . .	28
3.2	Zeitabhängige Differenz-Dilatometrie . . . . .	31
<b>4</b>	<b>Herstellung der Proben</b>	<b>37</b>
4.1	Rohmaterial . . . . .	37
4.2	HPT-Verformung der Nickelscheibe . . . . .	38
4.3	Probenpräparation für die Dilatometrie . . . . .	39
4.4	Probenpräparation für andere Messungen . . . . .	43
4.5	Ausgangszustand der Proben . . . . .	46
<b>5</b>	<b>Dilatometrische Messungen</b>	<b>47</b>
5.1	Messungen nach Verformung ohne Vorerholung . . . . .	52
5.2	Messungen nach Verformung und Vorerholung . . . . .	67
5.3	Überlegungen zur Messgenauigkeit . . . . .	73
<b>6</b>	<b>Diskussion der Messergebnisse</b>	<b>78</b>
6.1	Rekristallisation . . . . .	79
6.2	Erholungsvorgänge vor der Rekristallisation und die Frage der verformungs- induzierten Leerstellen . . . . .	84
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>93</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Materialien mit charakteristischen Strukturen in der Größenordnung von einigen bis zu einigen hundert Nanometern in zumindest einer Dimension bezeichnet man als Nanomaterialien. Diese können aufgrund des stark von gewöhnlichen Materialien abweichenden Verhältnisses von Grenzflächen zu Gesamtvolumen ein physikalisches Verhalten aufweisen, welches sich deutlich von jenem gröber strukturierter Materie unterscheidet.

Sogenannte Bulk-Nanomaterialien sind nanostrukturierte Materialien in makroskopischer Ausdehnung. Sie sind Gegenstand aktueller naturwissenschaftlicher Forschung und besitzen Anwendungspotential in verschiedensten Bereichen der Technik, da sie über besondere, technisch begehrte physikalische Eigenschaften, wie zum Beispiel gute Bruchfestigkeit oder Korrosionsbeständigkeit verfügen können. [1] Dies ist jedoch keine Neuheit: seit über einem Jahrhundert verleihen zum Beispiel feinkörnige Strukturen Klaviersaitendraht seine hohe Festigkeit. [2]

Die mit dieser hohen Festigkeit einhergehende gute Duktilität von Bulk-Nanomaterialien stellt eine eher ungewöhnliche Kombination dar und eröffnet technische Anwendungsgebiete von der Medizintechnik (siehe Abbildung 1.1), wo sie beispielsweise in verschiedensten Arten von Implantaten zum Einsatz kommen, über alltägliche Transportmittel, wie

Autos, Fahrräder, Flugzeuge oder Boote, wo großer Bedarf an sehr festen und gleichzeitig möglichst leichtgewichtigen Werkstoffen besteht, bis hin zu Multifunktionsmaterialien in der Raumfahrt. [1]

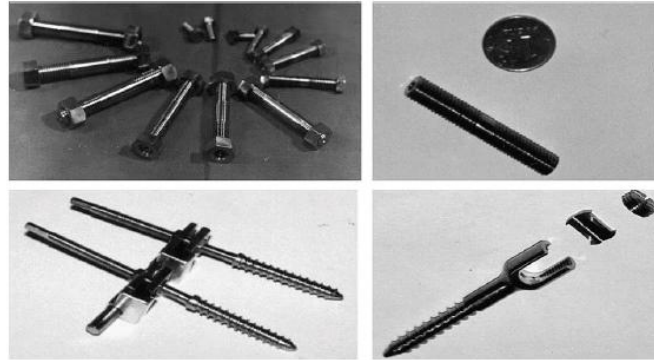


Abbildung 1.1: Beispiele verschiedener medizinischer Schraubenimplantate aus nanostrukturiertem Titan [3]

Zur Erzeugung solcher Nanostrukturen in makroskopischer Ausdehnung gibt es zwei komplementäre Herangehensweisen: Einerseits besteht die Möglichkeit die Bulk-Nanostrukturen aus einzelnen Atomen oder nanoskaligen Gebilden, wie Nanopartikeln, herzustellen. Methoden hierzu wären beispielsweise Kondensation aus der Gasphase oder die Verdichtung eines Nanopulvers [4]. Alternativ kann auch die Struktur eines grobkörnigen Festkörpers verfeinert werden, zum Beispiel durch starke plastische Verformung, wie Equal Channel Angular Pressing (ECAP) oder High Pressure Torsion (HPT). [1] Ein großer Vorteil dieses Zugangs ist die resultierende dichte (nicht poröse) und reine Bulk-Struktur. Neben dieser Strukturverfeinerung entsteht in einer Probe, welche mit einer so aggressiven Methode wie der starken plastischen Verformung behandelt wird, auch freies Volumen durch Kristalldefekte in einer starken Ungleichgewichtskonzentration.

Dieses freie Volumen kann die makroskopischen Eigenschaften eines Festkörpers beeinflussen. Insbesondere verfügen SPD-Materialien aufgrund ihrer Struktur über hohe Festigkeit und gute Duktilität, was sich mit stärker werdender Verformung sogar steigert. [5]

Durch geeignete Temperaturbehandlung eines verformten Materials können die erzeugten Defekte wieder ausgeheilt werden, wobei jede Defektart ein charakteristisches Ausheilverhalten aufweist. Die Beobachtung dieser Ausheilung kann, abhängig von der jeweiligen Defektart, mit verschiedenen Methoden erfolgen. Kalorimetrische Messungen (DSC) liefern bereits indirekte Hinweise auf das Ausheilen verschiedener Defekttypen in SPD-Materialien, darunter auch verformungsinduzierte Leerstellen.[6]

Diese Diplomarbeit behandelt die Charakterisierung freier Volumen in hochreinem Nickel, welches mittels HPT strukturverfeinert wurde. Das Hauptaugenmerk liegt hierbei auf der Messmethode der zeitabhängigen Differenz-Dilatometrie, welche im Gegensatz zu anderen Messmethoden einen direkten Zugang zum Absolutanteil von freiem Volumen verformungsinduzierter Defekte ermöglicht. Ziel ist es, verschiedene Defekttypen über ihr Ausheilverhalten zu identifizieren und das freie Volumen von Korngrenzen und Gitterdefekten zu bestimmen.

# Kapitel 2

## Grundlagen

### 2.1 Struktur und mechanische Eigenschaften von SPD-Materialien

#### 2.1.1 Kristallstruktur und Kristallbaufehler

Metallische und auch keramische Werkstoffe sind in der Regel kristallin, verfügen also über eine streng periodische dreidimensionale Anordnung der Atome in bestimmten Abständen. Durch drei Vektoren  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  und  $\mathbf{c}$  werden Richtung und Länge dieser Abstände und damit die Kristallachsen und Gitterparameter festgelegt. Die Beschreibung der dadurch auftretenden Formen und Symmetrien verschiedener Kristalle hat sich historisch durch die systematische Erfassung der makroskopischen Lage ihrer Kristalloberflächen und deren Schnittkanten entwickelt. Auf diese Weise ergeben sich 32 Klassen, die so genannten Punktgruppen, welche aus 7 Kristallsystemen aufgebaut werden können.

Der atomistische Aufbau einer Kristallstruktur wird im Bravais'schen Konzept des Raumgitters erfasst. Dabei beschreibt man einen Kristall durch ein räumliches mathematisches

Punktmuster, wobei jedem Punkt der Mittelpunkt eines Atoms oder einer Molekülgruppe entspricht. Dieses streng periodische Punktmuster kann auf eine Einheitszelle, die sogenannte Elementarzelle, reduziert werden, deren lückenlose Aneinanderreihung in alle Raumrichtungen wieder das vollständige Gitter ergibt.

Das Reinmetall Nickel, welches im Rahmen dieser Diplomarbeit untersucht wird, kristallisiert in der fcc-Struktur (siehe Abbildung 2.1). Dieses Gitter besitzt Atome an allen Würfecken und Flächenmitten, also vier Atome pro kubischer Elementarzelle. Das entspricht vier ineinander gestellten primitiv kubischen Gittern. Stellt man sich die Atome als feste, maximal aufgeblasene Kugeln vor (Kugelmodell), so berühren sich diese auf den Flächendiagonalen.

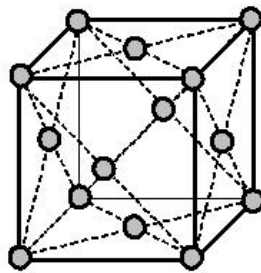


Abbildung 2.1: Elementarzelle des Punktgitters (links) und Kugelmodell (rechts) der kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur (nach [7])

Die Abweichungen eines Kristalls von der perfekten Gitterstruktur bezeichnet man als Kristallbaufehler oder Defekte. Diese Fehler werden in Abhängigkeit von ihrer Ausdehnung klassifiziert:

- nulldimensionale Fehler (Punktdefekte) - Leerstellen
- Zwischengitteratome
- Fremdatome im Gitter

eindimensionale Fehler (Liniendefekte) - Versetzungen

zweidimensionale Fehler (Flächendefekte) - Korngrenzen  
 - Phasengrenzen

dreidimensionale Fehler (Volumendefekte) - andere Phasen (z.B. Poren)

Da sich Volumendefekte aber auch durch ihre (zweidimensionalen) Phasengrenzflächen charakterisieren lassen, müssen dreidimensionale Fehler nicht unbedingt gesondert betrachtet werden.

Reale Kristalle sind schon aus thermodynamischen Gründen niemals fehlerfrei, sondern enthalten eine gewisse Anzahl an Leerstellen. Zu dieser Gleichgewichtskonzentration kommen im Allgemeinen noch weitere, 'eingefrorene' Defekte anderen Ursprungs hinzu, da es bei Raumtemperatur in den meisten Materialien an Mechanismen fehlt, das thermodynamische Gleichgewicht einzustellen. Die in einem Material vorhandenen Defekte beeinflussen maßgeblich seine Eigenschaften und vermitteln wichtige physikalische Prozesse, wie plastische Verformung, Diffusion und Rekristallisation. [7]

### **Punktdefekte [7]**

Abgesehen von Verunreinigungen existieren nur zwei Arten von Punktdefekten, nämlich ein unbesetzter Gitterplatz (Leerstelle) oder die Besetzung eines Zwischengitterplatzes (Zwischengitteratom). Die wohl bedeutendsten Punktfehler sind die Leerstellen, welche auch im thermodynamischen Gleichgewicht vorhanden sind und als Vermittler von Diffusionsprozessen fungieren. In der Umgebung eines Punktdefektes verschieben sich die Atome etwas, um sich der Fehlstelle energetisch möglichst günstig anzupassen, was in Abbildung 2.2 dargestellt wird.

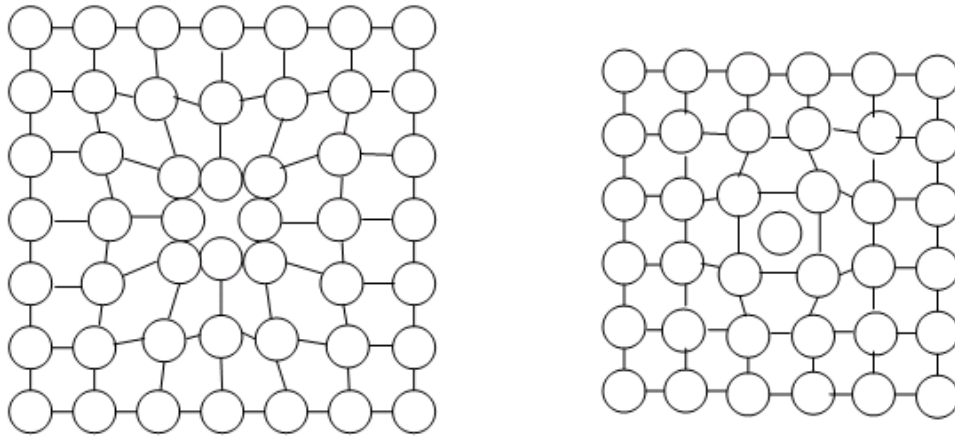


Abbildung 2.2: Verzerrung des Kristallgitters durch eine Leerstelle (links) und ein Zwischengitteratom (rechts) (nach [7])

In Metallen kann eine Leerstelle als Einzeldefekt bestehen. Anschaulich springt hierbei ein oberflächennahes Atom an die Kristalloberfläche und hinterlässt einen leeren Gitterplatz, welcher anschließend durch Platzwechselfvorgänge tiefer ins Kristallinnere wandern kann (Leerstellendiffusion). Begibt sich ein Atom hingegen von einem regulären Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz, so entsteht ein Defektpaar aus Leerstelle und Zwischengitteratom, welches man als Frenkel-Defekt bezeichnet. In einem Ionenkristall dagegen können, aufgrund des Zwangs zur Ladungsneutralität, keine Einzelleerstellen existieren. Stattdessen kommen hier immer Paarungen von Fehlstellen, wie ein Frenkel-Defekt oder ein Leerstellenpaar aus einer Anionen- und einer Kationenleerstelle (Schottky-Defekt) vor.

Die Entstehung von Kristalldefekten verursacht in einem Kristall eine Änderung der freien Enthalpie ( $\Delta G$ ). Diese setzt sich zusammen aus dem Energieaufwand (Bildungsenthalpie  $H_F$ ) und dem Entropiegewinn (Schwingungsentropie  $S_V$  und Konfigurationsentropie  $S_K$ ), welche durch die Bildung des jeweiligen Defektes entstehen. So ergibt sich beispielsweise, bei einer bestimmten Temperatur  $T$ , für die Entstehung von  $n$  Gitterleerstellen (vacancies, Index  $V$ ) eine Änderung der freien Enthalpie von



$$\Delta G = nH_F^V - T(nS_V^V + S_K) \quad (2.1)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht, also dem energetisch günstigsten Zustand bei einer bestimmten Temperatur, existiert im Kristallgitter jene Konzentration einer bestimmten Art von Kristallbaufehlern, welche die freie Enthalpie minimal werden lässt.

Leerstellen sind in einem Material immer in nennenswerter Konzentration vorhanden. In einem Metall am Schmelzpunkt liegt die Leerstellenkonzentration beispielsweise im Bereich von  $10^{-4}$ . Lässt man die Temperatur  $T$  gegen Null gehen, so geht auch die Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen gegen Null. Wegen der mangelnden Beweglichkeit können jedoch bei tiefen Temperaturen die überschüssigen Leerstellen nicht mehr ausheilen, sodass immer eine kleine Anzahl an Defekten im Material übrig bleibt. Die Bildungsenthalpie für Zwischengitteratome ist deutlich höher als jene für Leerstellen. Daher kommen Zwischengitteratome im thermischen Gleichgewicht praktisch nicht vor. Durch äußere Einflüsse, beispielsweise die Bestrahlung eines Materials mit hochenergetischen Teilchen, lassen sich jedoch auch Punktdefekte weit entfernt von ihrer Gleichgewichtskonzentration erzeugen.

Als experimentelle Methoden zum Nachweis von Punktdefekten eignen sich zum Beispiel Widerstandsmessungen, Dilatometrie oder Positronenannihilation.

### **Versetzungen [7]**

Als Versetzungen bezeichnet man Störungen des geordneten Kristallaufbaus entlang von Linien (eindimensionale Fehler). Grundsätzlich unterscheidet man zwei Typen von Versetzungen, nämlich Stufen- und Schraubenversetzungen, welche beide in Abbildung 2.3 dargestellt werden.

Eine Stufenversetzung befindet sich, anschaulich gesprochen, dort, wo eine Ebene im Kristall endet: eine Teilebene wird entfernt und die dadurch entstehende Lücke durch Relaxation des Gitters geschlossen. Eine Schraubenversetzung hingegen erhält man wenn man den Kristall teilweise längs einer Ebene aufschneidet und die beiden aufgeschnittenen Kristallhälften parallel zur Begrenzungslinie des Schnittes um einen Atomabstand verschiebt (Scherung). Umrundet man eine Schraubenversetzung auf einer Ebene senkrecht zur Versetzungslinie, so kommt man nicht zum Ausgangspunkt zurück, sondern bewegt sich auf einer Schraubenlinie durch den Kristall.

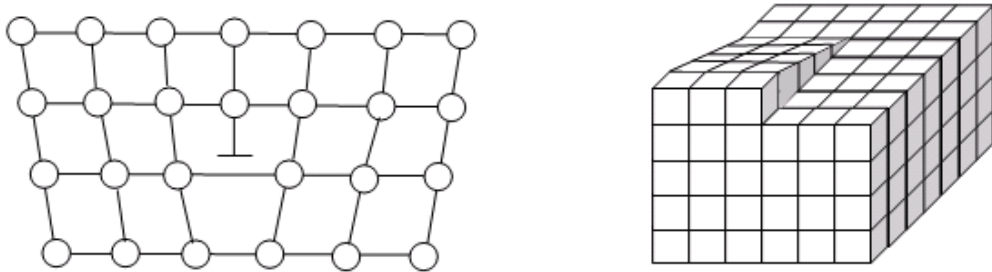


Abbildung 2.3: Atomistische Anordnung um eine Stufenversetzung (links) und eine Schraubenversetzung (rechts) (nach [7])

Man kann die Verschiebung aber auch geneigt, also weder senkrecht noch parallel zur Schnittlinie vornehmen. Eine solche allgemeine Versetzung kann man sich jedoch als Mischtyp, aufgebaut aus einer Stufen- und einer Schraubenversetzung, vorstellen (siehe Abbildung 2.4).

Versetzungen können sich bewegen und sind in dieser Eigenschaft Vermittler der plastischen Verformung. Die Ebene, entlang welcher sich die Versetzungslinie verschiebt, wird als Gleitebene bezeichnet. Schraubenversetzungen besitzen keine definierte Gleitebene und können daher ihre Gleitebene wechseln, was als Quergleiten bezeichnet wird. Stufenversetzungen und auch gemischte Versetzungen haben eine definierte Gleitebene. Diese können sie nur durch Anlagerung von Punktdefekten, wie zum Beispiel Leerstellen, verlassen, was

als Klettern bezeichnet wird. Durch diesen Vorgang werden dem Kristallvolumen Leerstellen entzogen, bzw. in der Umkehrung zugeführt. Versetzungen fungieren also als Senken bzw. Quellen für Leerstellen. Da mit der Erzeugung und Vernichtung von Punktdefekten eine Volumenänderung des Kristalls verbunden ist, spricht man beim Klettern auch von nichtkonservativer Versetzungsbewegung.

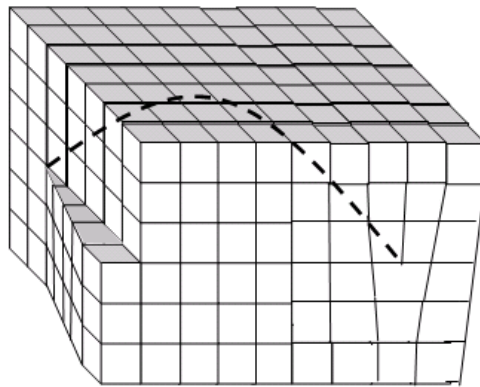


Abbildung 2.4: Atomistische Anordnung einer Versetzung mit ortsabhängigem Versetzungscharakter (nach [7])

Die Anzahl der Versetzungen in einem Kristall wird angegeben durch die Gesamtlänge der Versetzungen pro Volumenelement, die Versetzungsdichte  $\rho$ . Ein ausreichend geglähter Kristall sollte eigentlich gar keine Versetzungen enthalten, da die Energie pro Atom der Versetzungslinie mindestens so groß ist, wie die Bildungsenergie für Zwischengitteratome und daher Versetzungen im thermischen Gleichgewicht praktisch nicht vorkommen. Doch auch in sorgfältig gezüchteten und geglähten Kristallen werden Versetzungsdichten in der Größenordnung von  $10^{10} \text{ m}^{-2}$  gemessen. Grund hierfür sind die Mechanismen des Kristallwachstums, während welcher sich Versetzungen in einem mechanischen Gleichgewicht bilden, aus welchem sie schwierig auszuheilen sind. Ein Realkristall befindet sich aus diesem Grund praktisch nie in einem thermischen Gleichgewichtszustand.

## Korngrenzen [7]

Korngrenzen trennen Bereiche gleicher Kristallstruktur aber unterschiedlicher Orientierung und sind bei geeigneter Ätzung in grobkörnigen Materialien sogar mit freiem Auge erkennbar. Abhängig von der relativen Orientierung zweier benachbarter Körner unterscheidet man, wie in Abbildung 2.5 dargestellt, Drehkorngrenzen, sowie symmetrische und asymmetrische Kippkorngrenzen.

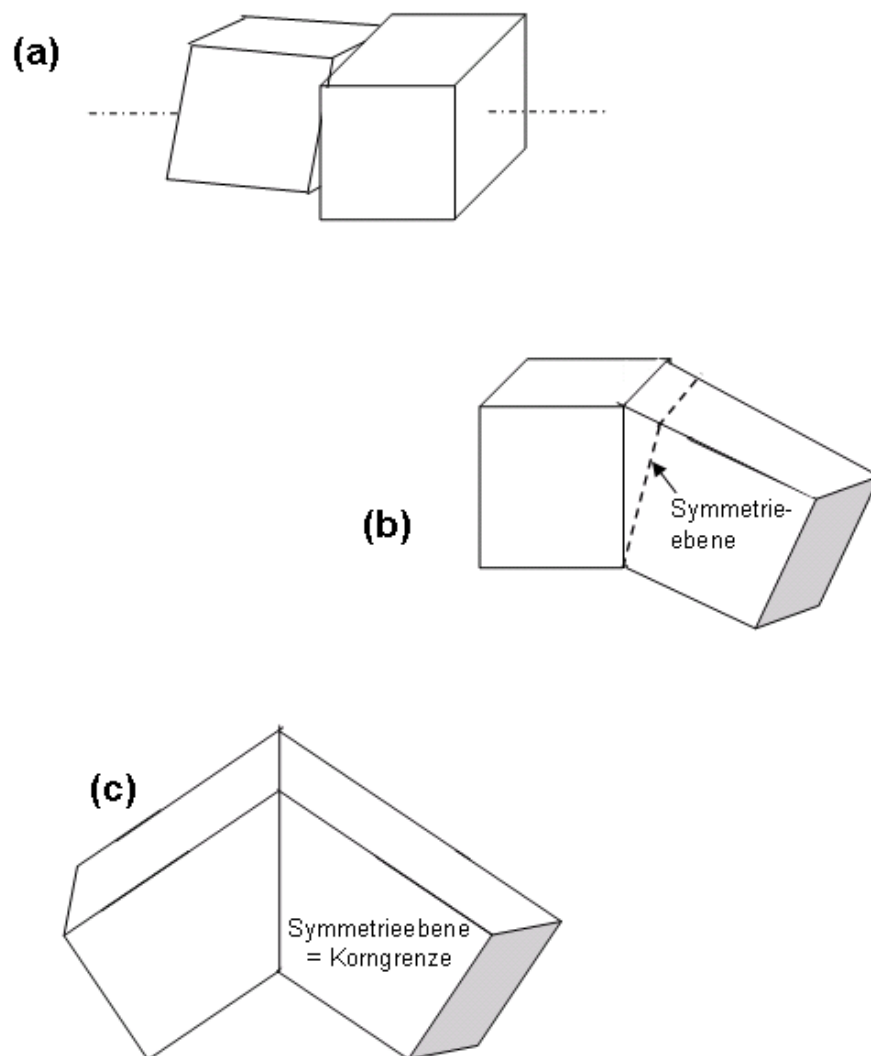


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung verschiedener Korngrenzentypen: (a) Drehkorngrenze, (b) asymmetrische Kippkorngrenze, (c) symmetrische Kippkorngrenze (nach[7])

Da die Kristallstruktur in zwei, durch eine Korngrenze getrennten, Kristallbereichen dieselbe ist, ist die Transformation, welche das Kristallgitter eines Kornes in ein benachbartes überführt, eine reine Rotation. Steht die Drehachse dabei im rechten Winkel auf die Grenzfläche der beiden Körner, so spricht man von einer Drehkorngrenze. Korngrenzen, die parallel zur Drehachse liegen werden Kippkorngrenzen genannt. Liegen dabei die kristallographischen Richtungen der aneinandergrenzenden Gitter spiegelbildlich zueinander, mit der Korngrenze als Spiegelebene, so spricht man von einer symmetrischen Kippkorngrenze. Alle anderen Kippkorngrenzen werden als asymmetrische Kippkorngrenzen bezeichnet.

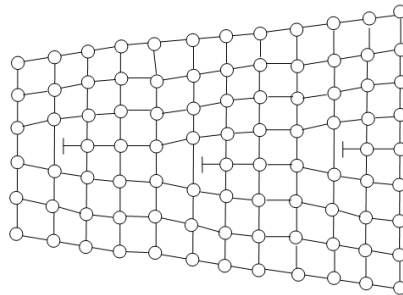


Abbildung 2.6: Aufbau einer symmetrischen Kleinwinkelkipkorngrenze (nach [7])

Die Gitterpunkte der ungestörten Gitter ergeben sich aus den energetisch günstigsten Positionen der angeordneten Atome. Abweichungen von dieser Idealstruktur, wie sie im Fall einer Korngrenze zwingend notwendig sind, sind mit einer Erhöhung der Gesamtenergie verbunden und werden daher von der Kristallstruktur so gut wie möglich kompensiert. Bei nur kleinen Orientierungsunterschieden ( $\theta < 15^\circ$ ) erfolgt diese Kompensation und damit der Aufbau der Korngrenze vollständig aus Versetzungen (Kleinwinkelkorngrenze), was zum Beispiel durch hochauflösende TEM-Aufnahmen nachweisbar ist. Die Versetzungsstruktur einer symmetrischen Kleinwinkelkipkorngrenze zeigt Abbildung 2.6.

Bei aneinandergrenzenden Kristallbereichen mit Orientierungsunterschieden  $\theta > 15^\circ$  (Großwinkelkorngrenzen) versagt das Versetzungsmodell. Im Idealfall ordnen sich die Atome

dann in einem so genannten Koinzidenzgitter an, also an jenen Punkten, wo Gitterpunkte der ungestörten Gitter der beiden benachbarten Kristallgitter zusammenfallen. Eine große Anzahl solcher zusammenfallenden Punkte existiert jedoch nur für ganz bestimmte Orientierungsbeziehungen der Körner. Im allgemeinen Fall wird der Kristall zunächst versuchen, unter Beibehaltung der Punktdichte des Koinzidenzgitters, eine möglichst ideale Passung zu erreichen und Abweichungen von dieser, ähnlich wie im Fall der Kleinwinkelkorngrenzen, durch entsprechend eingebaute Störungen zu kompensieren.

Eine solche Anordnung der Atome muss jedoch nicht die energetisch günstigste sein. Tatsächlich geht in einer realen, relaxierten Korngrenze fast immer die Koinzidenz verloren, es bleibt aber eine Periodizität erhalten. Diese Strukturierung kann durch Polyeder beschrieben werden und hängt von der Orientierungsbeziehung der Körner ab.

### **Phasengrenzflächen [7]**

Die Situation an einer Phasengrenzfläche ist komplizierter als im Fall der Korngrenze, da die aneinandergrenzenden Bereiche nicht nur unterschiedliche Orientierungen, sondern auch unterschiedliche Gitterstruktur besitzen. Im einfachsten Fall sind nur die Gitterkonstanten der beiden Phasen etwas verschieden. Dann entsteht, wenn es keinen Orientierungsunterschied gibt, eine kohärente Phasengrenze, durch welche sich die Gitterebenen stetig fortsetzen. Bei größeren Unterschieden der Gitterkonstanten, wird es energetisch günstiger, die Fehlpassung durch Versetzungseinbau zu kompensieren (Teilkohärenz). Bei Phasen unterschiedlicher Gitterstrukturen geht die Kohärenz vollständig verloren. Es entsteht eine energetisch möglichst günstige, inkohärente Phasengrenze.

Reale Phasengrenzen, insbesondere künstlich erzeugte, sind oft kompliziert strukturiert und nicht im Gleichgewicht. Eine atomistische Beschreibung ihrer Eigenschaften ist häufig nicht möglich. Stattdessen werden sie phänomenologisch, z.B. durch ihre Grenzflächen-  
spannung, beschrieben.

## 2.1.2 Elastizität und (starke) plastische Verformung

Festkörper setzen einer äußeren Krafteinwirkung einen Formänderungswiderstand entgegen; es entsteht eine innere Spannung. Bei kleinen Verformungen und Kräften ist die Formänderung der angreifenden Kraft proportional (Hookesches Gesetz). Für größere Verformungen entsteht jedoch eine zunehmende Nichtlinearität zwischen Spannung und Dehnung.

Im ersten elastischen Bereich der Verformung nimmt ein Festkörper nach Entlastung seine ursprüngliche, unverformte Gestalt sofort wieder an. Vor allem viele metallische Werkstoffe können jedoch, weit über diesen elastischen Bereich hinaus, dauerhaft plastisch verformt werden. Die Verformbarkeit eines Materials, welche als Duktilität bezeichnet wird, kann durch seine Bruchdehnung  $A$ , also die maximale relative Längenänderung im Zugversuch, beschrieben werden. Danach unterteilt man Werkstoffe in drei Kategorien:

spröde Werkstoffe	$A \approx 0.1\%$	- z.B. keramische Werkstoffe
duktiler Werkstoffe	$A \approx 10\%$	- Metalle, Legierungen
superplastische Werkstoffe	$A \approx 1000\%$	- spezielle, feinkörnige Legierungen

Eine Auftragung der Spannung  $\sigma$  gegen die relative Längenänderung  $\epsilon$  ergibt das technische Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines Materials, wie es die durchgezogene Kurve in Abbildung 2.7 zeigt. Bis zum Erreichen einer Streckgrenze  $R_p$  (Fließgrenze, kritische Schubspannung) dehnt sich der Festkörper elastisch. Danach erfolgt ein, im Allgemeinen kontinuierlicher, Übergang in den plastischen Bereich. Hier steigt die Spannung mit der Dehnung zunächst weiter an, jedoch nicht mehr linear (Verfestigung), erreicht dann

ein Maximum  $R_m$  (Zugfestigkeit) und fällt wieder ab, bis schließlich die Bruchdehnung erreicht ist. Der scheinbare Spannungsrückgang im letzten Bereich der Kurve wird als geometrische Entfestigung bezeichnet. Ist die Zugfestigkeit erreicht, bildet eine Zugprobe zunächst eine Einschnürung aus, der Querschnitt verringert sich lokal immer weiter und die Probe bricht schließlich an dieser Stelle. Berücksichtigt man diese Querschnittsänderung, so erhält man die wahre Spannungs-Dehnungs-Kurve eines Materials, wie sie in Abbildung 2.7 als gestrichelte Kurve dargestellt ist.

Im plastischen Bereich bleiben Verformungen eines Festkörpers erhalten, die Atome müssen also ihre Position dauerhaft ändern. Unter Beibehaltung der Kristallstruktur ist eine solche Formänderung nur möglich, wenn sich ganze Kristallbereiche entlang einer kristallographischen Ebene um ganzzahlige Vielfache des Atomabstandes verschieben.

Als die theoretische Schubfestigkeit eines Materials bezeichnet man jene Spannung, die notwendig ist, um zwei starre Kristallteile um einen Atomabstand gegeneinander zu verschieben. Die tatsächliche kritische Schubspannung von Metallen und Legierungen ist jedoch um Größenordnungen kleiner als die theoretische Schubfestigkeit. Der Grund hierfür ist, dass die Bewegung der Atome nicht gleichzeitig, sondern zeitlich nacheinander erfolgt, wobei eine Versetzung den Kristall durchwandert.

Zur Bewegung einer Versetzung auf ihrer Gleitebene muss diese eine Konfiguration erhöhter Energie überwinden. Die dazu nötige Kraft, die sogenannte Peierls-Spannung  $\tau_P$ , ist proportional zum Schubmodul  $G$  sowie exponentiell abhängig vom Gleitebenenabstand  $d$  und dem Burgersvektor  $b$  (Gleitrichtung) der Versetzung.

$$\tau_P \propto G \exp\left(-C \frac{d}{b}\right) \quad (2.2)$$



Deshalb wird in fcc-Kristallen ausschließlich Gleitung von Versetzungen mit Burgers-Vektoren in Richtung der (dichtest gepackten) Flächendiagonale auf (111)-Ebenen (mit größtem Netzebenenabstand) beobachtet. [7]

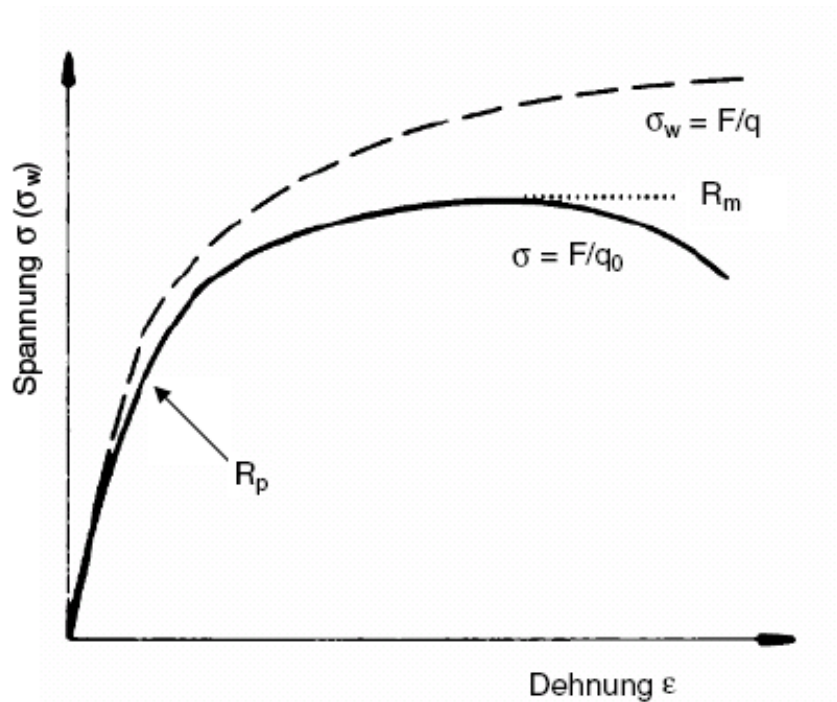


Abbildung 2.7: Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines Materials für nominelle (durchgezogene Kurve) und wahre (gestrichelte Kurve) Spannung [7]

### Stark plastisch verformte Materialien [5]

Wie bereits einleitend beschrieben ist starke plastische Verformung (Severe Plastic Deformation, SPD) ein möglicher Zugang zur Herstellung von Bulk-Nanostrukturen: SPD führt zu einer feinen Struktur mit hohen Defektdichten und damit zu außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften. Insbesondere schreibt man SPD-Materialien hohe Festigkeit in Verbindung mit guter Duktilität zu, was auch positiven Einfluss auf das Ermüdungsverhalten, also die Beständigkeit eines Materials bei zyklischer Belastung, hat.

Diese wichtigen mechanischen Eigenschaften zeigen typischerweise ein gegenläufiges Verhalten: ein Material ist entweder fest oder duktil, aber selten beides. Der Grund hierfür

liegt in den Mechanismen der plastischen Verformung, der Erzeugung und Wanderung von Versetzungen, welche in sich verfeinernden Mikrostrukturen immer stärker behindert werden (Verfestigung). Starke plastische Verformung führt zwar im Allgemeinen zu einer schwächeren Abnahme der Duktilität als konventionelle Verformung, wie zum Beispiel Kaltwalzen, trotzdem weisen aber auch die meisten SPD-Materialien, verglichen mit dem jeweiligen Material in grober Körnung, eine verringerte Duktilität auf, verfügen jedoch über eine stark erhöhte Festigkeit.

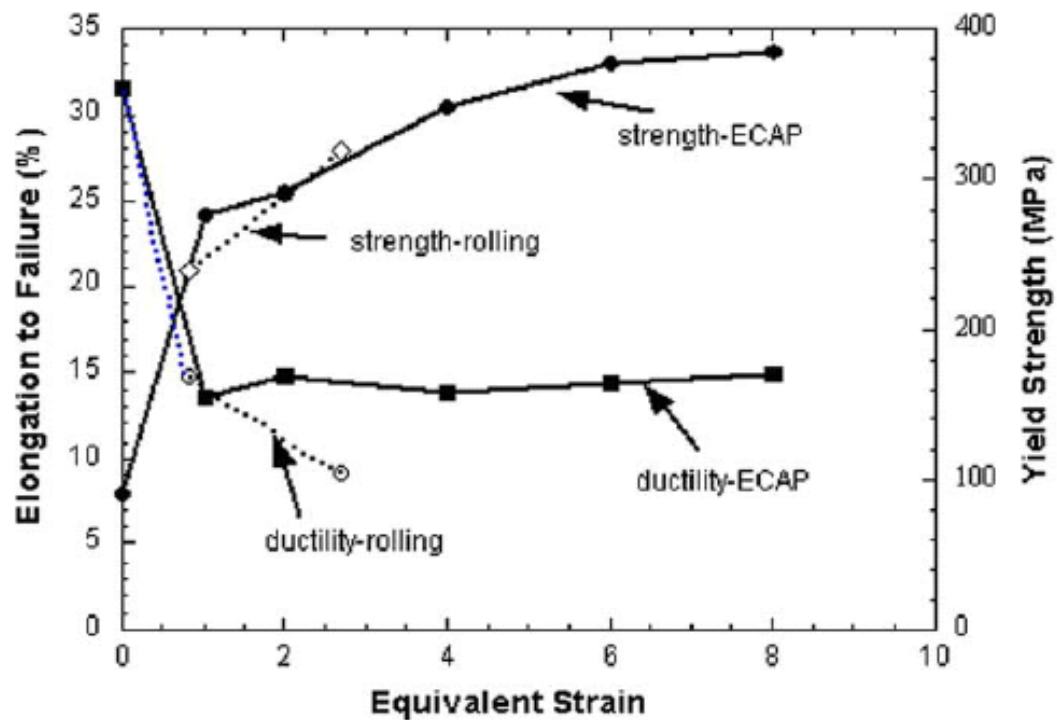


Abbildung 2.8: Vergleich von Festigkeit (yield strength) und Duktilität (elongation to failure) einer Al-3004-Legierung, bearbeitet mittels Kaltwalzen (gepunktet) bzw. ECAP (durchgezogene Linien) bis zu verschiedenen Verformungsgraden (equivalent strain) [5]

Abbildung 2.8 zeigt den Verlauf von Festigkeit und Duktilität bei konventioneller Verformung (Kaltwalzen) und starker plastischer Verformung (ECAP) am Beispiel einer Aluminium-Legierung. Die Festigkeit steigt in ähnlichem Maße an, die Duktilität jedoch zeigt ein sehr unterschiedliches Verhalten: Während sie bei Walzverformung kontinuierlich

abnimmt, stagniert die Verringerung der ECAP-Duktilität bei einem Verformungsgrad von etwa 100% (was der Verformung in einem ECAP-Durchlauf entspricht).

Bei noch stärkerer plastischer Verformung eines Metalls kann sich, wie in Abbildung 2.9 beispielhaft am Spannungs-Dehnungs-Diagramm für grobkörniges, kaltgewalztes und unterschiedlich stark ECAP-verformtes Kupfer gezeigt wird, die Duktilität sogar wieder steigern, was anfangs als das 'Paradoxon von Festigkeit und Duktilität in SPD-Metallen' bezeichnet wurde: die Steigerung der Duktilität ist in diesem Fall deutlicher als die Erhöhung der Festigkeit des Materials. Erklärt wird dieser Effekt durch den gesteigerten Anteil an Großwinkelkorngrenzen bei starker Verformung und die damit verbundene Änderung der dominanten Verformungsmechanismen.

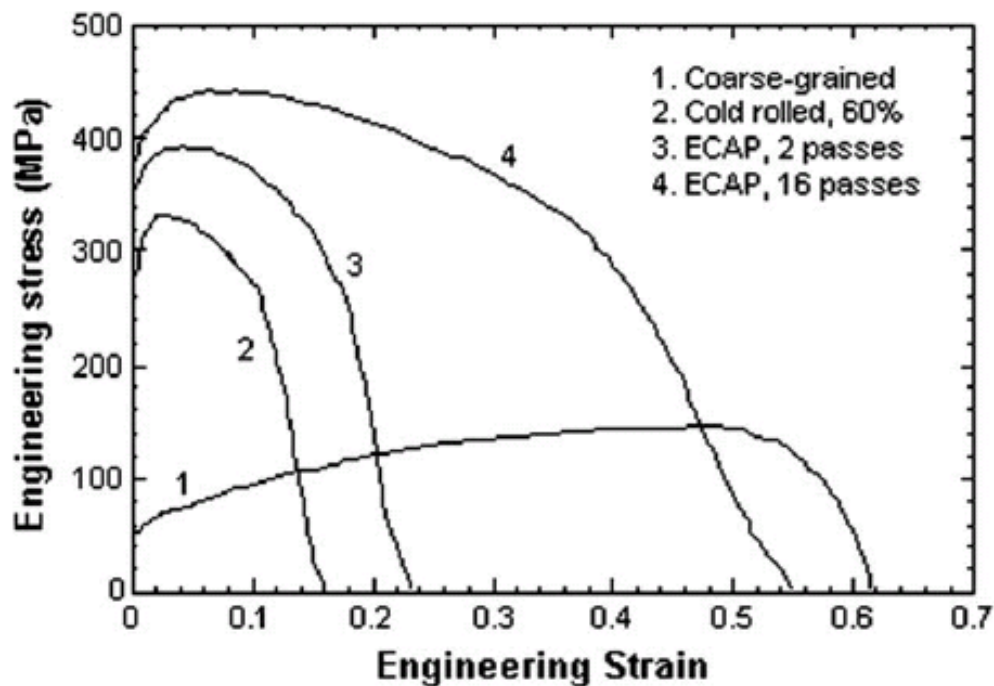


Abbildung 2.9: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für grobkörniges und unterschiedlich stark verformtes Kupfer [5]

## 2.2 Strukturänderung bei thermischer Behandlung und Kissinger-Analyse

### 2.2.1 Erholung, Rekristallisation und Kornvergrößerung

Der verformte Zustand eines Materials ist grundsätzlich instabil, da die durch Verformung erzeugte Defektstruktur kein Bestandteil des thermodynamischen Gleichgewichts ist. Bei entsprechend niedriger Verformungstemperatur bleibt der verformte Zustand jedoch erhalten, weil die Struktur mechanisch stabil ist, für eine Veränderung also eine hohe Energie nötig wäre (Aktivierungsenergie). Durch geeignete Wärmebehandlung können diese energetischen Hindernisse jedoch überwunden werden und die Defekte wieder ausheilen. Dabei verringert sich beispielsweise die durch die Verformung gesteigerte Festigkeit wieder. Hierfür gibt es grundsätzlich zwei verschiedene Ursachen: Erholung und Rekristallisation. Je nachdem ob diese Prozesse während der Verformung oder erst im Anschluss an die (Kalt-)Verformung beim Glühen ablaufen unterscheidet man dabei zwischen dynamischer und statischer Erholung/Rekristallisation.

Die Erholung umfasst jene Vorgänge, bei denen lediglich Auslöschung und Umordnung von Versetzungen stattfindet. Als Rekristallisation, oder genauer statische primäre Rekristallisation, bezeichnet man die Gefügeneubildung bei der Wärmebehandlung. Es entstehen zunächst sehr kleine Körner (Keimbildung), die dann auf Kosten des verformten Gefüges wachsen bis sie zusammenstoßen, bzw. das verformte Gefüge vollständig aufgezehrt haben (Keimwachstum).

Bei fortgesetzter Glühung eines primär rekristallisierten Gefüges nimmt die Korngröße in der Regel noch weiter zu. Steigt der mittlere Korndurchmesser des Gefüges gleichmäßig, so spricht man von stetiger Kornvergrößerung. Unter unstetiger Kornvergrößerung versteht man, im Gegensatz dazu, ein sehr starkes Wachstum einiger weniger Körner, während die restlichen Körner praktisch überhaupt nicht wachsen. Diese unstetige Kornvergrößerung

wird, wegen ihrer Ähnlichkeit zur, durch Bildung und Wachstum von Keimen charakterisierten, primären Rekristallisation auch als sekundäre Rekristallisation bezeichnet. [7]

### **Temperaturbehandlung stark plastisch verformter Materialien**

Untersuchungen der Erholung und Rekristallisation in SPD-Materialien wurden u.a. von Molodova und Mitarbeitern an ECAP-verformtem Kupfer durchgeführt [8]. Untersucht wurde reines Kupfer mit einer Korngröße von 440nm und einem verbleibenden Anteil an Kleinwinkelkorngrenzen von etwa 50%.

Während der Wärmebehandlung konnte statische primäre Rekristallisation beobachtet werden, deren Aktivierungsenergie sich mit steigender Verformung verringert, bis sich nach etwa vier ECAP-Schritten eine Sättigung einstellt. Diese Verringerung lässt sich durch die massiv gestörte Struktur erklären: Die beobachtete Aktivierungsenergie setzt sich zusammen aus den Aktivierungsenergien für Keimbildung und Korngrenzenwanderung. In stark plastisch verformtem Material mit einem hohen Anteil an Großwinkelkorngrenzen ist jedoch die thermische Aktivierung des Keimbildungsprozesses nicht nötig.

Die Korngröße nach der Rekristallisation verringert sich mit steigendem Verformungsgrad der wärmebehandelten Probe. Grund hierfür ist die steigende Anzahl an Keimen. Durch die feinere resultierende Kornstruktur erhöht sich auch die Festigkeit nach der Rekristallisation mit dem Verformungsgrad.

### **2.2.2 Kissinger-Analyse**

Die Kissinger-Analyse [9] ist eine Methode zur Beschreibung der Kinetik chemischer Reaktionen mittels Differenzthermoanalyse (DTA). Dazu wird eine Probe mit konstanter Heizrate aufgeheizt und ihr Temperaturverlauf mit einer Referenzprobe verglichen. Durch

thermisch aktivierte Prozesse in der Probe ergeben sich hierbei Unterschiede, wobei endotherme Prozesse zu negativen, exotherme Prozesse zu positiven Abweichungen von der Referenz führen. Die Temperatur, bei welcher in einem Material die maximale Abweichung beobachtet wird, die so genannte Peak-Temperatur, ist die Temperatur der maximalen Reaktionsrate und hängt von kinetischen Materialkonstanten und der Heizrate ab.

Bei chemischen Reaktionen erster Ordnung ergibt sich die Reaktionsrate, also die Änderung des bereits reagierten Anteils  $x$  einer Substanz, zum Zeitpunkt  $t$  als

$$\frac{dx}{dt} = A(1 - x) \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.3)$$

[9], wobei  $R$  die Gaskonstante ist, die Temperatur  $T$  in Kelvin eingesetzt wird und  $A$  sowie  $Q$  Materialkonstanten sind.  $Q$  wird als Aktivierungsenergie bezeichnet und kann als Energiebarriere der Reaktion interpretiert werden.  $A$  wird oft Frequenzfaktor genannt und ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit der Reaktion.

An den Extremstellen der Reaktionsrate ist ihre Ableitung nach der Zeit gleich Null. Somit ergibt sich bei einer konstanten Heizrate

$$\phi = \frac{dT}{dt} \quad (2.4)$$

das Maximum der Umwandlung bei einer Peak-Temperatur  $T_m$ , für die gilt:

$$A \exp\left(-\frac{Q}{RT_m}\right) = \frac{Q\phi}{RT_m^2} \quad (2.5)$$

Aus Gleichung (2.5) lässt sich die Beziehung

$$\frac{d\left(\ln \frac{\phi}{T_m^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)} = -\frac{Q}{R} \quad (2.6)$$

ableiten. Ein Auftrag von  $\ln(\phi/T_m^2)$  als Funktion von  $1/T_m$  aus experimentellen Daten sollte also eine Gerade ergeben, aus deren Steigung  $(-Q/R)$  die Aktivierungsenergie bestimmt werden kann. Wenn  $Q$  bekannt ist, kann aus Gleichung (2.5) auch  $A$  bestimmt werden.

Werden Messungen wie hier bei linearem Aufheizen durchgeführt, so ergeben sich oft niedrigere Werte für Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor als erwartet bzw. in isothermen Messungen festgestellt werden - so auch in der zitierten Quelle. Der Grund hierfür ist der Temperaturgradient in der Probe. [9] Eine Möglichkeit, diese Diskrepanz zwischen gemessener und tatsächlicher Proben temperatur zu berücksichtigen, ist die in Kapitel 3.2 beschriebene Temperaturkalibrierung.

# Kapitel 3

## Experimentelle Methoden

### 3.1 Severe Plastic Deformation

Wie bereits beschrieben, ist starke plastische Verformung (SPD) ein möglicher Zugang zur Erzeugung von Bulk-Nanomaterialien. Um große Verformungsgrade ( $\epsilon > 10$ ) zu erreichen sind spezielle Methoden notwendig, da die Bearbeitung eines Werkstoffes mit zunehmender Verformung immer schwieriger wird. Bei Verformungsgraden im Bereich von  $\epsilon = 10-50$  tritt in vielen Materialien eine Sättigung der Strukturverfeinerung auf.

Die Technik, mittels derer die Verfeinerung erreicht wird, beeinflusst die resultierende Mikrostruktur. Abhängig von der Art der Verformung lassen sich die verschiedenen SPD-Methoden in folgende Gruppen unterteilen [10]:

- Scherverformung
- Equal Channel Angular Pressing (ECAP)
  - High Pressure Torsion (HPT)
  - Constrained Groove Pressing (CGP)



- Walzverformung - Accumulative Roll Bonding (ARB)
- zyklische Kompression - Cyclic Channel Die Compression
- Cyclic Extrusion Compression
- Continuous Cyclic Bending

### High Pressure Torsion [10]

Die SPD-Technik, welche in dieser Diplomarbeit zur Anwendung kommt, ist High Pressure Torsion (HPT). Bei dieser Methode wird, wie in Abbildung 3.1 gezeigt, die zu verformende Probenscheibe zwischen zwei Stempel gelegt, welche dann zusammengepresst und gegeneinander verdreht werden, was in der Probe eine stark anisotrope Struktur mit in Verformungsrichtung elongierten Körnern erzeugt. Um die Haftung zwischen Stempeln und Probe zu optimieren, wird, abhängig vom Material, ein Anpressdruck von 1-10GPa angelegt, welcher gleichzeitig die Entstehung von Rissen unterdrückt. Das macht HPT zur einfachsten Technik um sehr hohe Verformungen zu erreichen, sogar in schwer verformbaren Materialien. Außerdem ist es möglich, die Verformung in einem breiten Temperaturbereich durchzuführen.

Eine Probenscheibe der Dicke  $d$ , an welcher  $n$  HPT-Umdrehungen durchgeführt wurden, besitzt im Abstand  $r$  vom Scheibenmittelpunkt (Radius) eine Scherverformung  $\gamma$  von [10]

$$\gamma = n \frac{2r\pi}{d} \quad (3.1)$$

Die hierzu äquivalente relative Längenänderung  $\epsilon$  (Mises-Strain) berechnet sich über [10]

$$\epsilon = \frac{\gamma}{\sqrt{3}} \quad (3.2)$$

Am Erich Schmid Institut Leoben (ESI), wo die Probenverformungen für diese Diplomarbeit durchgeführt wurden, stehen zwei HPT-Apparaturen für zwei unterschiedliche Scheibengrößen zur Verfügung. Die Verformung erfolgte bei Raumtemperatur mit der größtmöglichen Probengröße - einem Scheibendurchmesser von 30mm. In diesem Aufbau ist jedoch, im Gegensatz zu der in Abbildung 3.1 gezeigten HPT-Maschine, keine Drehmomentmessung während der Verformung möglich.

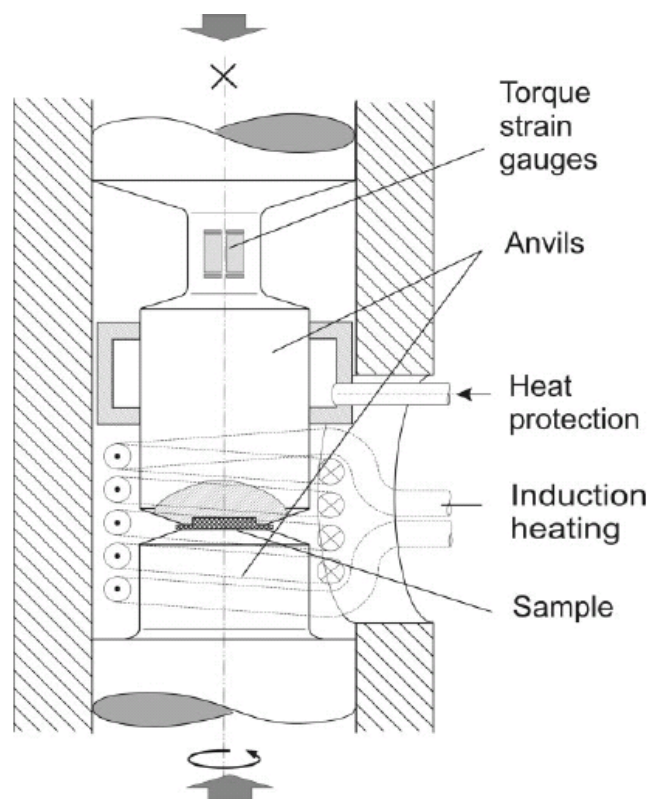


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau einer HPT-Apparatur mit variablem Stempel-Anpressdruck, variabler Rotationsgeschwindigkeit und direkter Drehmomentmessung [10]

## 3.2 Zeitabhängige Differenz-Dilatometrie

Zwischen einem realen und einem idealen Kristall derselben Atomanzahl besteht ein Unterschied in ihren Volumina. Dieses so genannte freie Volumen, oder auch Überschussvolumen, ist an Kristallbaufehlern, wie zum Beispiel Gitterleerstellen, Versetzungen oder Korngrenzen lokalisiert. Mit der Entstehung oder Ausheilung solcher Defekte ist also eine makroskopische Volumenänderung eines Kristalls verbunden. Eine Methode, welche die direkte Messung der absoluten Konzentration dieses überschüssigen Volumens ermöglicht, ist die Dilatometrie. Dabei wird die makroskopische Längenänderung einer Probe während der Wärmebehandlung gemessen.

Geht man von einer isotrop strukturierten Probe aus, so lässt sich aus der relativen Längenänderung einer Probe direkt auf die relative Änderung des Volumens schließen. Für eine Probe der Ausgangslänge  $l$ , entspricht eine gemessene Längenänderung  $\Delta l$  einer Volumenänderung von

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \frac{\Delta l}{l} \quad (3.3)$$

zu welcher sowohl die thermische Ausdehnung der Probe, als auch irreversibel ausgeheiltes Überschussvolumen beitragen. [11]

Traditionelle Dilatometer arbeiten mit optischen Interferometern: die Längenänderung wird durch die Interferenz zweier Laserstrahlen, welche an zwei axial versetzten Positionen einer Probe reflektiert werden, bestimmt. In diesem Aufbau sind jedoch nur isotherme Messungen sinnvoll. Deshalb ergeben sich Probleme durch den Einschwingvorgang. Zudem können schnell ablaufende Ausheilprozesse unter Umständen nicht detektiert werden.

Ein Problem bei nichtisothermer Prozessführung ist andererseits die Trennung von thermischer Volumenänderung und defektbedingtem, freiem Volumen. Diese können jedoch

durch eine gleichzeitige Messung des Gitterparameters mittels Röntgenbeugungsanalyse (XRD) unterschieden werden, da sowohl das makroskopische Probenvolumen als auch das Volumen der Einheitszelle durch die Gitterrelaxation in der Nähe eines Kristalldefekts beeinflusst werden. Dies wird als differentielle Dilatometrie bezeichnet. [12]

In dieser Diplomarbeit kommt eine andere Variante zur Anwendung, die Differenz-Dilatometrie. Hierbei werden simultan die Längenänderungen der Probe und einer defektarmen Referenzprobe vermessen. Daraus ergeben sich Differenzkurven, welche ausschließlich die irreversibel ausgeheilte Menge an Überschussvolumen zeigen. Die Messungen erfolgen bei linearem Aufheizen. Dies vermeidet Einschwingvorgänge und ermöglicht es, auch schnelle Prozesse zu detektieren. Durch die zeitliche Auflösung können Defekte anhand ihrer charakteristischen Ausheilkinetik gegebenenfalls voneinander unterschieden werden. [11]

### **Linseis L75VD500 LT Dilatometer [13]**

Für die dilatometrischen Messungen dieser Diplomarbeit wurde ein Linseis L75VD500 LT Dilatometer verwendet, welches in Abbildung 3.2 gezeigt ist.

Dieses Dilatometer ist ein vollständiges Gerätesystem und wird mithilfe des zugehörigen Softwarepakets Linseis *TA-WIN* und *WIN-DIL* vom PC aus betrieben. Es ermöglicht eine hochauflösende Messung der Längenänderung einer Probe mit einer Genauigkeit von 150nm (laut Herstellerangaben!). Die absolute Länge der Probe muss dazu allerdings bekannt sein.

Das Messgerät ist prinzipiell für die Vermessung verschiedenst beschaffener Probenmaterialien bei programmierter Temperaturänderung geeignet. Im Laborbetrieb werden jedoch nur Feststoffe untersucht. Für diese Diplomarbeit wurden Messungen in einem Temperaturbereich von 0°C bis 400°C durchgeführt. Die Maximaltemperatur des Dilatometerofens (Notabschaltung) liegt bei 550°C.

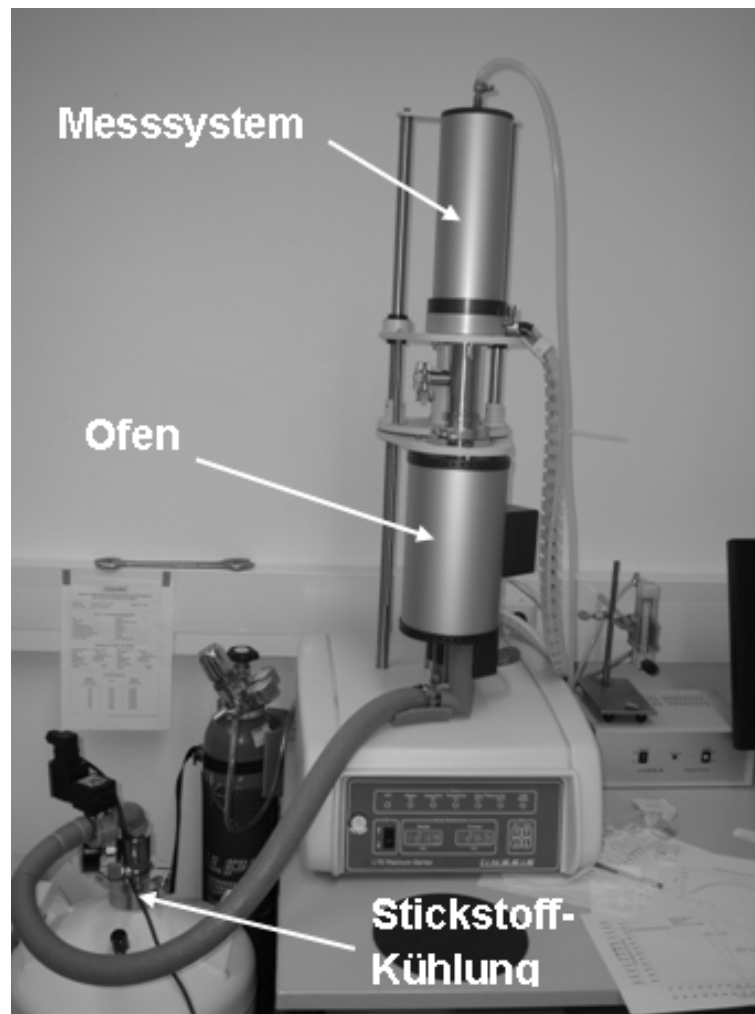


Abbildung 3.2: Linseis L75VD500 LT Dilatometer

Die Proben stehen auf einer Plattform aus Quarzglas und werden von oben, bei vernachlässigbarer Belastung, von Quarzglasstempeln (Schubstangen, pushrods) berührt. Darüber werden ihre Längenänderungen mit hochauflösenden induktiven Wegaufnehmern gemessen. Ein solcher LVDT-Positionssensor (linearer variabler Differential-Transformator) wird in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt. Der Positionssensor jedes Dilatometerstempels ist als Differential-Transformator aufgebaut, dessen Spule aus einer mit einer Erreger-Wechselspannung gespeisten Primärwicklung und zwei Sekundärwicklungen besteht, welche über einen Kern gekoppelt sind. Die so in die Sekundärwicklungen induzierte Spannung ist abhängig von der Position des Kerns, welcher durch die Längenänderung der

Probe verschoben wird. Das Ausgangssignal ist die Differenz der beiden Sekundärspannungen. Diese ist Null in Mittelstellung und steigt linear mit der Verschiebung des Kerns aus der Mittellage an (siehe Abbildung 3.3, unten). [14]

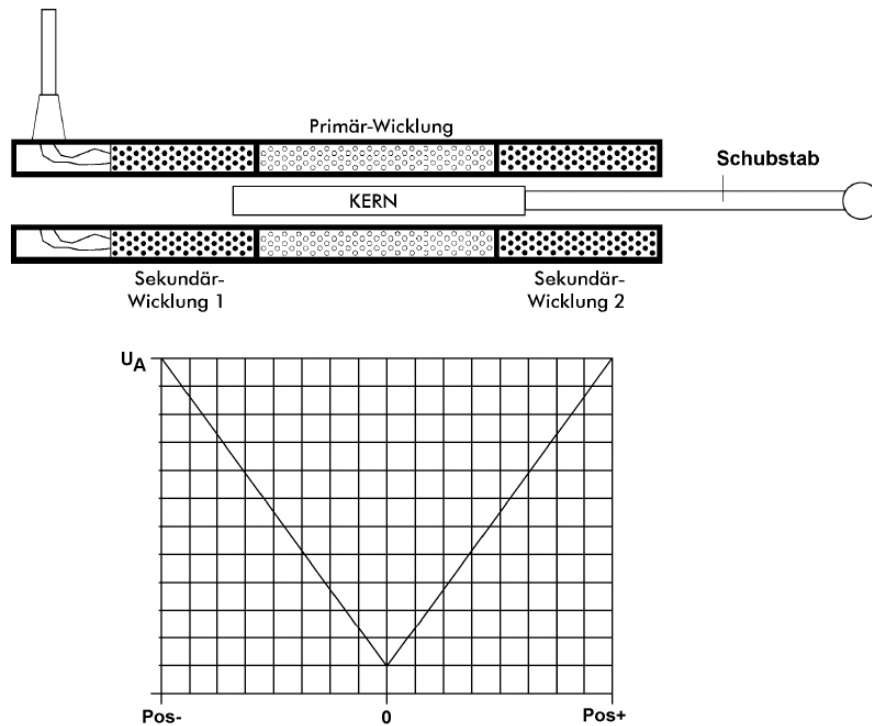


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des induktiven Wegaufnehmers eines Dilatometerstempels (oben) und Abhängigkeit der Ausgangsspannung von der Position des Kerns (unten). [14]

Abbildung ?? zeigt schematisch den Aufbau der Mechanik des Längen-Messsystems des Dilatometers, wobei jedoch Abweichungen zu dem in dieser Diplomarbeit verwendeten Gerät bestehen: im verwendeten Gerät können zwei Proben simultan, nebeneinander stehend vermessen werden. Außerdem befindet sich das Messsystem oberhalb des Probenhalters. Dieser wird nach unten in die Ofenkammer eingefahren (vgl. Abbildung 3.2).

Experimente können in dieser Anlage sowohl unter Gasfluss als auch im Vakuum erfolgen. Die Messungen für diese Diplomarbeit wurden bei Argonfluss durch die Ofenkammer durchgeführt.



### Temperatureichung [15]

Um die in der Probe ablaufenden Prozesse möglichst gut auflösen zu können, wurden die dilatometrischen Messungen bei konstanter Heizrate durchgeführt. Die Temperatur wird dabei mit einem, in der Ofenkammer befindlichen Thermoelement bestimmt. Wie bereits in Kapitel 2.2 erwähnt, liefert eine solche Temperaturmessung jedoch die Temperatur an der Probenoberfläche, welche bei einer massiven Probe deutlich von der tatsächlichen Probenoberfläche abweichen kann. Die tatsächliche Probenoberfläche ist also um einen von der Heizrate abhängigen Betrag geringer als die gemessene Temperatur.

Zur Kompensation dieses Effekts wurde eine Temperaturkorrektur an Proben derselben Größe im Rahmen einer Bakkalaureatsarbeit bestimmt [15]. Dies erfolgte mit Hilfe des Curie-Punktes von Nickel welcher, unabhängig von der Heizrate, bei 358.2°C liegt und mit einer dilatometrisch auflösbaren Längenänderung einer Probe verbunden ist. Für die Temperaturkorrektur wurde also die Differenz  $\Delta T$  zwischen der am Curie-Punkt vom Dilatometer angezeigten (oberflächlichen) Probenoberfläche und der tatsächlichen Curie-Temperatur bestimmt. Die so ermittelten Korrekturwerte sind in der folgenden Tabelle aufgelistet:

Heizrate $\phi$ [K/min]	Temperaturkorrektur $\Delta T$ [K]
6.0	5.7
3.0	2.9
1.5	1.4

Weiters wurden für die Heizraten 10K/min bzw. 0.3K/min, welche in dieser Diplomarbeit ebenfalls zur Anwendung kommen, durch graphische Extrapolation Korrekturen von 9.5K bzw. 0.3K bestimmt. Die so ermittelten Korrekturwerte wurden für die jeweiligen Heizraten näherungsweise als konstant angenommen und bei allen Experimenten von der gemessenen Temperatur abgezogen.



# Kapitel 4

## Herstellung der Proben

### 4.1 Rohmaterial

Sämtliche Proben, welche im Rahmen dieser Diplomarbeit untersucht wurden, stammen aus einer einzigen, HPT-verformten Nickelscheibe. Als Ausgangsmaterial für diese Scheibe diente ein Nickel-Stab mit einem Durchmesser von 25.4mm und einer Reinheit von 99.99+%.

Für die HPT-Verformung werden Scheiben mit einem Durchmesser von 30mm benötigt. Deshalb wurde von diesem Stab eine Nickel-Scheibe mit einer Höhe von 1cm abgesägt und in der bereits beschriebenen HPT-Anlage des Erich Schmid Institutes Leoben in geeignete Form gestaucht. So entstand eine leicht gewölbte Scheibe mit maximaler Höhe in der Mitte ( $h_{i,0}=8.30\text{mm}$ ) und minimaler Höhe am Scheibenrand ( $h_{a,0}=7.55\text{mm}$ ).

Um bei der Herstellung und dem Stauchen entstandene Defekte wieder auszuheilen, wurde die gestauchte Scheibe dann in einem Vakuumofen für 60 Minuten bei 700°C geglüht. Danach wurde der Ofen abgeschaltet, um ein langsames Abkühlen zu gewährleisten und so ein erneutes Einschrecken von Defekten zu verhindern.

## 4.2 HPT-Verformung der Nickelscheibe

Am 30.11.2009 wurde die zuvor beschriebene, gestauchte und geglättete Nickelscheibe in der HPT-Anlage, in welcher auch die Stauchung der Scheibe durchgeführt worden war, stark plastisch verformt. Form und Abmessungen der Scheibe vor der Verformung zeigt Abbildung 4.1. Um ein Durchrutschen während des Verformens zu vermeiden, wurden Scheibe und Stempel vor dem Einbau sandgestrahlt. Die Daten des Verformungsprozesses sind in der folgenden Tabelle aufgelistet:

Bezeichnung der Scheibe	Ni HPT 5U
Verformung	5 Umdrehungen
Druck	2.2 GPa
Verformungsgeschwindigkeit	4 Umdrehungen/h
Dauer	75 min
Höhe in der Mitte nach HPT	7.92 mm
Höhe am Rand nach HPT	7.11 mm

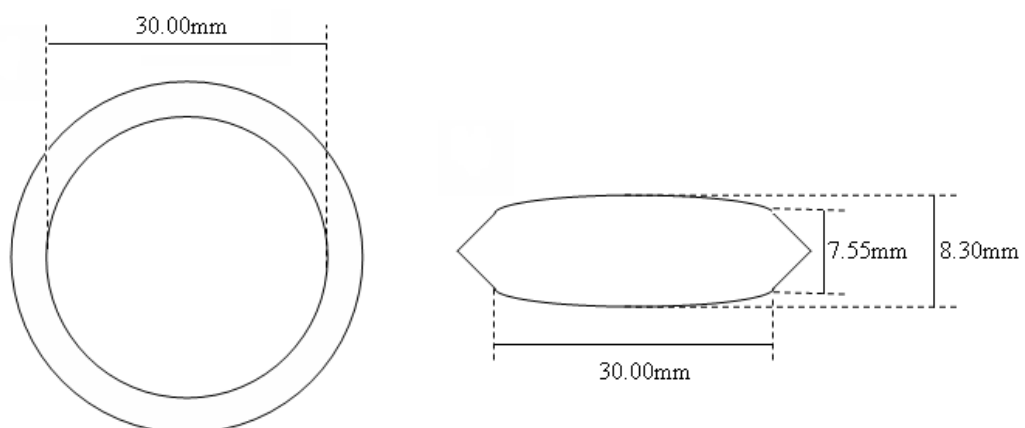


Abbildung 4.1: Abmessungen der gestauchten Ni-Scheibe in Draufsicht (links) und Querschnitt(rechts)

### 4.3 Probenpräparation für die Dilatometrie

In drei zeitlich getrennten Serien wurden bei vier verschiedenen Verformungsgraden, also mittleren Abständen vom Scheibenmittelpunkt, insgesamt 25 Probenstifte in achsialer Richtung und 4 Stifte in tangentialer Richtung aus der verformten Ni HPT 5U-Scheibe geschnitten und für die Messung im Dilatometer präpariert. Die Aufteilung der Proben-scheibe für die dilatometrischen Messserien sowie andere Messungen zeigt Abbildung 4.2.

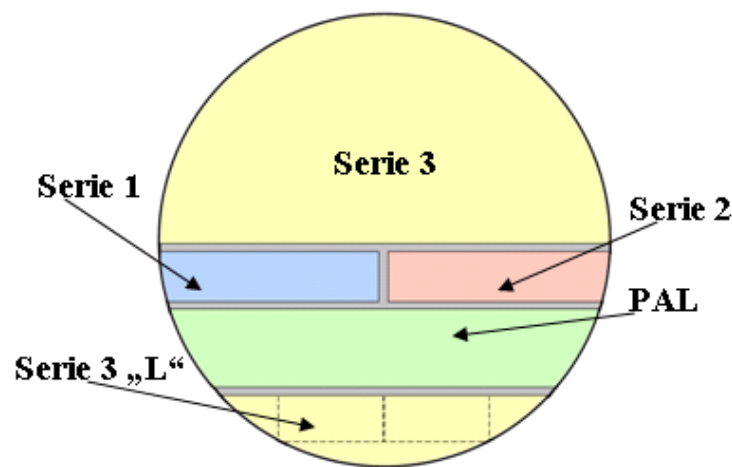


Abbildung 4.2: Schematische Draufsicht auf die Ni-Scheibe, farblich unterteilt nach Verwendungszweck: blau, rot und gelb für die Dilatometrie-Serien 1 bis 3 und grün für Positronenannihilation (PAL)

Für eine gute Stabilität im Dilatometer sind Stifte mit einer Grundfläche von etwa 3mm x 3mm ideal. Nach der Verformung wurde die Ni-Scheibe am ESI Leoben halbiert und die Probenstifte der Serie 1 (blaue Stifte in Abbildung 4.3) in dieser Abmessung unter Wasserkühlung mit einem Siliziumcarbid-Sägeblatt aus einer Scheibenhälfte gesägt. Graue schraffierte Bereiche zeigen dabei Verluste durch das 0.5mm breite Sägeblatt. Die Probenstifte erhielten die Bezeichnungen Randpunkt (RP) bei einem mittleren Abstand vom Scheibenmittelpunkt  $r_{RP}=12.1\text{mm}$ , Rand-Zentralpunkt (RZP) bei  $r_{RZP}=8.6\text{mm}$ , Zentralpunkt (ZP) bei  $r_{ZP}=5.2\text{mm}$  und Mittelpunkt (MP) bei  $r_{MP}=1.7\text{mm}$ .

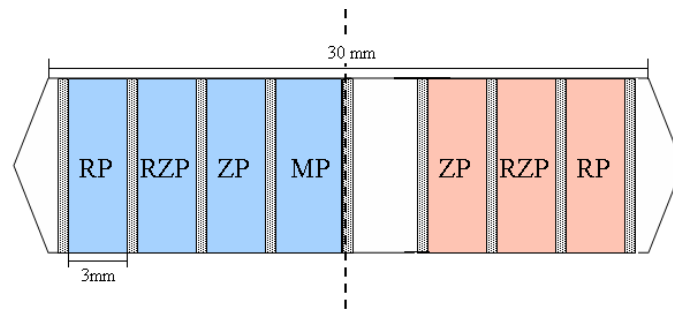


Abbildung 4.3: Querschnitt der Probenscheibe mit Dilatometrie-Stiften der Serien 1 (blau) und 2 (rot)

Die Probenstifte der Serien 2 und 3 wurden später an der TU Graz mit einer Low-Speed-Saw aus der verformten Nickel-Scheibe geschnitten. Diese Säge verfügt über ein diamant-besetztes Sägeblatt mit einer Breite von 3.5mm.

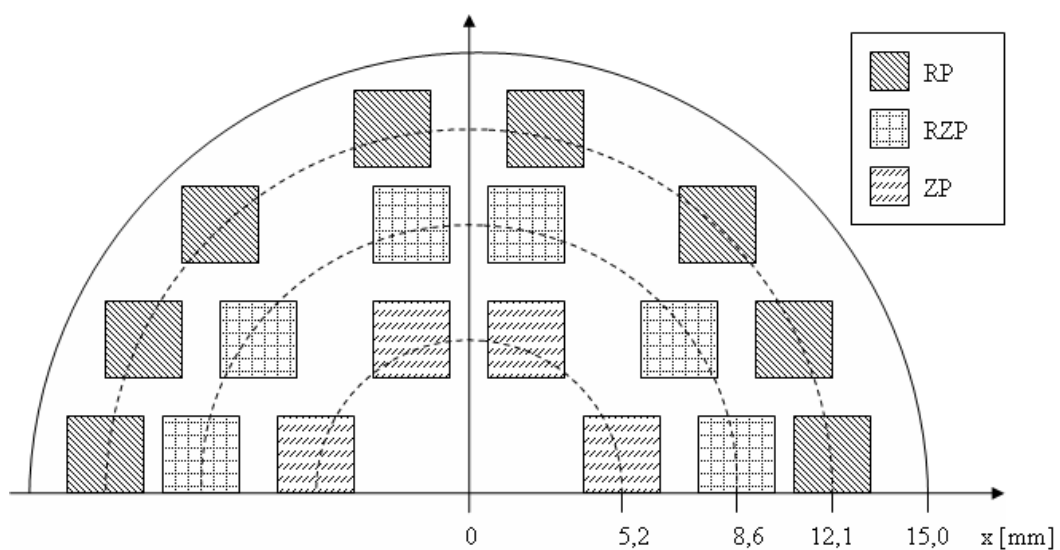


Abbildung 4.4: Schematische Draufsicht auf eine Hälfte der Ni-Scheibe mit der Lage der axialen Probenstifte der Serie 3

Die Probenreihe 2 umfasst drei Stifte und liegt der Serie 1 gegenüber (siehe Abbildungen 4.2 und 4.3). Für Probenreihe 3 wurde die bisher noch unbenutzte zweite Scheibenhälfte zunächst in vier Kreissehnen zerschnitten und dann in insgesamt 18 Stifte in axialer Richtung bei drei verschiedenen Radien gesägt, welche in Abbildung 4.4 skizziert sind.

Zusätzlich wurden vier Stifte, im Folgenden bezeichnet als Probenreihe 3 'L' für liegend, in Verformungsrichtung ('tangentialer Richtung') aus der anderen Scheibenhälfte gesägt, wobei auch die sandgestrahlten Seitenflächen entfernt wurden. Diese Stifte sind in Abbildung 4.2 gestrichelt eingezeichnet. In Draufsicht liegen jeweils zwei Stifte übereinander.

Durch die leicht nach außen gewölbte Form der HPT-Scheibe und die begrenzte Genauigkeit beim Sägen verfügen die auf diese Weise erzeugten Probenstifte nicht über planparallele Grund- und Deckflächen, was jedoch für eine stabile Messung im Dilatometer unbedingt notwendig ist. Um die nötige Planparallelität herzustellen, werden, wie in Abbildung 4.5 schematisch dargestellt, Grund- und Deckfläche jeder Probe rechtwinkelig zu einer ausgewählten Seitenfläche des Stiftes geschliffen. Dazu wird diese in der Abbildung rot gezeichnete Seitenfläche zunächst durch Einritzen markiert und der Probenstift mit UHU plus in einem Probenhalter fixiert um die Grundfläche des Stiftes zu schleifen. Anschließend wird der Ni-Stift in einem Ultraschall-Acetonbad vom Probenhalter abgelöst und die ausgewählte Seite an der gegenüberliegenden Wand des Probenhalters fixiert, um die Deckfläche zu schleifen. Danach wird der Probenstift erneut im Acetonbad abgelöst.

Anschließend muss die Planparallelität der Stifte noch überprüft werden. Eine erste Überprüfung ist möglich, wenn man die Probenstifte mit der Mikrometerschraube vermisst. Ist dabei auf einer Seite zwischen Probe und Mikrometerschraube ein Spalt erkennbar, so muss dieser Stift nochmals geschliffen werden. Weiters kann man die Stabilität auch direkt durch Einbauen ins Dilatometer überprüfen. Schlecht präparierte Proben wackeln beim Ein- oder Ausfahren der Dilatometersäule oder erreichen keine zufrieden stellende Genauigkeit bei der Stempelanpassung. Auch in diesem Fall muss der Stift erneut geschliffen werden.

Da der Verformungsgrad einer HPT-Scheibe in der Umgebung des Mittelpunkts nahezu Null und damit auch sicher deutlich außerhalb der Sättigungsverformung ist [16], wurde die Ausheilung der MP-Probe aus Serie 1 nicht dilatometrisch vermessen. Stattdessen sollte dieser Probenstift für alle anderen Messungen im Dilatometer als Referenzprobe

dienen. Dafür mussten jedoch zunächst die, durch die HPT-Verformung entstandenen, Defekte wieder ausheilen.

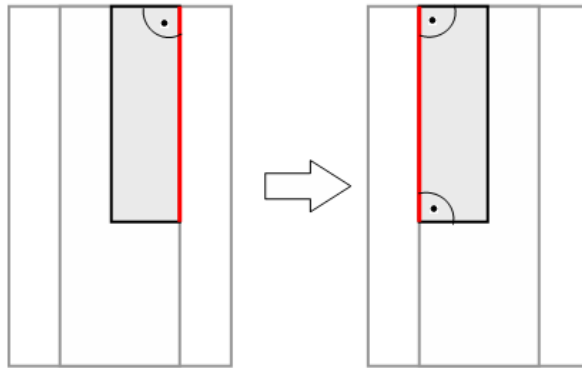


Abbildung 4.5: Schleifmethode zur Erzeugung planparalleler Grund und Deckflächen der Probenstifte

Noch vor dem Schleifen wurde die MP-Probe daher, wie zuvor schon die gestauchte Nickel-Scheibe, gegläht und konnte dann langsam abkühlen. Nach der Präparation wurde die Länge dieses Probenstiftes mit einer Mikrometerschraube auf  $l_{Ref}=7.72\text{mm}$  bestimmt. Von den übrigen 28 Probenstiften kann erwartet werden, dass sie sich (nahezu) in Sättigungsverformung befinden. Sie stammen, wie beschrieben, von drei verschiedenen Radien der Ni HPT 5U-Scheibe, bezeichnet als ZP, RZP und RP. Jeder Probenstift-Kategorie kann nach den Formeln (3.1) und (3.2)

$$\gamma = n \frac{2r\pi}{d} \quad \text{und} \quad \epsilon = \frac{\gamma}{\sqrt{3}}$$

ihr mittlerer Verformungsgrad zugeordnet werden:

Kategorie	Verformungsgrad $\epsilon$	Anzahl der Stifte
ZP	12	6
RZP	20	8
RP	30	10 + 4 'L'

## 4.4 Probenpräparation für andere Messungen

Zur Charakterisierung der verformten Ni HPT 5U-Scheibe kamen neben der Dilatometrie auch andere Methoden zur Anwendung, nämlich Röntgenbeugung (XRD), Positronenannihilation, Elektronenmikroskopie (SEM) sowie SQUID-Messungen (Superconducting Quantum Interference Device). Obwohl die Ergebnisse dieser Untersuchungen nur teilweise Gegenstand dieser Diplomarbeit sind, wird hier, der Vollständigkeit wegen, kurz auf die erfolgten Präparationsarbeiten eingegangen.

### Positronenannihilation und Röntgenbeugung

Da mittels Röntgenbeugung nur der Ausgangszustand der verformten Ni-Scheibe untersucht wurde und es sich dabei um ein zerstörungsfreies Verfahren handelt, konnten hierfür die für die Positronenannihilation vorgesehenen Proben verwendet werden. Aus der in Abbildung 4.2 durch den grünen Bereich dargestellten Scheibenregion wurden hierfür zwei Kreissehnen aus der Ni-Scheibe geschnitten.

Direkt nach der Verformung wurde am ESI Leoben die erste, 1.2mm breite Kreissehne abgesägt und in radialer Richtung halbiert. Die so entstandenen Plättchen verfügten also über Abstände zum Scheibenmittelpunkt zwischen etwa 4mm an der Halbierungsschnittfläche und 15mm am äußeren Rand der HPT-Scheibe und damit nach (3.1) und (3.2) über Verformungsgrade  $\epsilon$  von etwa 10 bis 40. Im Zentrum der Plättchen, dem Ort der Messungen, beträgt der Verformungsgrad jeweils etwa 20. An diesen Proben wurden XRD- und Positronenannihilations-Experimente in Sandwich-Geometrie an der TU Graz durchgeführt.

Die Sägearbeiten an der zweiten in der HPT-Scheibe weiter außen gelegenen Kreissehne, dargestellt in Abbildung 4.6, erfolgten wieder mit der Low Speed Saw an der TU Graz. Für Dopplerverbreiterung-Experimente mit langsamen Positronen am Forschungsreaktor

Garching wurde ein in etwa quadratisches Plättchen zurechtgeschnitten, dessen Zentrum sich bei einem Verformungsgrad von etwa 30 befand.

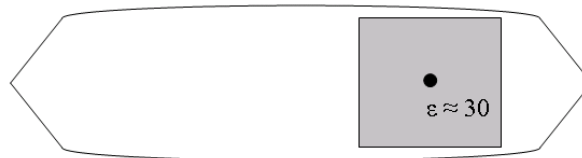


Abbildung 4.6: Kreissehne der Ni-Scheibe mit einer Probe für Experimente mit langsamen Positronen (graue Fläche)

### Rasterelektronenmikroskopie

Die Proben für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen stammen aus der selben Scheibenhälfte, wie auch die Probenstifte der Dilatometer-Serie 3 in axialer Richtung. Hierfür wurde das quaderförmige Mittelstück der in der HPT-Scheibe am weitesten außen gelegenen Kreissehne der Serie 3 so in vier Teile zersägt, dass mit dem Elektronenmikroskop jeweils Flächen an gleichwertigen Positionen in der Probe untersucht werden konnten.

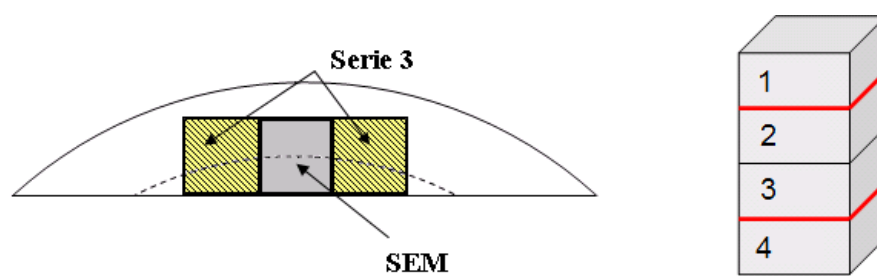


Abbildung 4.7: Lage (links) und Zerteilung (rechts) des Probenstiftes für elektronenmikroskopische Untersuchungen

In Draufsicht (Abbildung 4.7 links) liegen die vier Probenklötzchen übereinander. Dieser Stapel ist in Abbildung 4.7 rechts separat dargestellt. Die Klötzchen verfügten über eine Grundfläche von etwa 3.5mm x 3.0mm und einen Verformungsgrad von etwa 30.



Die betrachteten Flächen sind in der verwendeten Numerierung die Grenzflächen zwischen den Klötzchen 1 und 2 sowie die Grenzflächen zwischen den Klötzchen 3 und 4 und wurden in der Abbildung rot markiert. Um Verwechslungen vorzubeugen wurden die jeweils gegenüberliegenden, nicht zu untersuchenden Flächen durch Einritzen markiert. Anschließend erfuhren die vier Probenklötzchen unterschiedliche Temperaturbehandlungen, abgestimmt auf die dilatometrischen Messungen (siehe Kapitel 5).

## **SQUID**

Nickel-Proben für Messungen im SQUID sollten möglichst länglich sein und dürfen ein Volumen von  $4\text{mm}^3$  nicht überschreiten. Als Ausgangsmaterial für diese Proben diente einer der für Messungen im Dilatometer präparierten Nickel-Stifte der Serie 3. Es handelte sich um einen RZP-Stift, also einen Probenstift mit einem Verformungsgrad  $\epsilon$  von etwa 20, dessen Länge mit einer Mikrometerschraube auf  $7.39\text{mm}$  bestimmt wurde. Mit der Low Speed Saw wurden hieraus zwei SQUID-Proben mit einer Grundfläche von  $0.5\text{mm} \times 1.0\text{mm}$  gesägt, was ein geeignetes Volumen von etwa  $3.7\text{mm}^3$  ergibt. Nach Messungen im Ausgangszustand wurden auch diese Proben einer auf die Dilatometrie abgestimmten Temperaturbehandlung unterworfen.

## 4.5 Ausgangszustand der Proben

Zhang et al. beschrieben 2008 einen Phasenübergang beim Kaltwalzen von nanokristallinem Nickel. Die Gruppe beobachtete bei Raumtemperatur eine kubisch-raumzentrierte Phase bei einem, verglichen mit SPD-Materialien, relativ niedrigen Verformungsgrad von nur 0.3. [17]

Motiviert durch diese Publikation wurde der Ausgangszustand der verformten Nickelprobe an einer Stelle von  $\epsilon \approx 20$  mittels Röntgenbeugungsanalyse (XRD) bestimmt. Abbildung 4.8 zeigt die Ergebnisse des durchgeführten  $\theta - 2\theta$ -Scans. Die gemessenen Peaks stimmen sehr gut mit den Literaturwerten für fcc-Nickel überein. Für unsere Probe ergaben sich keine Hinweise auf eine bcc-Phase.

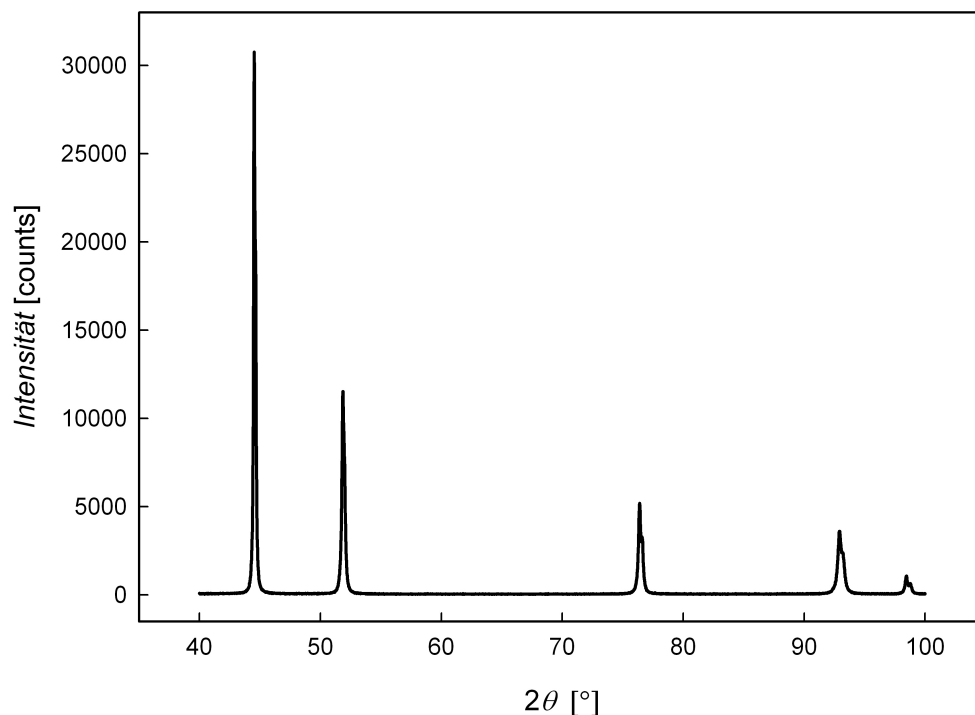


Abbildung 4.8: Röntgendiffraktogramm der Ni-Probe nach Verformung bei  $\epsilon \approx 20$  mittels  $\theta - 2\theta$ -Scan, gemessen mit  $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung. Die Positionen der Beugungsmaxima stimmen mit den Literaturwerten für fcc-Ni überein.

# Kapitel 5

## Dilatometrische Messungen

Die Ausheilung der HPT-Nickelstifte wurde vorwiegend dilatometrisch vermessen. Hierzu wurde das in Kapitel 3.2 beschriebene Differenz-Dilatometer L75 VD500 LT der Firma Linseis verwendet.

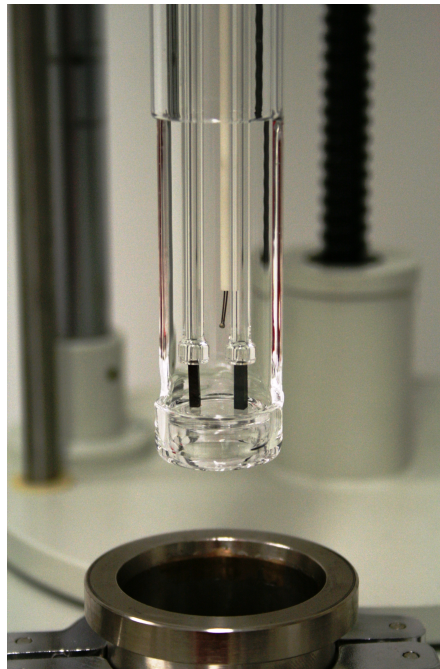


Abbildung 5.1: Einbau zweier HPT-Ni-Probenstifte in das Dilatometer [18]

Zur Vorbereitung der Messung wurden ein präparierter Probenstift sowie die Referenzprobe gereinigt und anschließend, wie in Abbildung 5.1 gezeigt, stehend zwischen Stempel und Probenplattform der ausgefahrenen Dilatometersäule eingebaut. Nachdem die Säule wieder in das Gerät eingefahren war, wurde die Genauigkeit der Stempelanpassung kontrolliert (automatischer Nullabgleich), wodurch die Planparallelität der Probenflächen (siehe Probenpräparation, Kapitel 4.3) sowie der Probeneinbau überprüft werden konnten. Diese Anpassung sorgt dafür, dass sich der Kern des induktiven Wegaufnehmers unabhängig von der Probenlänge in der Mitte des Messbereichs (Nulllage) befindet. Die vorliegenden Messungen erfolgten bei einer Abweichung des Nullabgleichs besser als 0.3%. (Der Hersteller empfiehlt ein Maximum von 1%.)

Um Oxidationen der Proben während der Temperaturbehandlung zu vermeiden, wurde die Ofenkammer zunächst mit 100 Liter Argon (bei Atmosphärendruck) gespült, was in einer Gasflasche mit einem Volumen von 10 Liter einem Druckabfall von 10bar entspricht. Nach diesem Spülvorgang, welcher etwa eine Stunde dauert, wurde der Argonfluss durch die Ofenkammer auf etwa 5l/min reguliert und die dilatometrische Messung konnte gestartet werden. Mit der Gerätesoftware *WIN-DIL* können der gewünschte Temperaturverlauf programmiert, die Ausgangslängen der Stifte eingegeben, sowie die Speicheroptionen der Messung festgelegt werden. Bei allen Messungen wurden Datenpunkte in 0.25°C-Schritten aufgenommen. Am Ende des Heizprogramms wurden die Proben dann jeweils rasch mit einer Rate von 20K/min abgekühlt, um den Zustand am Ende der Temperaturbehandlung möglichst aufrechtzuerhalten.

### **Auswertung**

Die Auswertung der Messdaten erfolgte dann mit dem zum Gerät gehörigen Programm *TA-WIN*. Von einer Messung stehen die Daten der Parameter Zeit und Temperatur sowie die Längenänderung jeder der beiden Proben unter den Stempeln zur Verfügung, welche

mit Hilfe der Software beliebig aufgetragen und bearbeitet werden können.

Für die Messungen dieser Diplomarbeit wurde zunächst die relative Ausdehnung für jeden der beiden Probenstifte bestimmt und dann die relative Längenänderung der Referenzprobe von jener der HPT-Probe abgezogen. Dadurch werden rein thermische Ausdehnungseffekte, welche im ausgeheilten Referenzstift und der HPT-Nickelprobe gleichermaßen stattfinden, eliminiert.

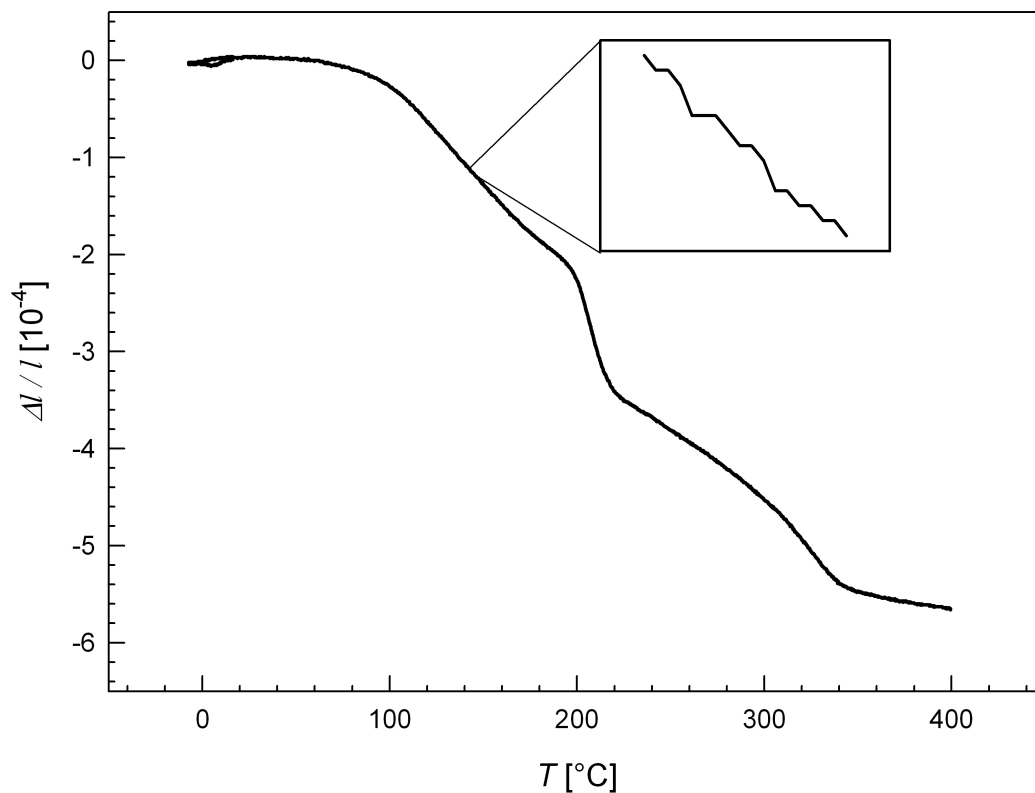


Abbildung 5.2: Beispiel einer Dilatometer-Messkurve bei einer Heizrate von 6K/min für eine HPT-Nickelprobe. Dargestellt wird die Differenz der relativen Längenänderung  $\Delta l/l$  zwischen verformtem Nickel und einer ausgeheilten Referenzprobe als Funktion der Temperatur  $T$  während des Aufheizvorgangs. Das Insert zeigt im Zoom das Rauschen der Messkurve.

Die Differenz zeigt irreversible Ausheilprozesse in der verformten Probe. Als Funktion der Temperatur ist diese Differenz der relativen Längenänderungen eine für das freie

Auge glatte Kurve, wobei eine negative Steigung der Kurve ein Schrumpfen, eine positive Steigung ein Wachsen der verformten Probe durch Ausheilprozesse bedeutet. Ein Beispiel einer solchen Differenzkurve, gemessen bei einer konstanten Heizrate von 6K/min, zeigt Abbildung 5.2.

Wie das Insert in Abbildung 5.2 zeigt, ist das Differenzsignal, obwohl optisch 'glatt', doch deutlich verrauscht, was beim Ableiten der Kurve nach Zeit oder Temperatur problematisch ist. Aus diesem Grund muss jede Differenzkurve vor dem Bilden der Ableitung geglättet werden. Eine solche Ableitung wird in Abbildung 5.3 für die Beispielkurve aus Abbildung 5.2 gezeigt, wobei die Peaks der Ableitung in diesem Fall einer konstanten Heizrate die (Temperatur-)Position der maximalen Rate des Ausheilprozesses charakterisieren. Die zugänglichen Parameter einer dilatometrischen Differenzkurve sind also die gemessenen Längenänderungen (Hübe) sowie die Peakpositionen.

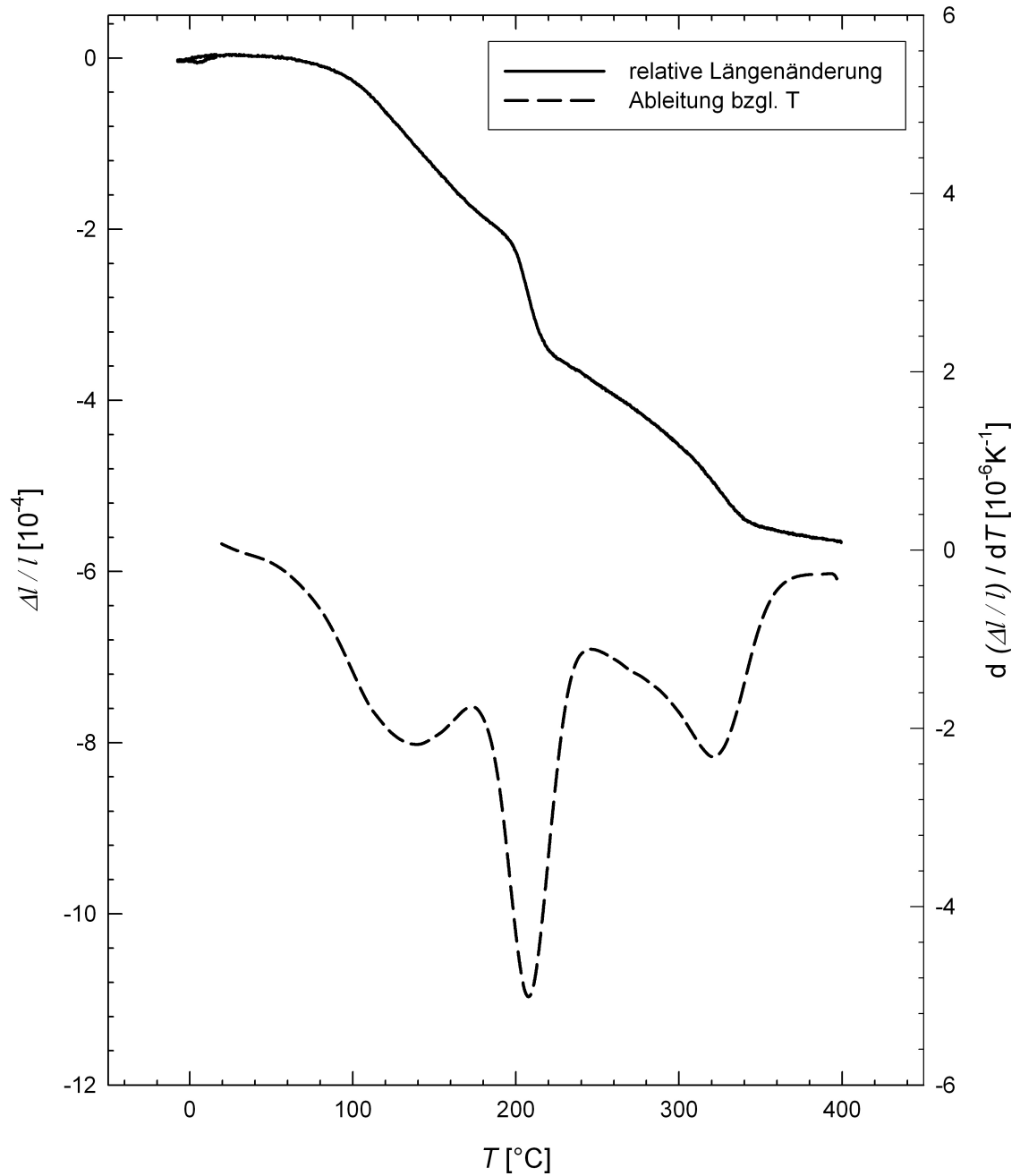


Abbildung 5.3: Ableitung der dilatometrischen Beispielkurve aus Abbildung 5.2 nach der Temperatur  $T$ . Die linke y-Achse zeigt die Messkurve, die rechte y-Achse deren Temperaturableitung.

## 5.1 Messungen nach Verformung ohne Vorerholung

Wie aus den Abbildungen 5.2 und 5.3 ersichtlich war, zeigt eine Differenzkurve von HPT-verformtem Nickel bei geeigneter Heizrate mehrere Ausheilprozesse. Aus der Ableitung der Differenzkurve lassen sich die Minima und Maxima ihrer Steigung bestimmen und so die Ausheilprozesse unterscheiden.

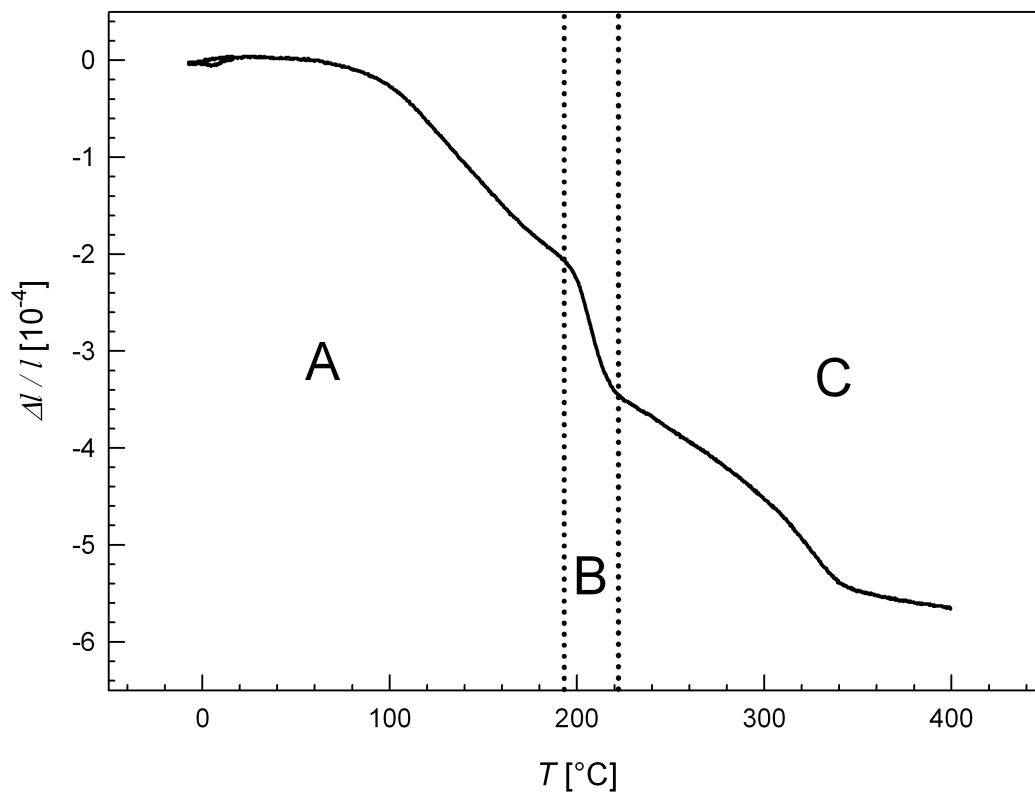


Abbildung 5.4: Separation unterschiedlicher Ausheilprozesse in einer verformten Nickel-Probe bei linearem Aufheizen mit 6K/min. Anhand der Minima der Steigung der Differenzkurve können drei Ausheilregime A, B und C voneinander unterschieden werden (siehe Ableitung der Kurve in Abbildung 5.3).

Abbildung 5.4 zeigt die Unterteilung der Beispielkurve in eine breite Stufe A bei niedrigen Temperaturen, einen schnellen, steilen Prozess B im mittleren Temperaturbereich, sowie Ausheilvorgänge C bei hohen Temperaturen. Im Rahmen der Messserien 1 bis 3 an achsia-



len Probenstiften, welche sich im Datum der Messung, und damit im Probenalter unterscheiden, wurden diese Ausheilprozesse bei verschiedenen konstanten Heizraten zwischen 0.3K/min und 10K/min betrachtet. Weiters wurde der Einfluss des Verformungsgrades durch Messungen bei allen möglichen Kombinationen der Standardheizraten (1.5K/min, 3.0K/min und 6.0K/min) und Verformungsgrade untersucht.

Die dilatometrischen Messungen werden jeweils mit einer römischen Zahl und einem Großbuchstaben bezeichnet, wobei die Zahlen von I bis V für die Heizraten  $\phi$  stehen und die Buchstaben A, B bzw. C den Verformungsgrad  $\epsilon$  der Proben angeben:

	$\phi = 0.3 \text{ K/min}$	1.5 K/min	3.0 K/min	6.0 K/min	10 K/min
$\epsilon = 30$	I-A	II-A	III-A	IV-A1, IV-A2	V-A
20		II-B	III-B	IV-B	
12		II-C	III-C	IV-C1, IV-C2	

### Serie 1

Die Differenzkurven der Serie 1 zeigt Abbildung 5.5. Diese Messserie umfasst Nickelstifte aller drei Verformungsgrade, welche mit den Standardheizraten von 1.5K/min, 3.0K/min bzw. 6K/min vermessen wurden. Das Alter der Proben betrug zwischen 18 und 43 Tagen. Wie erwartet, verschieben sich die Charakteristika der Kurve mit steigenden Heizraten zu höheren Temperaturen.

Auffällig ist die stark unterschiedliche Form der Kurven im hohen Temperaturbereich. Hier sind Ausheilprozesse sehr empfindlich von der thermischen Vorgeschichte der Probe und damit unter Umständen auch vom Probenalter abhängig.

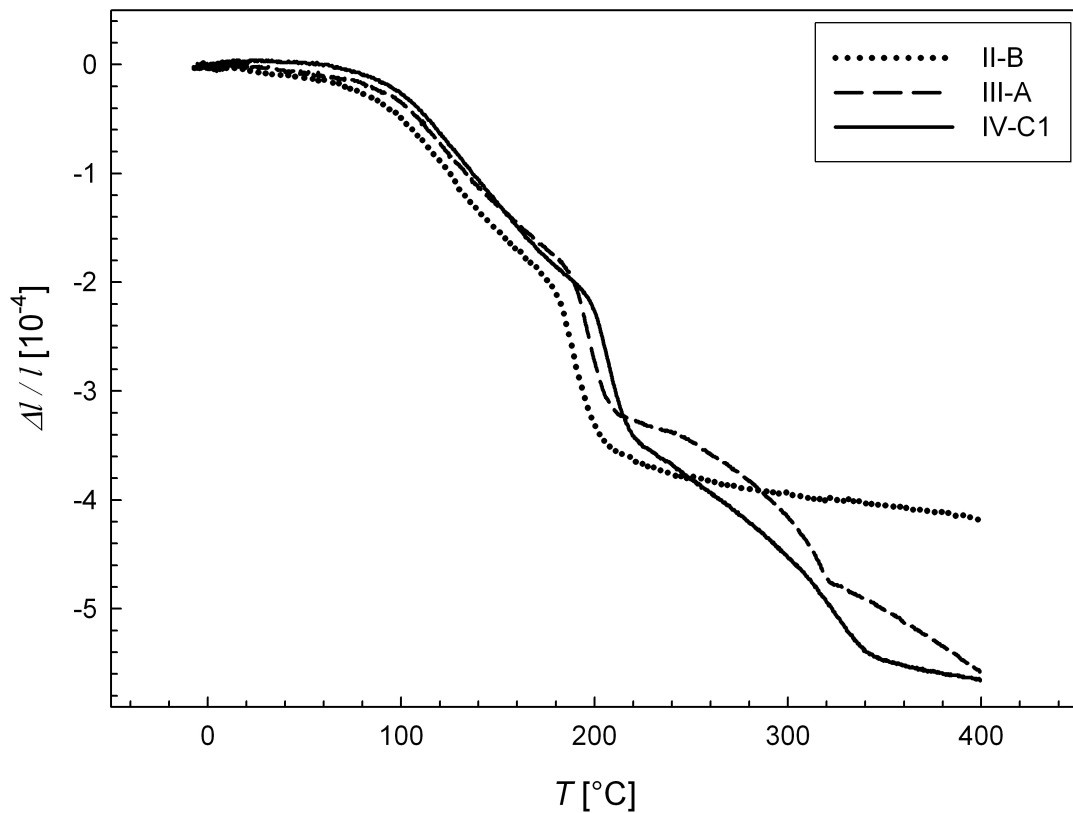


Abbildung 5.5: Dilatometrische Differenzkurven der Probenserie 1. Dargestellt wird die relative Längenänderung durch Ausheilprozesse als Funktion der Temperatur bei konstanten Heizraten von 1.5K/min (gepunktet), 3K/min (gestrichelt) und 6K/min (durchgezogen).

Abbildung 5.6 zeigt die Temperaturableitung der Differenzkurven der Serie 1. Neben den deutlichen Unterschieden im Hochtemperaturbereich zeichnen sich hier bereits weitere Tendenzen ab: während sich der scharfe Peak, welcher zum Ausheilprozess im mittleren Temperaturbereich gehört, erwartungsgemäß mit der Heizrate verschiebt, ist dieses Verhalten für den Niedrigtemperaturprozess schwächer ausgeprägt und lässt sich nicht mittels Kissinger-Analyse beschreiben (siehe unten).

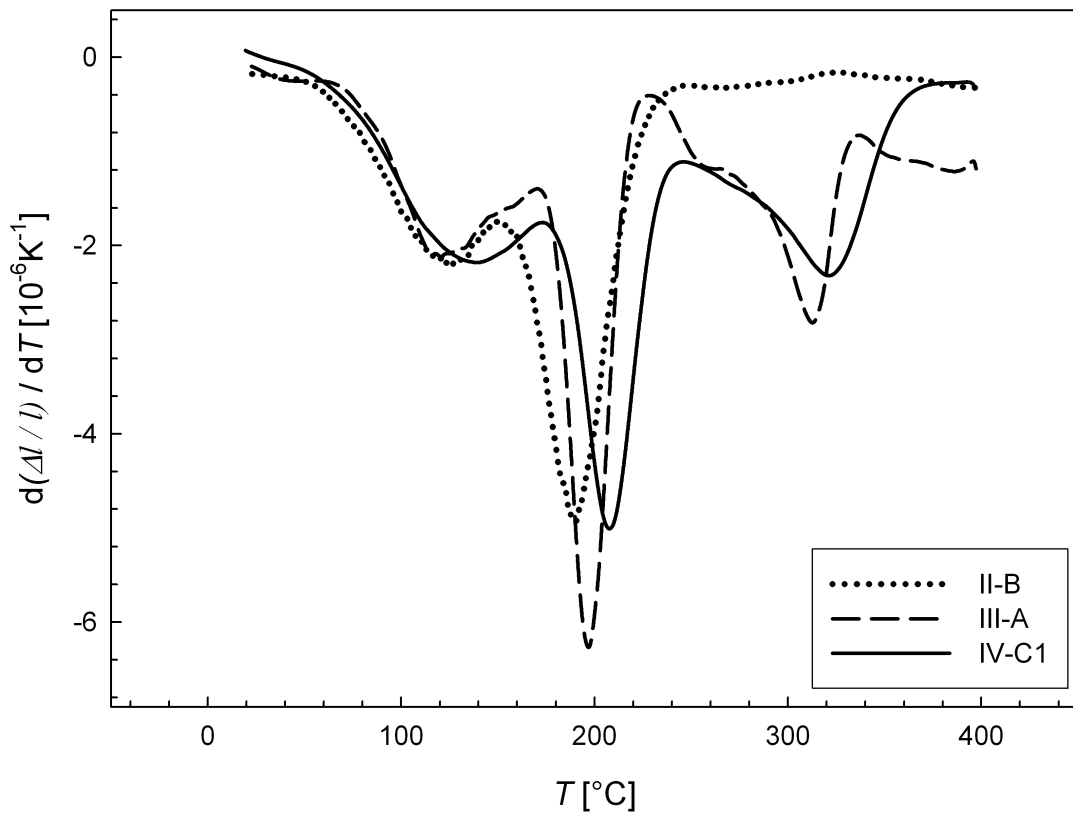


Abbildung 5.6: Ableitung der dilatometrischen Differenzkurven der Probenserie 1 nach der Temperatur. Die Kurven zeigen Messungen bei den Heizraten 1.5K/min (gepunktet), 3K/min (gestrichelt) und 6K/min (durchgezogen). Auf der x-Achse wird die Temperatur, auf der y-Achse die Ableitung der relativen Längenänderung aufgetragen.

## Serie 2

In der Messserie 2 wurden zwei Probenstifte mit Verformungsgraden  $\epsilon$  von 20 bzw. 12 und einem Alter von 60 bzw. 64 Tagen vermessen (siehe Abbildung 5.7). Die RP-Probe mit  $\epsilon \approx 30$  wurde in einer Vergleichsmessung für Annihilationsexperimente mit langsamen Positronen verwendet.

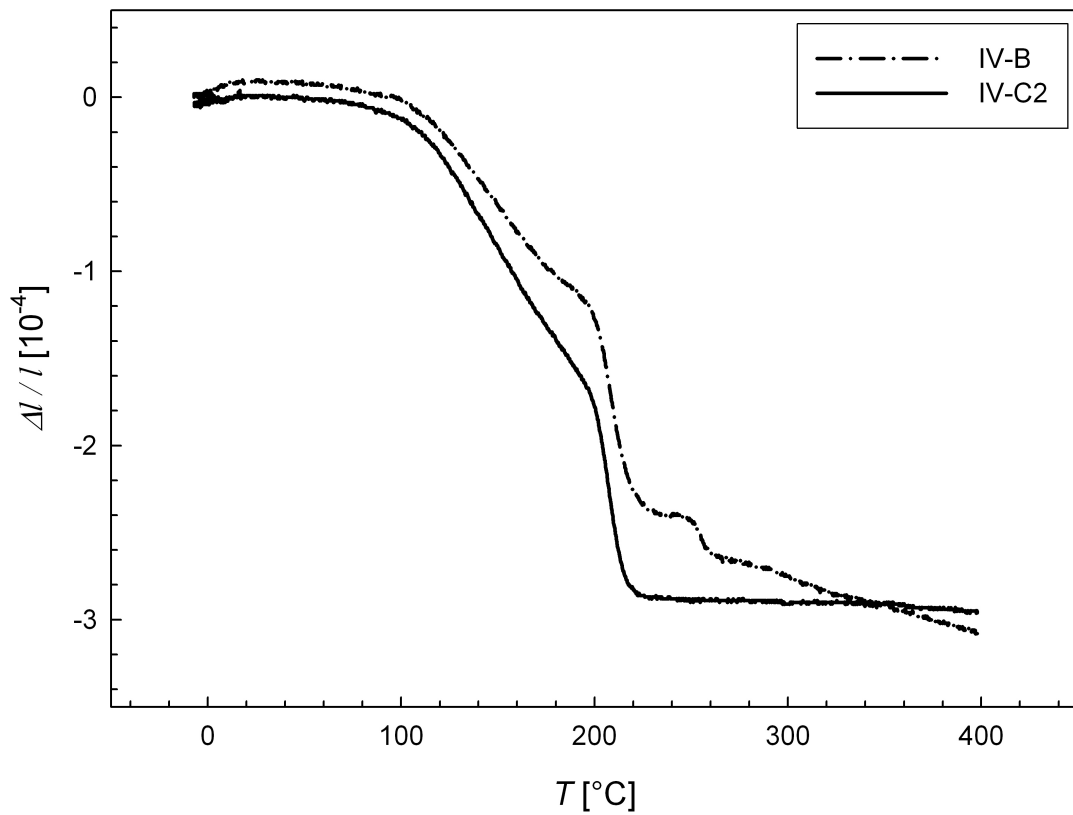


Abbildung 5.7: Dilatometrische Differenzkurven der Probenserie 2. Dargestellt wird die relative Längenänderung durch Ausheilprozesse als Funktion der Temperatur, jeweils bei einer Heizrate von 6K/min.

Die Temperaturableitungen der Differenzkurven aus Abbildung 5.7 zeigt Abbildung 5.8. Sowohl im niedrigen als auch im mittleren Temperaturbereich zeigen die Maxima der Ausheilprozesse keine Variation mit dem Verformungsgrad. Ihre Positionen spiegeln die gute Reproduzierbarkeit der Messung der Umwandlungspeaks wieder.

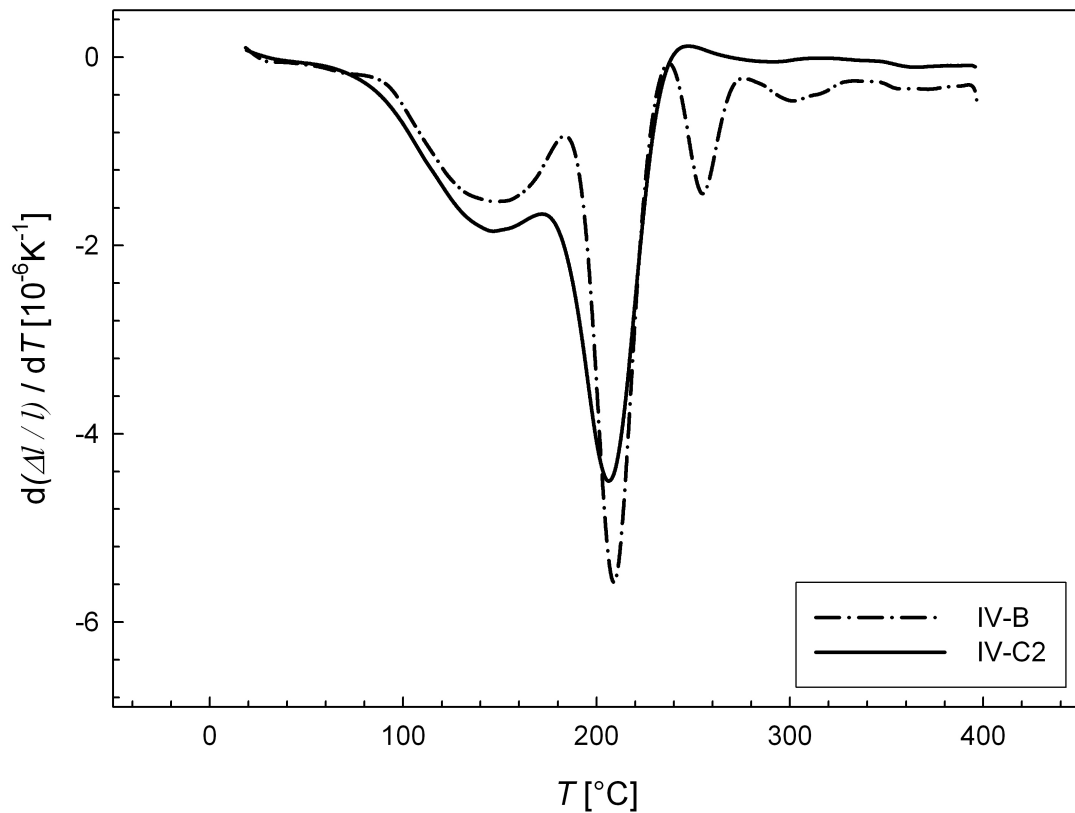


Abbildung 5.8: Ableitung der dilatometrischen Differenzkurven der Probenserie 2 nach der Temperatur bei Heizraten von 6K/min. Auf der x-Achse wird die Temperatur, auf der y-Achse die Ableitung der relativen Längenänderung aufgetragen.

### Serie 3

In der Serie 3 wurde die systematische Vermessung aller möglichen Kombinationen von Verformungsgraden und Heizraten für die Standardheizraten (1.5K/min, 3.0K/min und 6.0K/min) vervollständigt. Zusätzlich wurde jeweils eine Probe des größten Verformungsgrades ( $\epsilon \approx 30$ ) mit den Heizraten 10.0K/min und 0.3K/min ausgeheilt. Weiters wurden im Rahmen dieser Messserie die Resultate auf ihre Reproduzierbarkeit hin untersucht. Hierzu wurden die Differenzkurven zweier Proben vom Verformungsgrad  $\epsilon \approx 30$  am selben Tag, also mit dem selben Probenalter von 78 Tagen, jeweils mit einer Heizrate von 6K/min bestimmt.

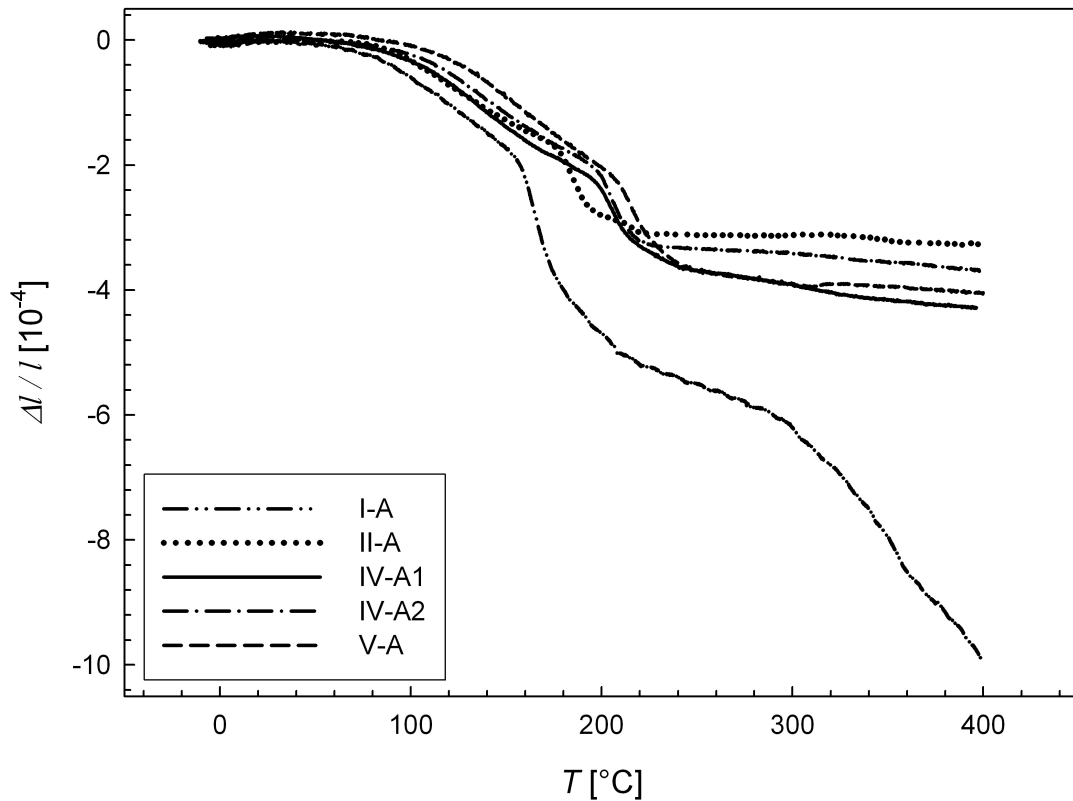


Abbildung 5.9: Dilatometrische Differenzkurven von Proben der Serie 3 mit einem Verformungsgrad von  $\epsilon \approx 30$  (RP-Proben). Dargestellt wird die relative Längenänderung durch Ausheilprozesse als Funktion der Temperatur bei Heizraten von 0.3K/min (strich-doppelpunktiert), 1.5K/min (gepunktet), 6K/min (durchgezogen und strichpunktiert) und 10 K/min (gestrichelt).

Abbildung 5.9 zeigt alle Differenzkurven, welche in Serie 3 für Proben mit dem höchsten Verformungsgrad gemessen wurden. Auffällig ist hierbei die Messung I-A, die bei der geringsten Heizrate, nämlich 0.3K/min, durchgeführt wurde und eine außergewöhnlich starke Längenänderung zeigt. Der Grund hierfür könnte in der langen Glühdauer liegen, wodurch alle Ausheilvorgänge vollständig ablaufen und auch Prozesse mit längeren Inkubationszeiten aktiviert werden können. Des Weiteren könnte ein Drift der dilatometrischen Messung bei so langen Messdauern eine Rolle spielen. In den folgenden Betrachtungen wird das Resultat der Messung I-A gesondert berücksichtigt.

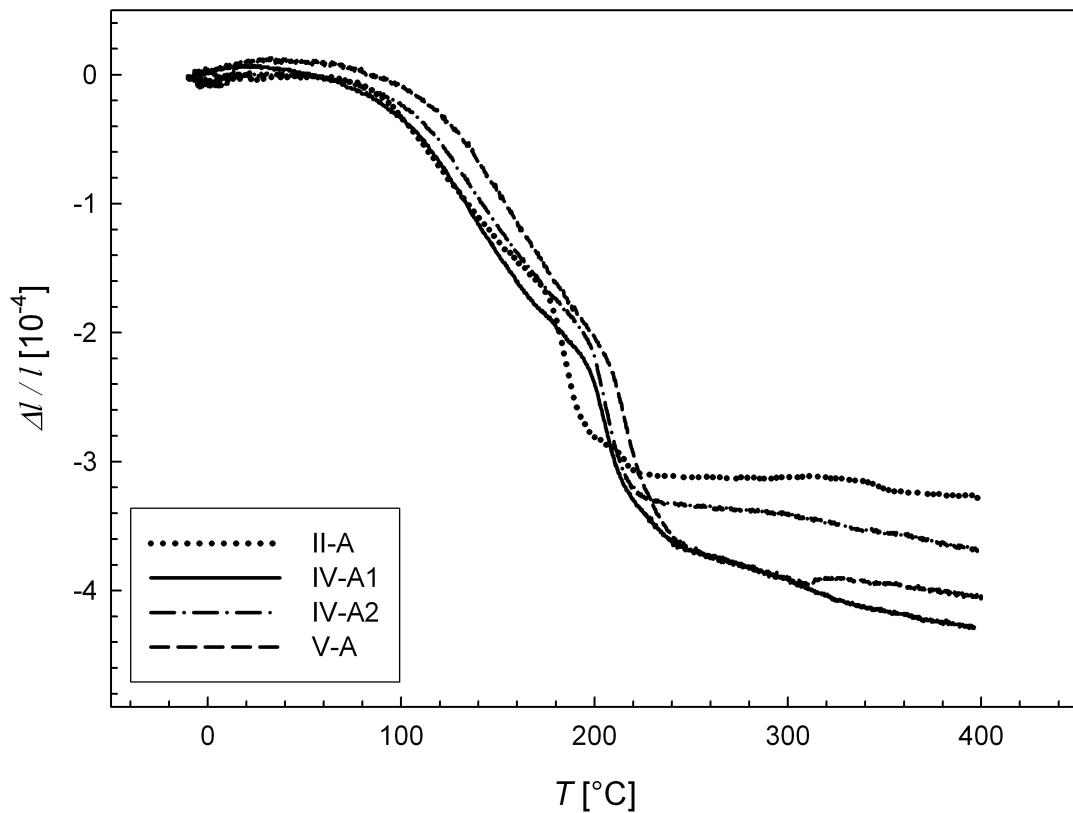


Abbildung 5.10: Dilatometrische Differenzkurven von Proben der Serie 3 mit einem Verformungsgrad von  $\epsilon \approx 30$  (RP-Proben), ohne die Messung mit einer Heizrate  $\phi=0.3\text{K}/\text{min}$ . Dargestellt wird wieder die relative Längenänderung durch Ausheilprozesse als Funktion der Temperatur bei Heizraten von  $1.5\text{K}/\text{min}$  (gepunktet),  $6\text{K}/\text{min}$  (durchgezogen und strichpunktiert) und  $10\text{K}/\text{min}$  (gestrichelt).

Um die restlichen Differenzkurven detaillierter betrachten zu können, sind in Abbildung 5.10 nochmals die RP-Differenzkurven der Serie 3 ohne die Messung I-A dargestellt. Diese Kurven sind von relativ einheitlicher Form. Die Ableitungen aller RP-Differenzkurven nach der Temperatur zeigt Abbildung 5.11. Auch hier zeigt sich wieder für den schnellen Prozess im mittleren Temperaturbereich die erwartete Verschiebung des Peaks zu höheren Temperaturen mit steigender Heizrate, während die Systematik der Maxima der Niedrigtemperaturprozesse weniger stark ausgeprägt ist.

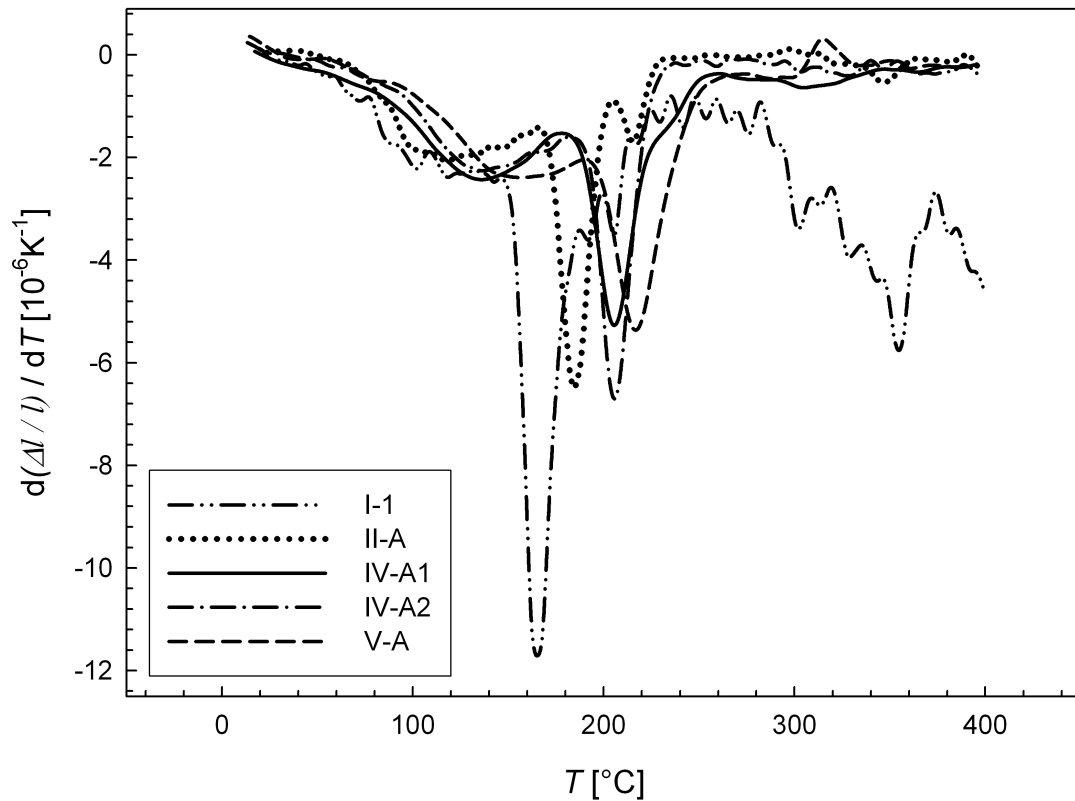


Abbildung 5.11: Ableitung der dilatometrischen Differenzkurven von Proben der Serie 3 mit einem Verformungsgrad von  $\epsilon \approx 30$  (RP-Proben) nach der Temperatur. Die Kurven zeigen Messungen bei Heizraten von 0.3K/min (strich-doppelpunktig), 1.5K/min (gepunktet), 6K/min (durchgezogen und strichpunktig) und 10 K/min (gestrichelt). Auf der x-Achse wird die Temperatur, auf der y-Achse die Ableitung der relativen Längenänderung aufgetragen.

In der Ableitung der (langsamsten) Messkurve I-A sind Oszillationen sichtbar. Über die Heizrate von 0.3K/min lässt sich für dieses Signal eine Periodendauer von etwa 20min berechnen, was mit dem Zyklus der Klimaanlage des Labors übereinstimmt und natürlich umso stärker bemerkbar ist, je länger die Messung dauert.



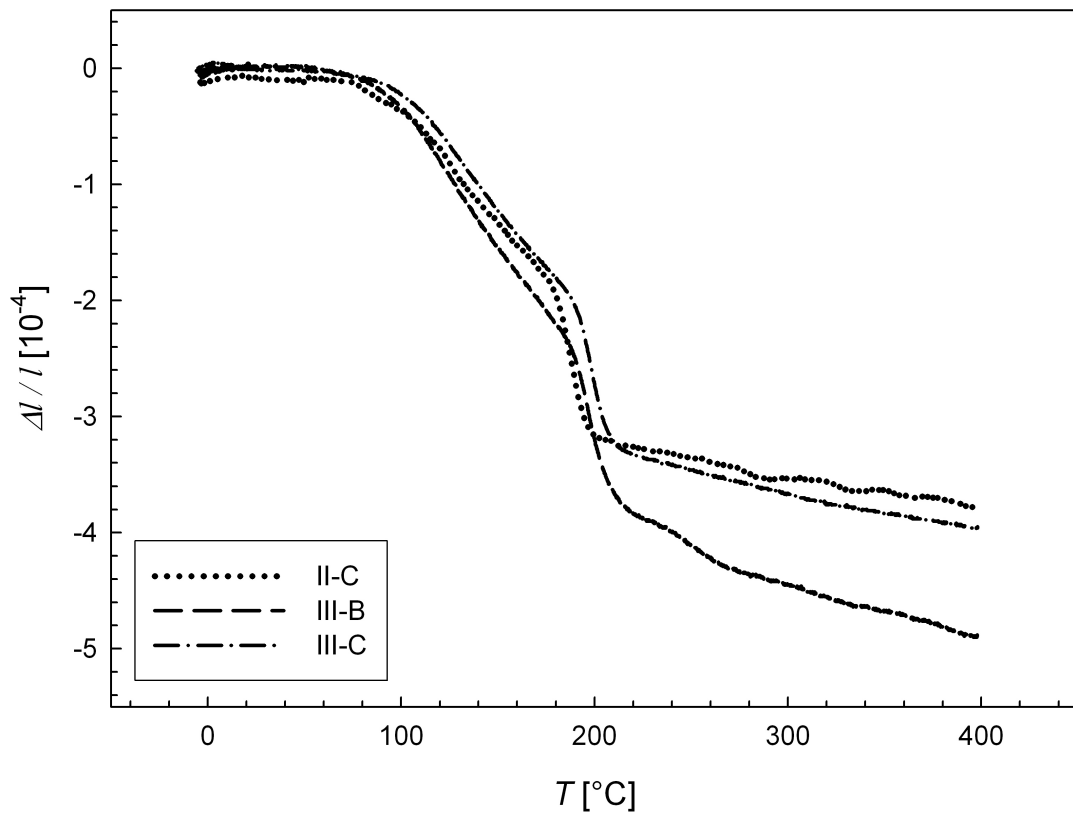


Abbildung 5.12: Dilatometrische Differenzkurven von Proben der Serie 3 mit Verformungsgraden von  $\epsilon \approx 20$  bzw.  $\epsilon \approx 12$  (RZP- und ZP-Proben). Dargestellt wird die relative Längenänderung durch Ausheilprozesse als Funktion der Temperatur bei Heizraten von 1.5K/min (gepunktet) und 3K/min (gestrichelt und strichpunktiert).

Die Differenzkurven, welche in Serie 3 an Proben mit den anderen Verformungsgraden ( $\epsilon \approx 12$  bzw.  $\epsilon \approx 20$ ) gemessen wurden, sind in Abbildung 5.12 dargestellt. Die Kurven sind wieder von erwarteter Form und ähnlichem Hub und zeigen keine ausgeprägten Prozesse im hohen Temperaturbereich. Die Ableitungen dieser Kurven sind in Abbildung 5.13 dargestellt. Auch hier zeigt sich wieder das erwartete Verhalten der Prozessmaxima.

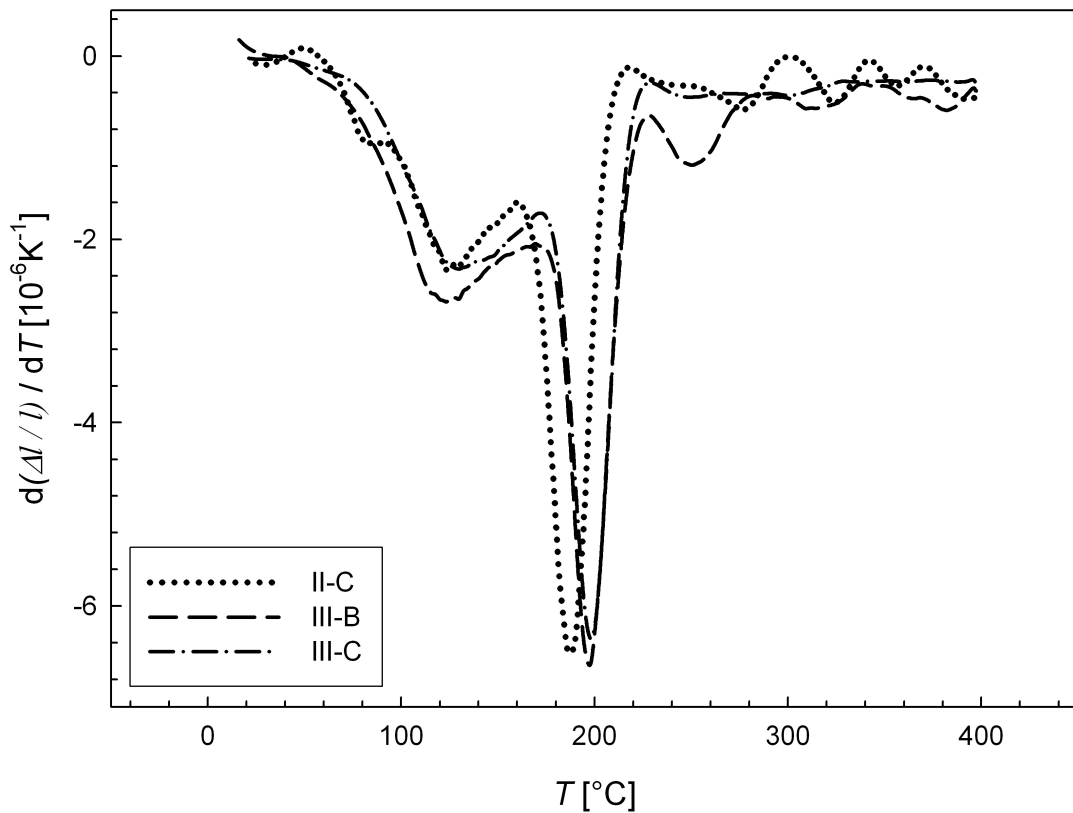


Abbildung 5.13: Ableitung der dilatometrischen Differenzkurven von Proben der Serie 3 mit Verformungsgraden von  $\epsilon \approx 20$  bzw.  $\epsilon \approx 12$  (RZP- und ZP-Proben) nach der Temperatur. Die Kurven zeigen Messungen bei Heizraten von 1.5K/min (gepunktet) und 3K/min (gestrichelt und strichpunktiert). Auf der x-Achse wird die Temperatur, auf der y-Achse die Ableitung der relativen Längenänderung aufgetragen.

### Serie 3'L' - liegende Nickelproben

Da HPT-verformte Materialien anisotrop strukturiert sind, muss für eine systematische Untersuchung der Ausheilprozesse die Richtungsabhängigkeit berücksichtigt werden. Zu diesem Zweck wurde die Probenserie 3'L', welche 4 HPT-Nickelstifte mit  $\epsilon \approx 30$  in tangentialer Ausrichtung umfasst, hergestellt und vermessen. Abbildung 5.14 zeigt exemplarisch die Differenzkurve und deren Ableitung für einen tangentialen Probenstift.

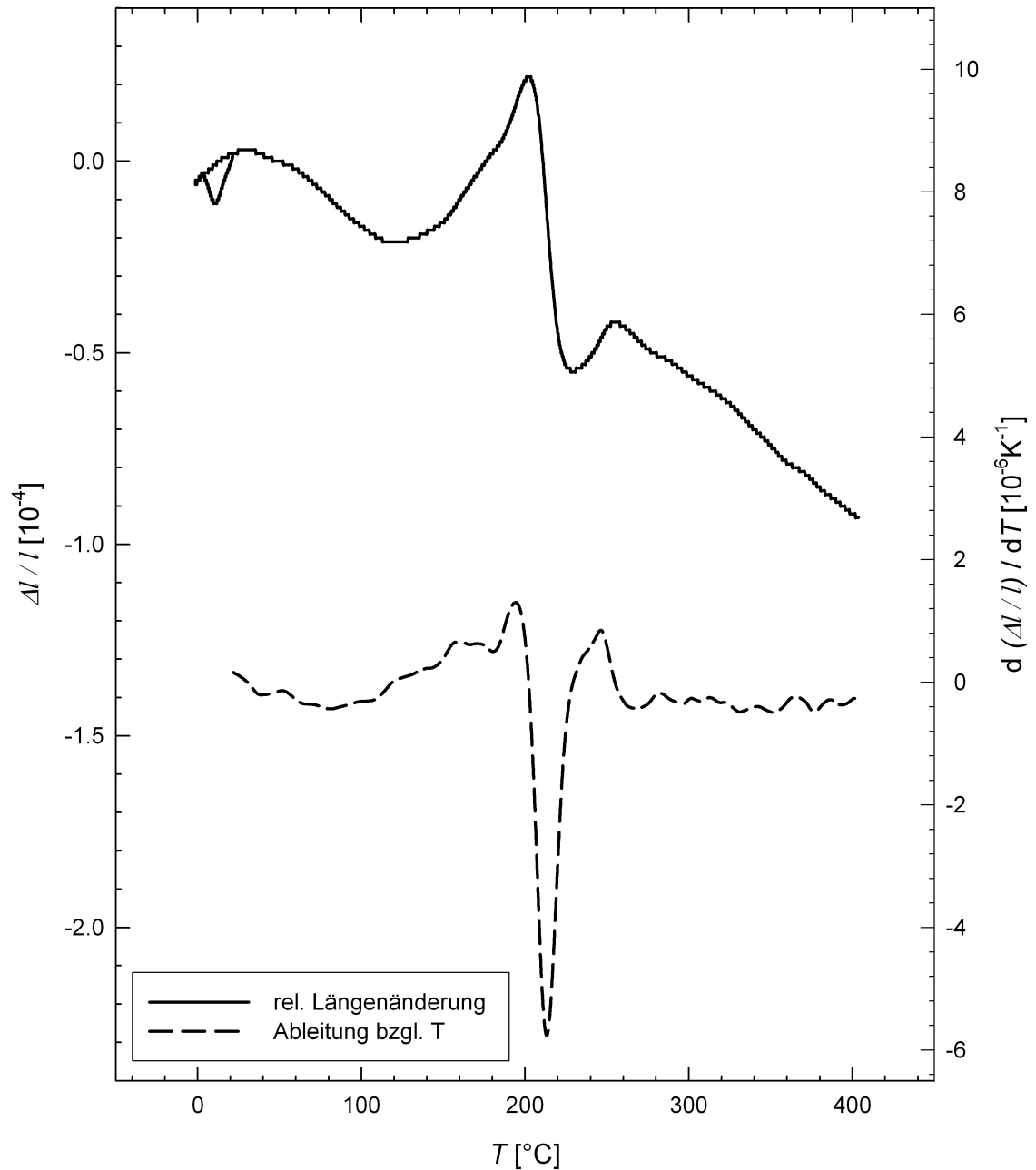


Abbildung 5.14: Dilatometrische Differenzkurve einer tangential ausgerichteten HPT-Nickelprobe vom Verformungsgrad  $\epsilon \approx 30$  aus der Serie 3'L'. Dargestellt werden die relative Längenänderung durch Ausheilprozesse (durchgezogen) und deren Temperaturableitung (strichliert) als Funktion der Temperatur.

Stifte dieser Ausrichtung unterscheiden sich in ihrem Ausheilverhalten stark von achsialen Proben: Sie zeigen zwar den schnellen Prozess im mittleren Temperaturbereich bei denselben Peaktemperaturen, allerdings mit geringerem Hub, sowie verschiedene Prozesse bei hohen Temperaturen. Ein bemerkenswertes, deutlich von achsialen Probenstiften abweichendes Verhalten tritt jedoch im niedrigen Temperaturbereich auf. Hier verlängern sich tangentielle Probenstifte durch Ausheilprozesse. Dieser Effekt ist Gegenstand aktueller Forschung [18]. Erste Interpretationsansätze werden im Rahmen der Diskussion der Messergebnisse in Kapitel 6.2 präsentiert. Abbildung 5.15 zeigt alle Messungen an Probenstiften der Serie 3'L'.

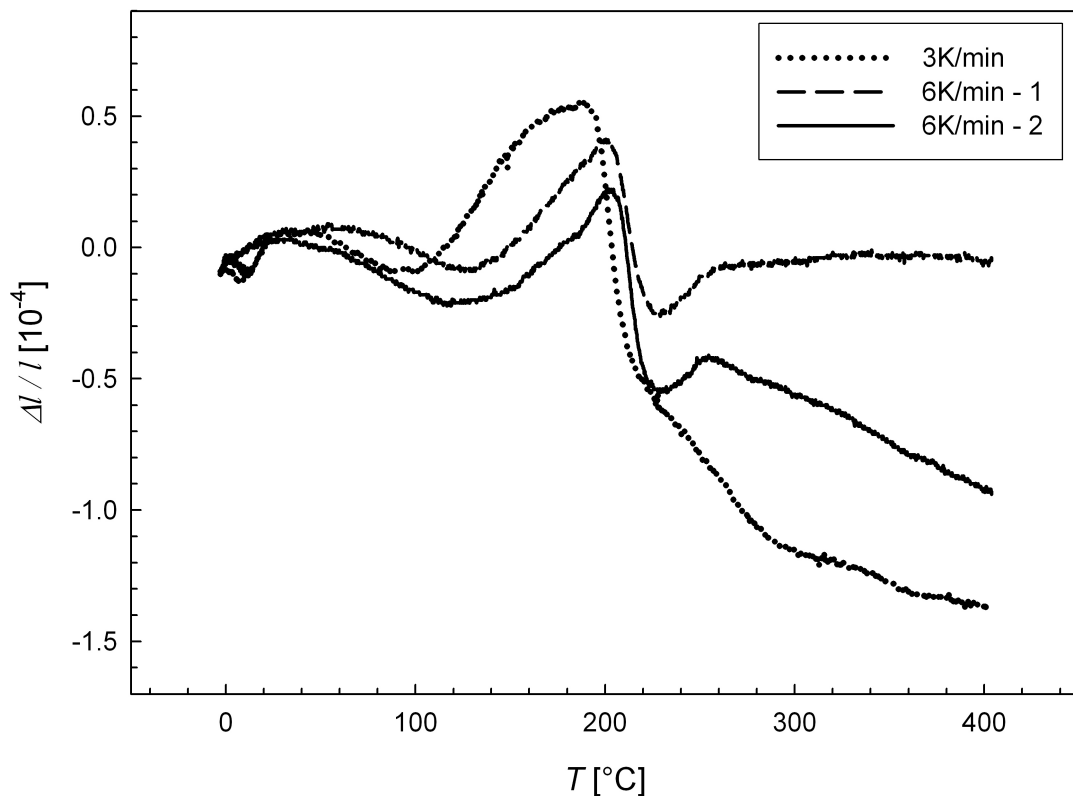


Abbildung 5.15: Dilatometrische Differenzkurven der tangential ausgerichteten HPT-Nickelproben, jeweils vom Verformungsgrad  $\epsilon \approx 30$ . Dargestellt wird die relative Längenänderung durch Ausheilprozesse in Abhängigkeit von der Temperatur bei zwei verschiedenen Heizraten.

## Übersicht

Auf der folgenden Seite sind alle Messungen mit konstanter Heizrate an achsialen Probenstiften in einer Tabelle aufgelistet. Für die Hübe in den einzelnen Temperaturbereichen ergeben sich daraus folgende Mittelwerte in Einheiten [ $10^{-4}$ ]:

<b>alle Messungen, ohne I-A</b>	Gesamthub	Hub A	Hub B	Hub C
	4.1	1.6	1.8	0.7
<b>nach Heizraten <math>\phi</math></b>				
0.3K/min	9.9	1.4	3.7	4.8
1.5K/min	3.8	1.5	1.9	0.4
3.0K/min	4.8	1.8	1.8	1.3
6.0K/min	3.9	1.5	1.7	0.7
10.0K/min	4.1	1.8	2.0	0.3
<b>nach Verformungsgrad <math>\epsilon</math></b>				
30	5.1	1.7	2.1	1.3
30 ohne I-A	4.2	1.7	2.0	0.5
20	4.0	1.5	1.8	0.6
12	4.1	1.6	1.8	0.8
<b>nach Serien</b>				
1	5.1	1.6	2.0	1.5
2	3.0	1.2	1.5	0.4
3	4.7	1.7	2.0	1.0

Die Längenänderungen weisen keine systematischen Variationen mit dem Verformungsgrad auf. Dies deutet darauf hin, dass sich alle Nickelstifte bereits in Sättigungsverformung befinden, was auch nach Pippan und Mitarbeitern zu erwarten war [16].

Messung	Probe	Länge [mm]	$\varepsilon$	Alter [d]	Heizrate [K/min]	Gesamthub [10 E -4]	Hub A [10 E -4]	Hub B [10 E -4]	Hub C [10 E -4]	Peak A [°C]	Peak B [°C]
I-A	S3, RP4	6.97	30	122	0.3	-9.9	-1.4	-3.7	-4.8	114.7	165.7
II-A	S3, RP3	6.98	30	92	1.5	-3.3	-1.5	-1.6	-0.2	118.6	185.6
II-B	S1, RZP	7.37	20	43	1.5	-4.2	-1.5	-2.3	-0.4	121.6	189.6
II-C	S3, ZP1	7.56	12	93	1.5	-3.8	-1.5	-1.7	-0.5	123.6	187.6
III-A	S1, RP	6.86	30	28	3.0	-5.6	-1.6	-1.7	-2.3	121.1	198.6
III-B	S3, RZP1	7.34	20	79	3.0	-4.9	-2.0	-1.9	-1.0	122.1	198.6
III-C	S3, ZP2	7.59	12	94	3.0	-4.0	-1.7	-1.7	-0.6	130.1	199.6
IV-A1	S3, RP1	6.90	30	78	6.0	-4.3	-1.9	-1.7	-0.7	136.3	205.3
IV-A2	S3, RP2	7.05	30	78	6.0	-3.7	-1.8	-1.6	-0.4	135.3	205.3
IV-B	S2, RZP	7.64	20	60	6.0	-3.1	-1.1	-1.3	-0.7	147.3	209.3
IV-C1	S1, ZP	7.59	12	18	6.0	-5.7	-1.7	-2.0	-1.9	141.3	207.3
IV-C2	S2, ZP	7.45	12	64	6.0	-3.0	-1.3	-1.6	-0.1	146.3	206.3
V-A	S3, RP5	6.93	30	135	10.0	-4.1	-1.8	-2.0	-0.2	156.5	216.5

**Tabelle:** Liste aller dilatometrischen Messungen bei konstanter Heizrate an axialen Probenstiften im Verformungszustand. Die Auflistung enthält die gemessenen relativen Längenänderungen der Proben sowie die korrigierten Temperaturen der maximalen Umwandlungsraten.

## 5.2 Messungen nach Verformung und Vorerholung

Um die Ausheilung der Proben im niedrigen Temperaturbereich besser zu charakterisieren, wurden 3 Nickelstifte der Probenserie 3 mit einem Verformungsgrad von  $\epsilon \approx 20$  (RZP-Proben) einer isothermen Temperaturbehandlung (Vorerholung) ausgesetzt und anschließend dilatometrisch vermessen. Für die isotherme Vorbehandlung wird eine Probe, ausgehend von Raumtemperatur, mit einer konstanten Heizrate von 6K/min auf 80°C aufgeheizt und dann für 5 Stunden auf Temperatur gehalten. Diese Temperatur entspricht der Mitte der ersten Ausheilstufe bei isochronen Widerstandsmessungen an kaltgewalztem Nickel [19].

Da die Heizeigenschaften des Dilatometerofens jedoch für das Arbeiten in deutlich höheren Temperaturbereichen konzipiert sind, ist es nicht möglich diese 80°C ohne einen deutlichen Temperaturüberschwinger zu erreichen. Für die isotherme Vorerholung der Proben kam deshalb ein in einigen Testmessungen entwickeltes optimiertes Heizschema zur Anwendung, nach welchem eine Probe laut Programmierung zunächst mit einer Heizrate von 6K/min bis zu einer Temperatur von 60°C erwärmt, dort für 2 Minuten gehalten und anschließend mit einer Heizrate von 1K/min auf die gewünschte Endtemperatur von 80°C gebracht wurde, welche für 5 Stunden gehalten werden sollte.

Den tatsächlichen Temperaturverlauf während der Vorerholung bei diesem Heizprogramm zeigt Abbildung 5.16. Selbst ein solches optimiertes Heizschema kann den Überschwinger nicht vollständig verhindern. Die dabei erreichte Maximaltemperatur beträgt etwa 86°C. Ebenfalls in Abbildung 5.16 zu sehen ist die Längenänderung der Nickelprobe durch Ausheilprozesse während dieser Temperaturbehandlung. Die gepunkteten vertikalen Linien kennzeichnen hierbei die Zeitpunkte des erstmaligen Überschreitens von 75°C (links) bzw. das Erreichen der Endtemperatur von 80°C mit akzeptabler Stabilität (rechts). Hier zeigt sich deutlich, dass sich die während der Vorerholung gemessenen Daten nicht zur direkten Auswertung mit Hilfe von isothermen Modellen eignen: Nachdem eine stabile Endtempe-

ratur erreicht wird, ist der größte Teil der Ausheilung schon abgelaufen und selbst beim Eintritt in den gewünschten Temperaturbereich (oberhalb von  $75^{\circ}\text{C}$ ) ist etwa die Hälfte der gesamten Längenänderung bereits erfolgt.

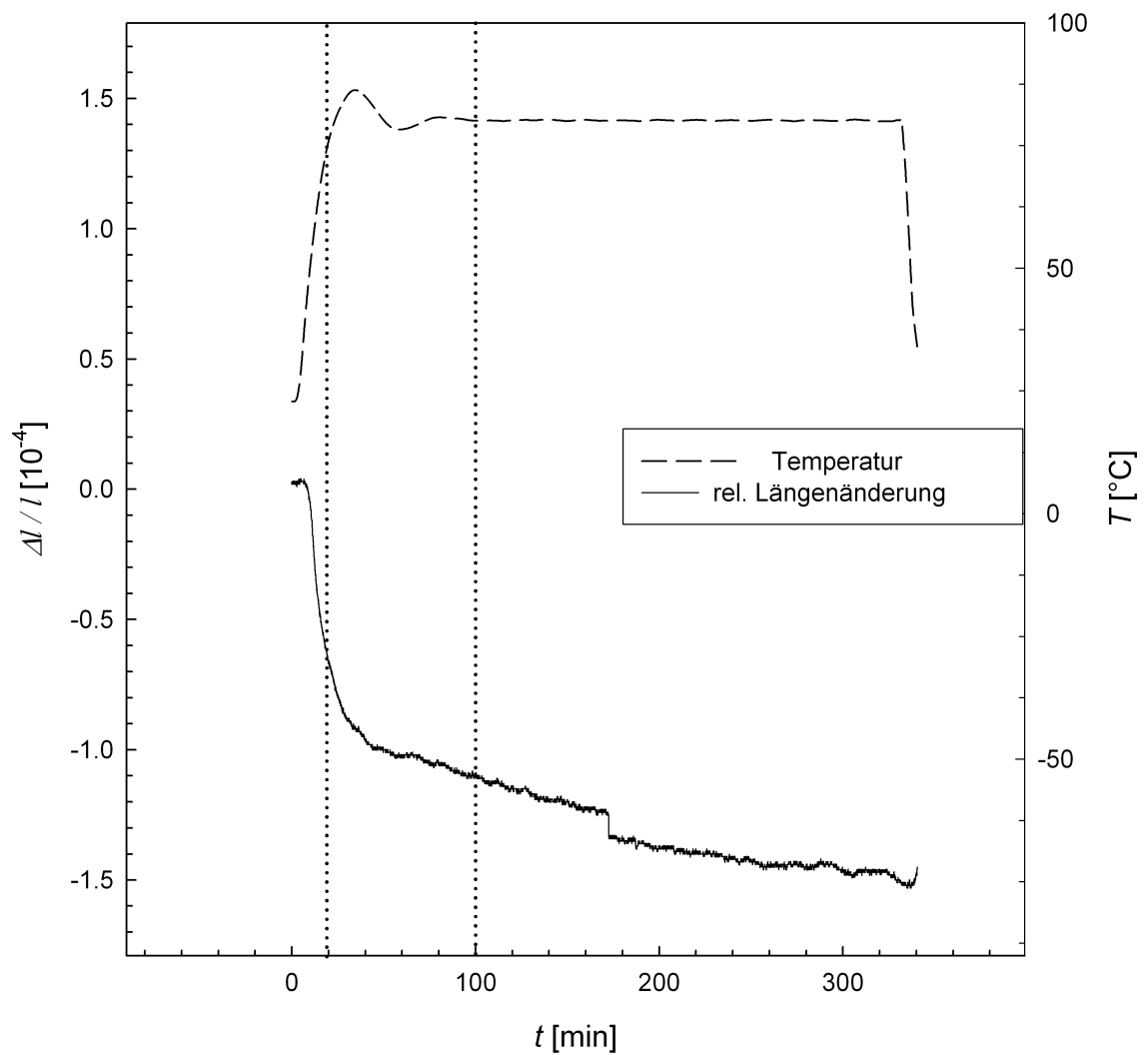


Abbildung 5.16: Temperaturverlauf (gestrichelt) und relative Längenänderung (durchgezogen) einer HPT-Nickelprobe mit einem Verformungsgrad  $\epsilon \approx 20$  bei isothermer Vorverholung als Funktion der Zeit.



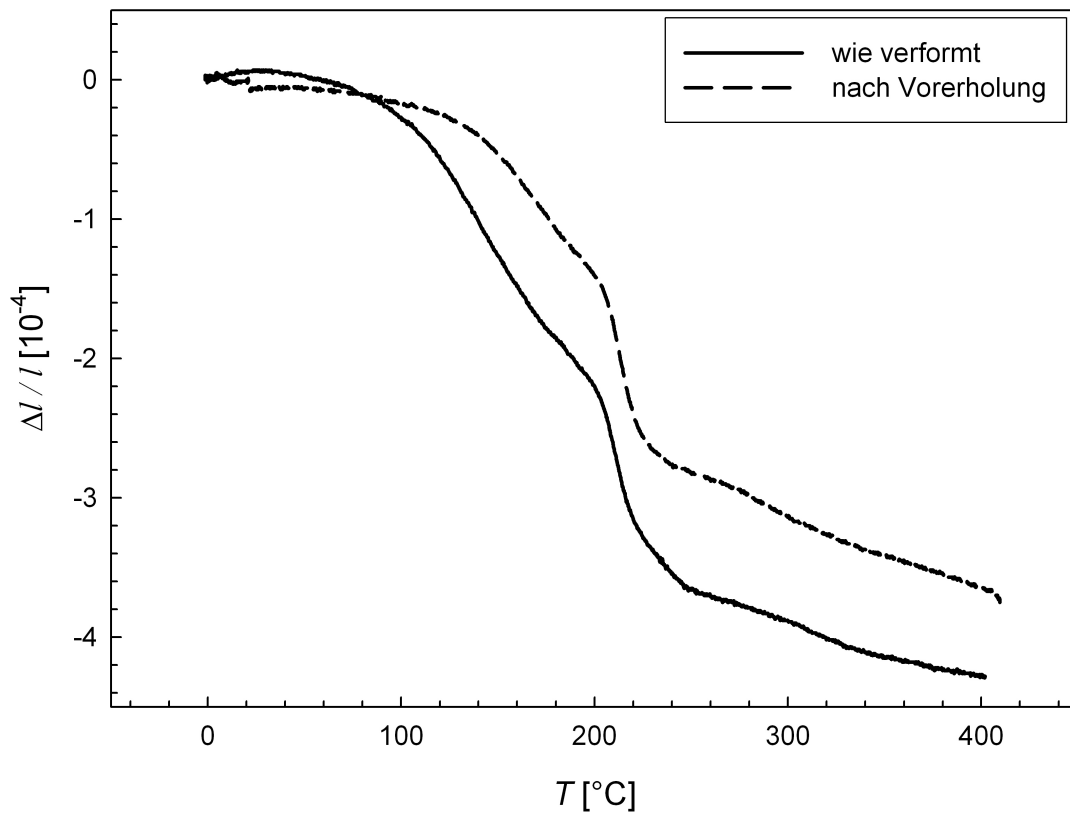


Abbildung 5.17: Vergleich der Differenzkurven bei einer konstanten Heizrate von 6K/min für eine HPT-Nickelprobe im Zustand nach Verformung und eine Probe nach isothermer Vorerholung bei 80°C für fünf Stunden. Aufgetragen ist die relative Längenänderung durch Ausheilprozesse als Funktion der Temperatur.

Mehr Informationen gewinnen kann man aus einer anschließenden Vermessung der Proben bei konstanter Aufheizrate, wie sie in Kapitel 5.1 beschrieben wurden. Vergleicht man die Differenzkurve einer Probe im Zustand nach Vorerholung mit jener einer im Verformungszustand vermessenen Probe, so zeigen sich interessante Unterschiede (siehe Abbildung 5.17).

Die Ausheilprozesse der temperaturbehandelten Probe starten erwartungsgemäß um einiges später und die Längenänderung im Niedrigtemperaturbereich ist geringer, wie auch der Gesamthub. Bei mittleren und hohen Temperaturen sind sich die Differenzkurven der beiden Proben hingegen sehr ähnlich. Noch deutlicher sichtbar werden diese Effekte, wenn

man, wie in Abbildung 5.18 die Ableitung der Differenzkurven nach der Temperatur für beide Proben vergleicht. Während der scharfe Peak und auch der Hochtemperaturbereich gut übereinstimmen, wandert das Maximum der ersten Ausheilstufe um etwa  $30^{\circ}\text{C}$  zu höheren Temperaturen. Im Niedrigtemperaturbereich scheint also mehr als ein Prozess abzulaufen.

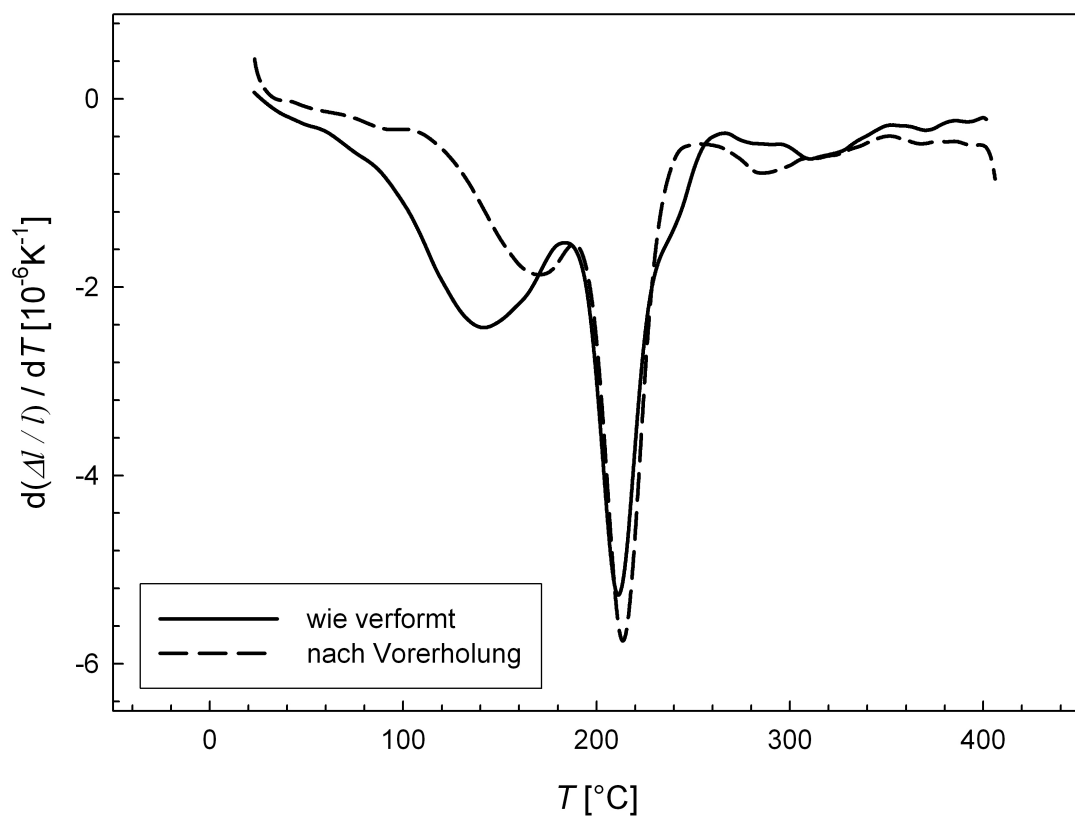


Abbildung 5.18: Ableitung der Differenzkurven nach der Temperatur für eine HPT-Nickelprobe im Zustand nach Verformung und eine Probe nach isothermer Vorerholung bei  $80^{\circ}\text{C}$  für fünf Stunden, jeweils bei einer Heizrate von  $6\text{K}/\text{min}$ . Auf der x-Achse ist die Temperatur, auf der y-Achse die Ableitung der relativen Längenänderung aufgetragen.

Eine genauere Betrachtung der Längenänderung bei der Vorerholung (siehe Abbildung 5.16) führt zum selben Schluss: Am Anfang der Wärmebehandlung beginnt ein Prozess bereits während des Aufheizvorgangs mit hoher Umwandlungsrate (Steigung) abzulaufen.

Im Bereich des Einschwingens der Temperatur um  $80^{\circ}\text{C}$  wird die Kurve dann deutlich flacher. Nach der vollen fünfstündigen Vorerholung kann davon ausgegangen werden, dass praktisch der gesamte zu erwartende Längenänderungsbeitrag durch diesen Prozess bereits erfolgt ist. Die noch immer vorhandene Steigung der Kurve am Ende der isothermen Behandlung weist auf die Existenz eines zweiten Prozesses mit einer langen Zeitkonstante  $\tau$  hin.

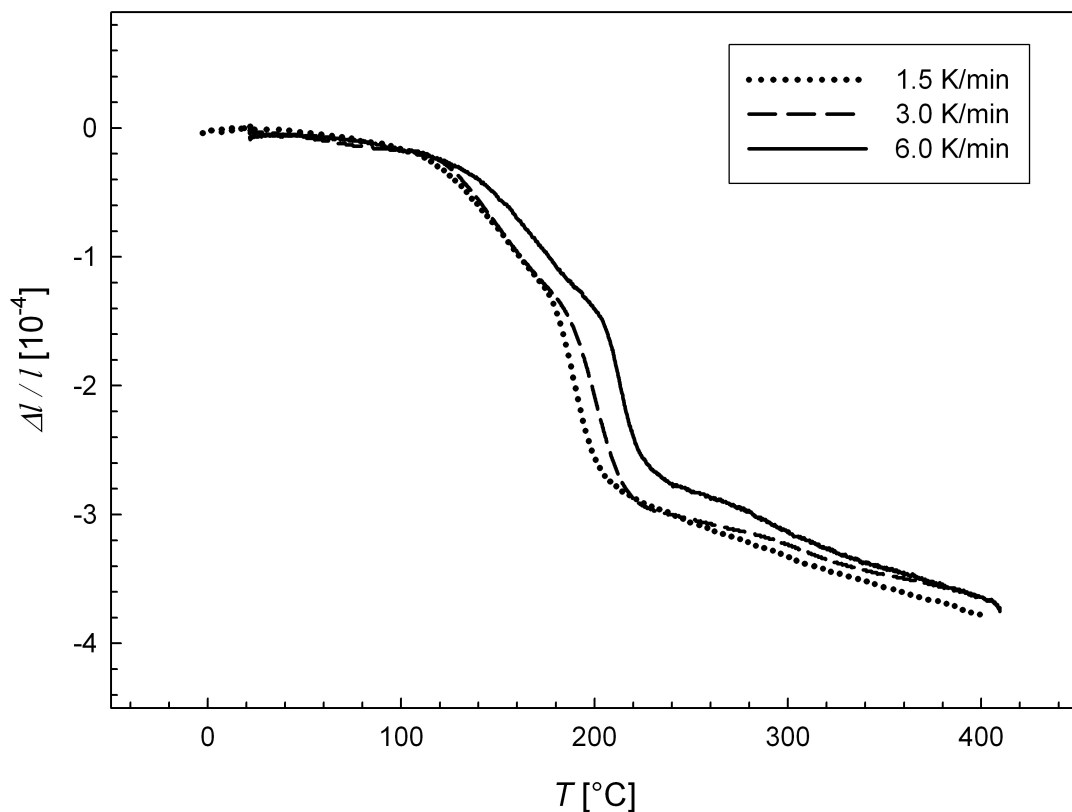


Abbildung 5.19: Dilatometrische Differenzkurven dreier HPT-Nickelproben mit einem Verformungsgrad  $\epsilon \approx 20$  nach isothermer Vorerholung für 5 Stunden bei  $80^{\circ}\text{C}$ . Dargestellt wird die relative Längenänderung durch Ausheilprozesse als Funktion der Temperatur bei konstanten Heizraten von 1.5K/min (gepunktet), 3K/min (gestrichelt) und 6K/min (durchgezogen).

Die Differenzkurven der drei mittels Vorerholung behandelten Nickelstifte zeigt Abbildung 5.19. Ihre Ableitungen nach der Temperatur sind in Abbildung 5.20 dargestellt. Auch hier

zeigt sich wieder eine Verschiebung der schnellen Ausheilstufe zu höheren Temperaturen mit steigender Heizrate. Bei hohen Temperaturen zeigen diese Kurven keine ausgeprägten Prozesse. Die nun zu höheren Peaktemperaturen verschobene Niedrigtemperaturausheilung lässt sich jedoch nach wie vor nicht mittels Kissinger-Analyse beschreiben.

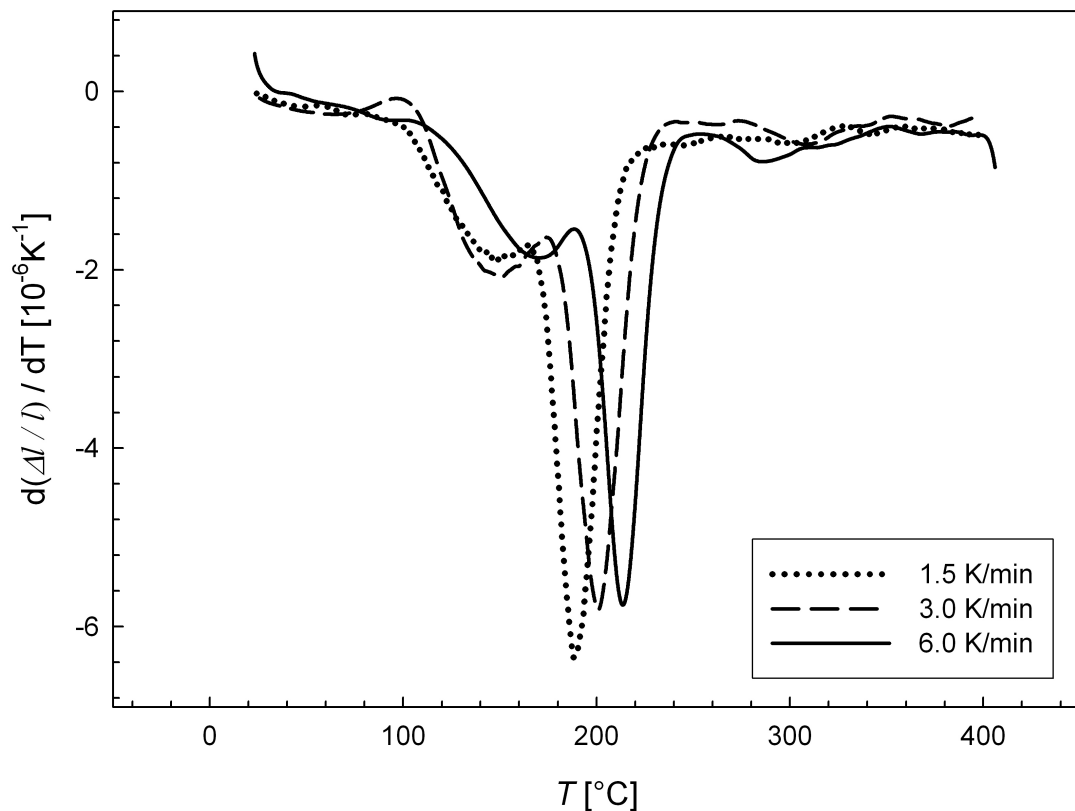


Abbildung 5.20: Temperaturableitung der dilatometrischen Differenzkurven dreier HPT-Nickelproben mit einem Verformungsgrad  $\epsilon \approx 20$  nach isothermer Vorerholung für 5 Stunden bei 80°C. Die Kurven zeigen Messungen bei den Heizraten 1.5K/min (gepunktet), 3K/min (gestrichelt) und 6K/min (durchgezogen). Auf der x-Achse ist die Temperatur, auf der y-Achse die Ableitung der relativen Längenänderung aufgetragen.

### 5.3 Überlegungen zur Messgenauigkeit

Laut Herstellerangaben verfügt das hier verwendete Dilatometer über eine Messgenauigkeit von 150nm. Um dies zu überprüfen wurde unter Messbedingungen (Argonfluss, konstante Heizrate) eine Leermessung durchgeführt, bei welcher die Dilatometerstempel direkt mit der Probenplattform in Kontakt waren. Anschließend wurde die Differenz der Messsignale der beiden Probenstempel gebildet, welche im Idealfall Null ergeben sollte. Die tatsächlich gemessene Differenzkurve der beiden leeren Probenstempel ist in Abbildung 5.21 dargestellt. Sie liefert eine maximale Abweichung von etwa 100nm und übertrifft damit sogar die vom Hersteller angegebene Genauigkeit des Dilatometers.

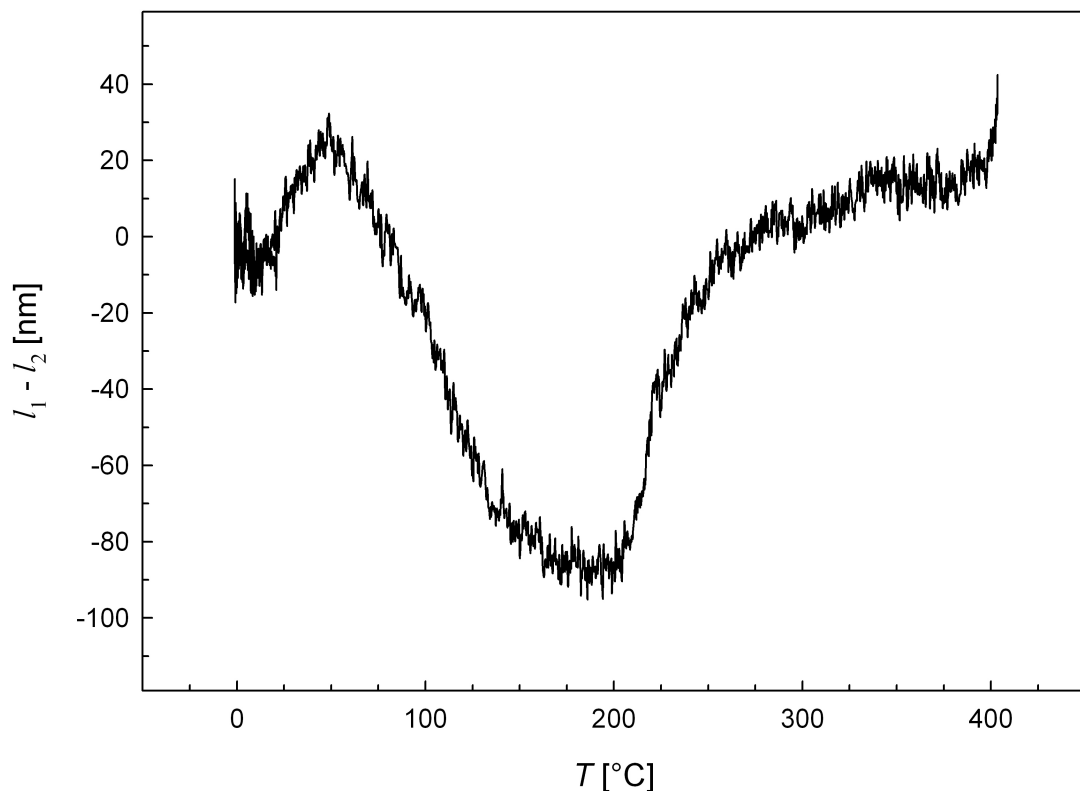


Abbildung 5.21: Differenzkurve einer Leermessung des Dilatometers. Aufgetragen wird die Differenz der Messwerte der leeren Dilatometerstempel als Funktion der Temperatur bei einer Heizrate von 6K/min.

Der Mittelwert des Gesamthubes aller Messungen an den HPT-Proben ohne Vorerholung beträgt  $4.1 \times 10^{-4}$ , was bei Probenlängen von rund 7mm einer Längenänderung durch Ausheilprozesse von rund  $3\mu\text{m}$  entspricht. Der Fehler der Leermessung macht also etwa 3.5% des mittleren Gesamthubes aus. Eine Messung in diesem Aufbau erfolgt jedoch unter Idealbedingungen. Gemessen wird simultan, was eventuelle Schwankungen der Versuchsbedingungen minimiert, und in idealer Geometrie, mit dem Einfluss von nur der direkten Stempel-Plattform-Grenzfläche für jedes Messsignal.

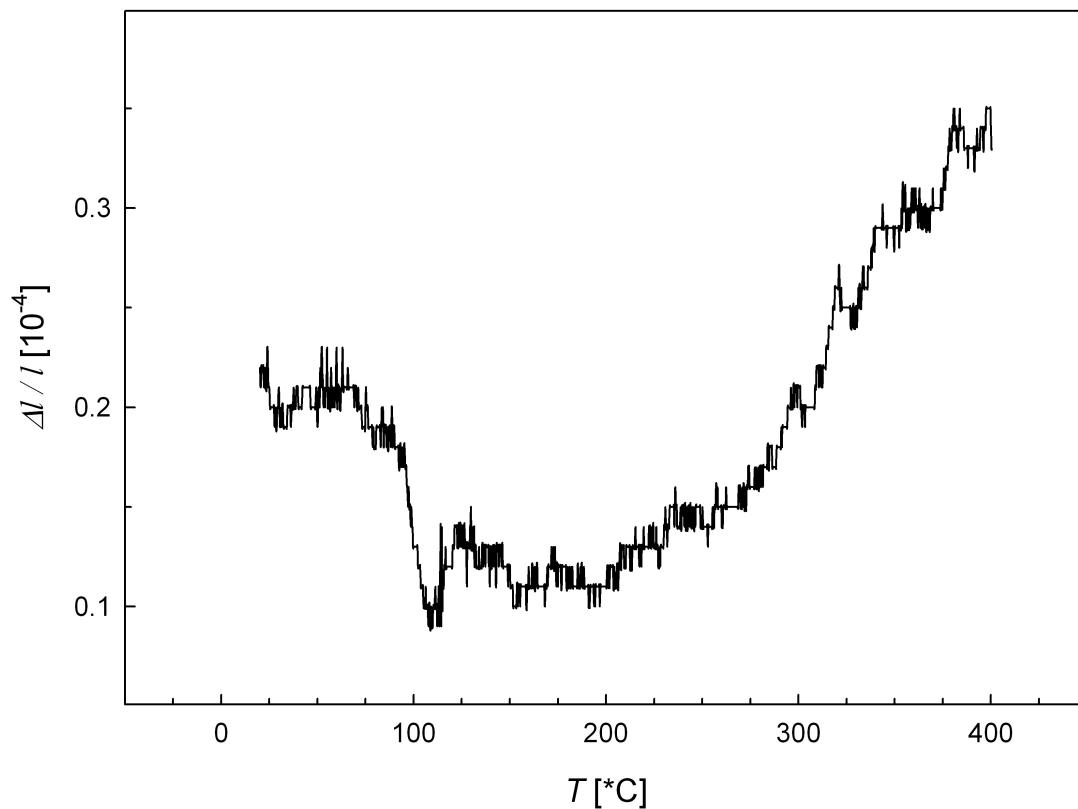


Abbildung 5.22: Differenz der gemessenen relativen Längenänderung der 7.72mm langen Ni-Referenzprobe, bestimmt in zwei unabhängigen Messungen, jeweils bei einer Heizrate von 6K/min. Der maximale Unterschied entspricht einer Längendifferenz von rund 300nm.

Bei Messungen mit Proben unter den Dilatometerstempeln sind stärkere Fehler zu erwarten. Aufschlüsse über Messfehler liefert hier ein Vergleich der Referenzprobensignale unterschiedlicher Messungen, welche sich im Idealfall nicht unterscheiden sollten. Abbildung 5.22 zeigt die Differenz der relativen Längenänderung der Referenzprobe, die in zwei unabhängigen Messungen ermittelt wurden. Der maximale Unterschied der beiden Signale entspricht einer Längenänderung von etwa 300nm. Da bei den Differenzmessungen die Probe und die Referenzprobe simultan gemessen werden, dürfte der Fehler bei diesen sicherlich kleiner sein als der aus zwei Messungen ermittelte Wert von 300nm.

Neben dem Fehler des Dilatometers erfolgen aber auch die Ausheilprozesse in den verformten Proben statistisch und sind unter Umständen auch von der thermischen Vorgeschichte der Probe (Probenalter) abhängig. Um diese Einflüsse abzuschätzen wurde in Messserie 3 ein Test der Reproduzierbarkeit durchgeführt: Zwei Proben vom Verformungsgrad  $\epsilon \approx 30$  wurden am selben Tag (selbes Probenalter von 78 Tagen) jeweils mit einer Heizrate von 6K/min vermessen. Diese Messungen ergaben sehr ähnliche Kurven mit gut übereinstimmenden Peaks und ähnlichen Hüben, welche sich erst im hohen Temperaturbereich um maximal  $0.5 \times 10^{-4}$  unterscheiden (siehe Abbildung 5.23). Anders sind die Verhältnisse, wenn man wie in Abbildung 5.24 Proben unterschiedlichen Alters betrachtet, welche ansonsten unter gleichen Bedingungen vermessen wurden. Es zeigen sich qualitativ deutlich unterschiedliche Kurven, wobei auch hier wieder vor allem die Peaktemperaturen der schnellen Ausheilstufe gut übereinstimmen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die dilatometrischen Messungen Peaktemperaturen und Hübe über einen weiten Temperaturbereich mit hoher Reproduzierbarkeit liefern. Allerdings kann die gemessene Längenänderung, vor allem bei hohen Temperaturen, empfindlich von der thermischen Vorgeschichte der Proben abhängen.

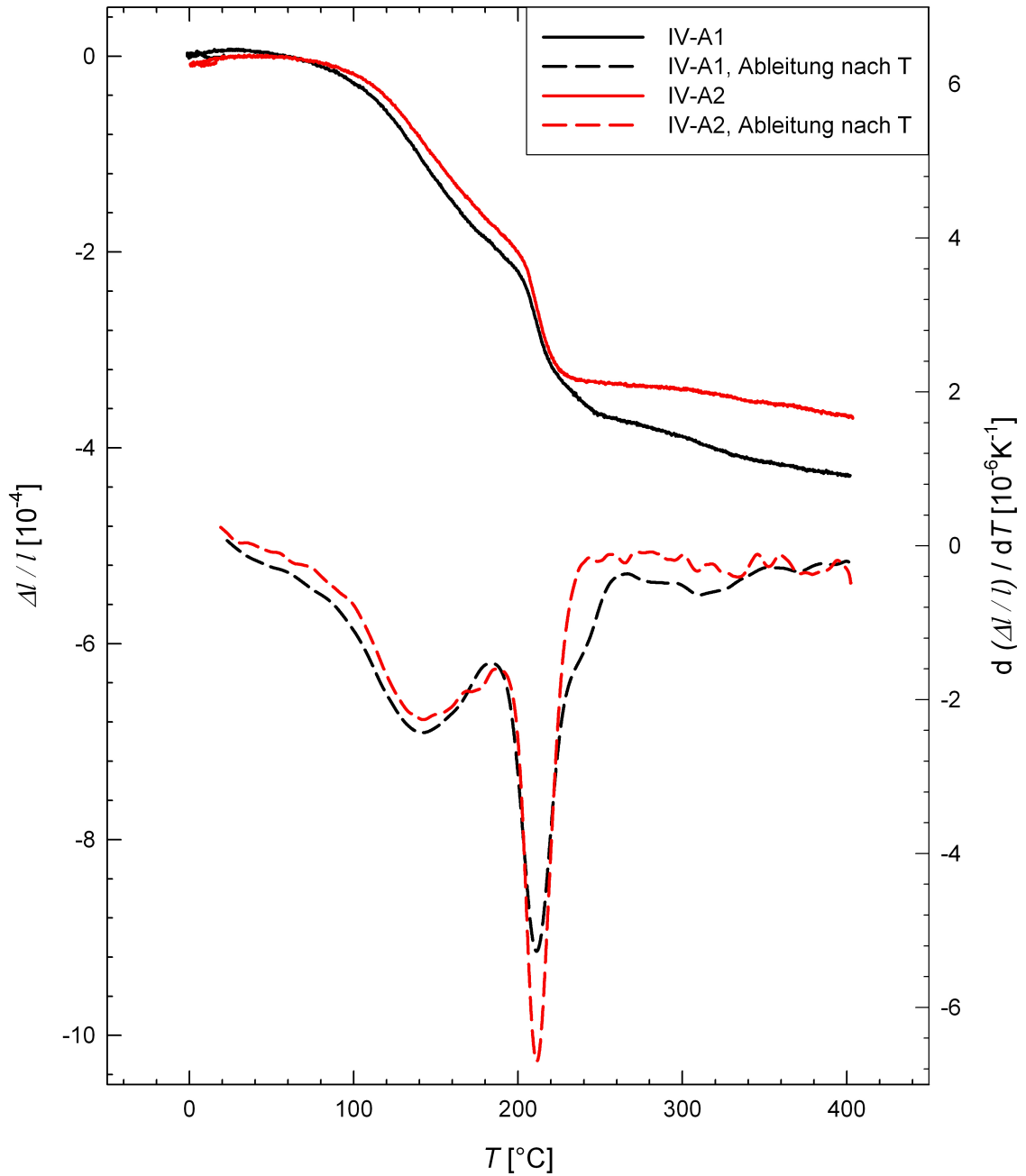


Abbildung 5.23: Test der Reproduzierbarkeit: Vergleich der Differenzkurven für zwei Proben mit einem Verformungsgrad von  $\epsilon \approx 30$  und demselben Probenalter von 78d, vermessen jeweils mit einer Heizrate von 6K/min.



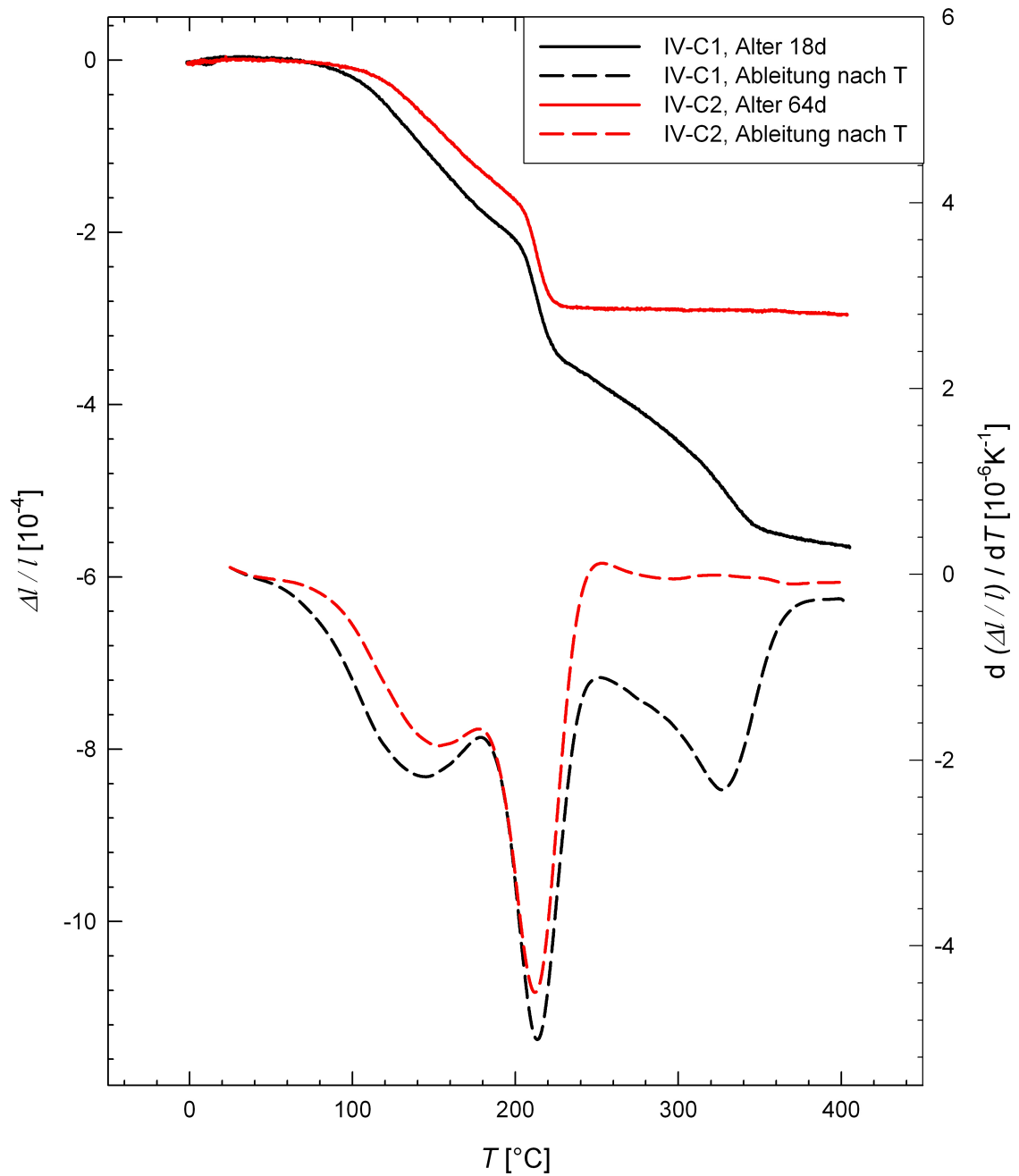


Abbildung 5.24: Test der Reproduzierbarkeit: Vergleich der Differenzkurven für zwei Proben mit einem Verformungsgrad von  $\epsilon \approx 12$ , jedoch unterschiedlichem Probenalter von 18d bzw. 64d, jeweils mit einer Heizrate von 6K/min.

# Kapitel 6

## Diskussion der Messergebnisse

Die dilatometrischen Messungen an stark plastisch verformtem Nickel zeigen drei Ausheilstufen, die in Kapitel 5 als Prozesse A, B und C bezeichnet wurden. Wie im Folgenden diskutiert wird können diese Stufen der Erholung (A) und Rekristallisation (B) sowie dem Kornwachstum und der Kristallisation nanokristalliner Restbereiche (C) zugeordnet werden (siehe Abbildung 6.1).

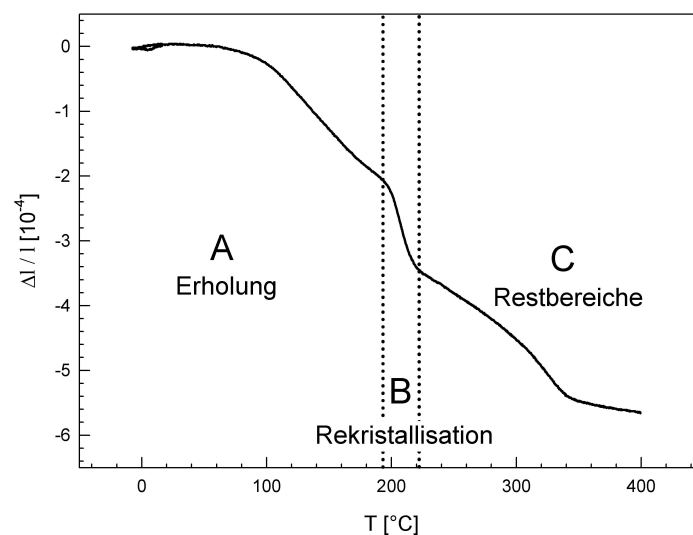


Abbildung 6.1: Zuordnung der Erholung (A), Rekristallisation (B) und Kristallisation nanokristalliner Restbereiche (C) in der Messkurve IV-C1 bei einer Heizrate von 6K/min.

## 6.1 Rekristallisation

Die schnelle und stabil messbare Ausheilstufe B im mittleren Temperaturbereich (siehe Abbildung 6.1) konnte durch elektronenmikroskopische Untersuchungen als Rekristallisation identifiziert werden. Abbildung 6.2 zeigt Bilder der Mikrostruktur verformter Nickelproben mit  $\epsilon \approx 30$  bei verschiedenen Temperaturbehandlungen und deren Zuordnung zu den entsprechenden Punkten in der dilatometrischen Messkurve. Die Aufnahme links oben zeigt den verformten Ausgangszustand der Proben, woraus eine mittlere Ausgangskorngröße

$$d_0 = 260\text{nm}$$

bestimmt werden konnte [18]. Die Mikrostruktur am Ende der ersten Ausheilstufe zeigt die Aufnahme rechts oben. In diesem Temperaturbereich ist keine Veränderung der Korngrößen zu erkennen. Nach Ablauf des schnellen Prozesses (B) ist ein massives Wachstum der Körner erkennbar. In dieser Ausheilstufe B findet also Rekristallisation statt. Die mittlere Korngröße nach der Rekristallisation beträgt

$$d_B = 1.4\mu\text{m},$$

wobei in dieser Probe noch nanostrukturierte Inseln vorhanden sind (bimodale Verteilung) [18]. Bis zum Ende der Messung wird noch weiteres Kornwachstum sowie die Kristallisation nanokristalliner Restbereiche beobachtet (siehe Abbildung 6.2). Die dilatometrischen Messergebnisse im hohen Temperaturbereich streuen jedoch stark. Als Tendenz lässt sich die Verringerung dieses Beitrages mit steigendem Probenalter erkennen (siehe Übersicht am Ende des Kapitels 5.1). Prozesse im hohen Temperaturbereich scheinen also von der thermischen Vorgeschichte der Probe abzuhängen.

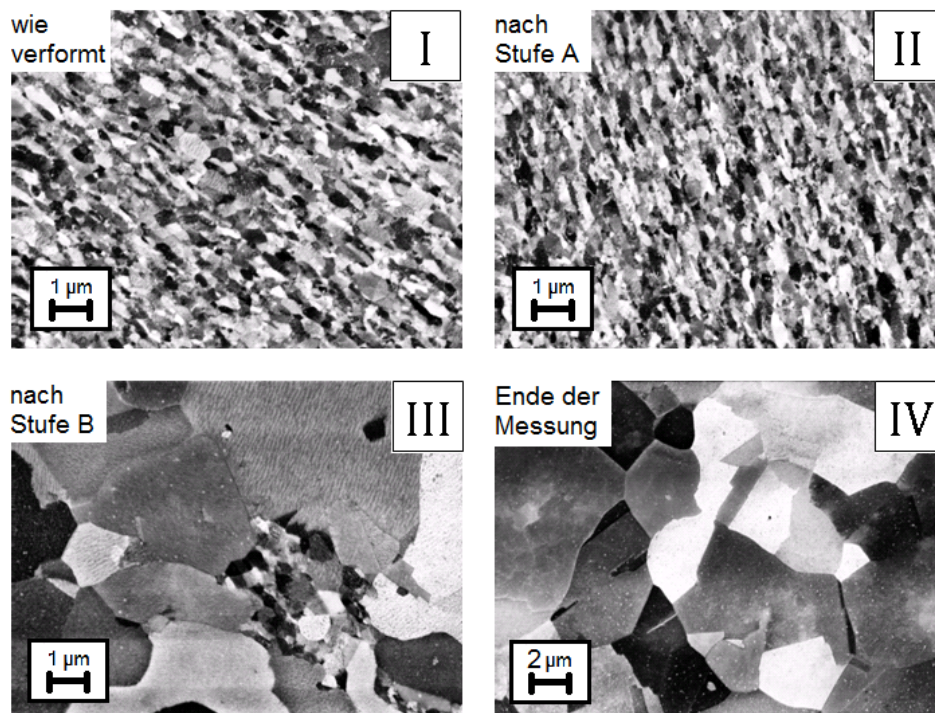
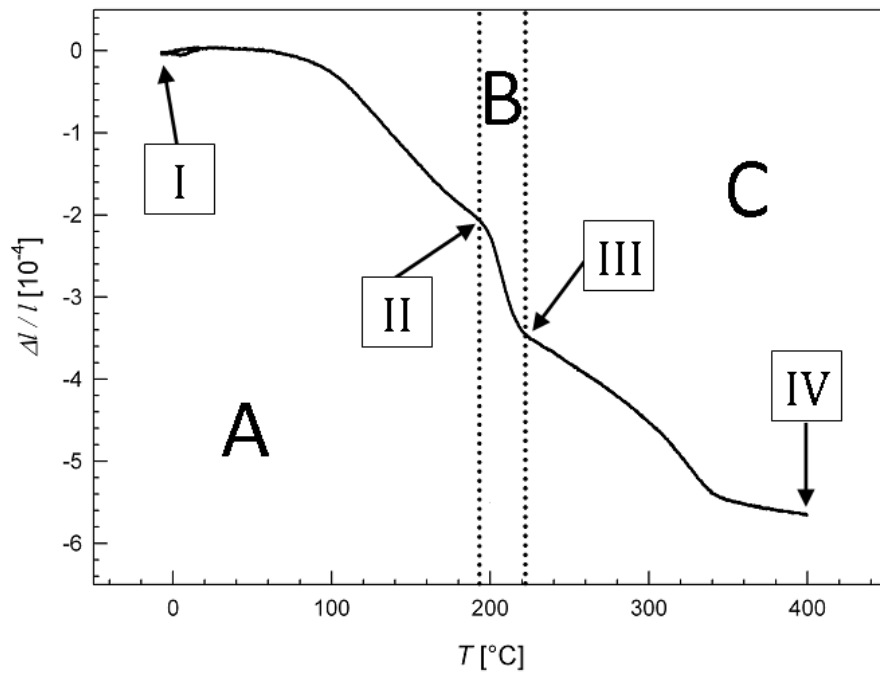


Abbildung 6.2: Elektronenmikroskopische Untersuchung (unten) des Probenzustands zu den in der Beispielkurve (oben) gekennzeichneten Stadien der Temperaturbehandlung. (Elektronenmikroskopische Aufnahmen: [18])

Die Maxima der Umwandlungsrate für den Rekristallisationsprozess verschieben sich erwartungsgemäß mit steigender Heizrate zu höheren Temperaturen und können demnach mittels Kissinger-Analyse untersucht werden (siehe Kapitel 2.2). Ein solcher Auftrag für den Rekristallisations-Peak aller Differenzkurven ist in Abbildung 6.3 dargestellt, wobei jeder aufgetragene Wert dem Peak einer Einzelmessung entspricht.

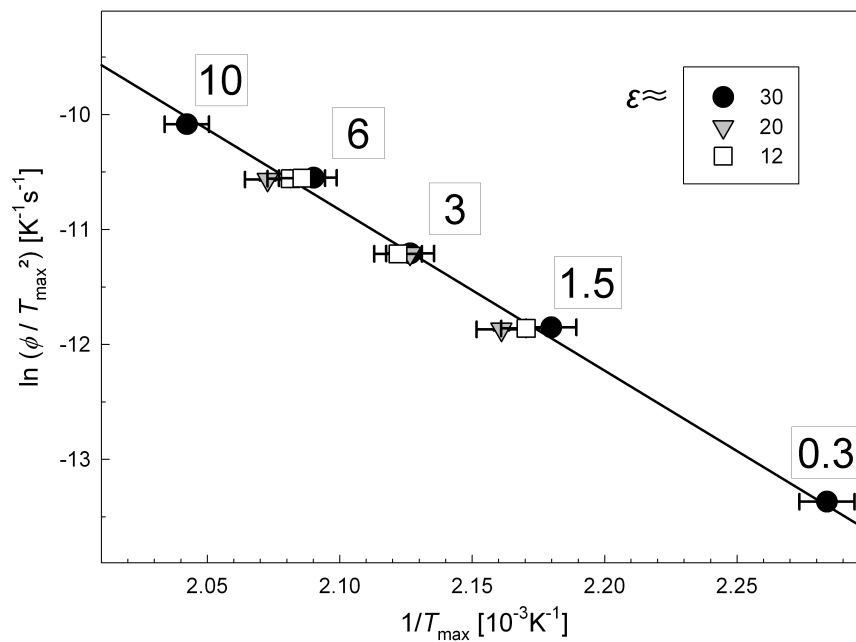


Abbildung 6.3: Kissingeranalyse des Rekristallisationspeaks für HPT-Nickelproben mit Verformungsgraden von 30, 20 und 12. Die Aufheizraten sind angegeben (in K/min).

Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt sich nach Kissinger für die Rekristallisation eine Aktivierungsenergie

$$Q_B = 1.20 \pm 0.05 \text{ eV.}$$

Auch eine Kissinger-Analyse für Proben von nur einem Verformungsgrad ( $\epsilon \approx 30$ ) (siehe Abbildung 6.4) liefert das gleiche Ergebnis für die Aktivierungsenergie, was einen weiteren Hinweis auf die Sättigungsverformung aller Proben darstellt.

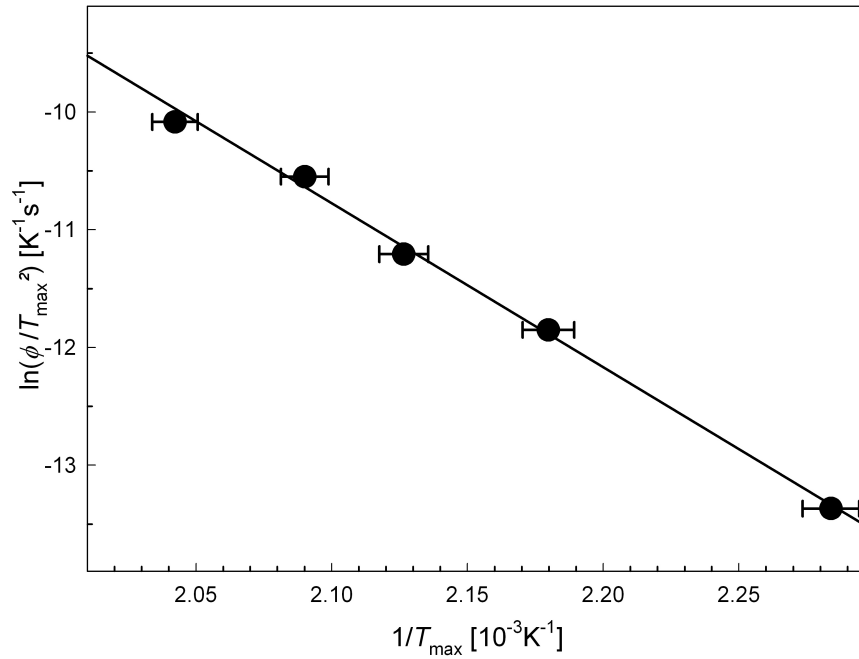


Abbildung 6.4: Kissingeranalyse der Rekristallisationsstufe für HPT-Nickelproben mit  $\epsilon \approx 30$

Bei bekannter Aktivierungsenergie kann aus Gleichung (2.5) der Frequenzfaktor  $A$  bestimmt werden, welcher sich zu

$$A = (2.4 \pm 0.7) \times 10^{10} \text{s}^{-1}$$

ergibt. Der Wert des Frequenzfaktors stellt eine sehr gute Übereinstimmung mit Ergebnissen aus Least-Squares-optimierten Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov-Berechnungen dar. [18]

Die Aktivierungsenergie ist erwartungsgemäß etwas geringer als der Literaturwert von 1.3eV für konventionell verformtes Nickel [21]. Der hier bestimmte Wert ist jedoch etwas höher als die von Setman et al. ebenfalls mittels Kissinger-Analyse für stark plastisch verformtes Nickel bestimmte Aktivierungsenergie von 0.95eV.

Eine besonders interessante Größe lässt sich durch eine Kombination der elektronenmikroskopischen und dilatometrischen Ergebnisse bestimmen: das spezifische Korngrenzenvolumen, welches im allgemeinen experimentell nur sehr schwer zugänglich ist (z.B. mittels Transmissionselektronenmikroskopie). Kennt man jedoch die mittlere Korngröße vor und nach der Rekristallisation, so lässt sich aus der Gleichung [11]

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{GB} = \left(3\frac{\Delta l}{l}\right)_{GB} = 3\delta_{GB} \left(\frac{1}{d_0} - \frac{1}{d_B}\right) \quad (6.1)$$

für einen mittleren Rekristallisations-Hub ( $\Delta l/l$ ) von  $1.8 \times 10^{-4}$  (Mittelwert der dilatometrischen Messungen, siehe Übersicht in Kapitel 5.1) ein spezifisches Korngrenzenvolumen

$$\delta_{GB} \approx 58\text{pm}$$

bestimmen. Dieser Wert steht in beeindruckender Übereinstimmung mit dem spezifischen Korngrenzenvolumen von Gold  $\delta_{GB,Au}=60\text{pm}$ , welches mithilfe von Daten aus hochauflösender Elektronenmikroskopie von Merkle und Mitarbeitern bestimmt werden kann [22].

## 6.2 Erholungsvorgänge vor der Rekristallisation und die Frage der verformungsinduzierten Leerstellen

Wie bereits in Kapitel 5.1 erwähnt, kann die Ausheilstufe A bei niedrigen Temperaturen nicht zufriedenstellend durch eine Kissinger-Analyse beschrieben werden. Dies verdeutlicht auch Abbildung 6.5, wo sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Temperaturen Abweichungen von einer Geraden gemäß Kissinger-Analyse zu erkennen sind. Aus der Steigung ergibt sich eine für diesen Temperaturbereich zu niedrige Aktivierungsenergie von 0.56eV.

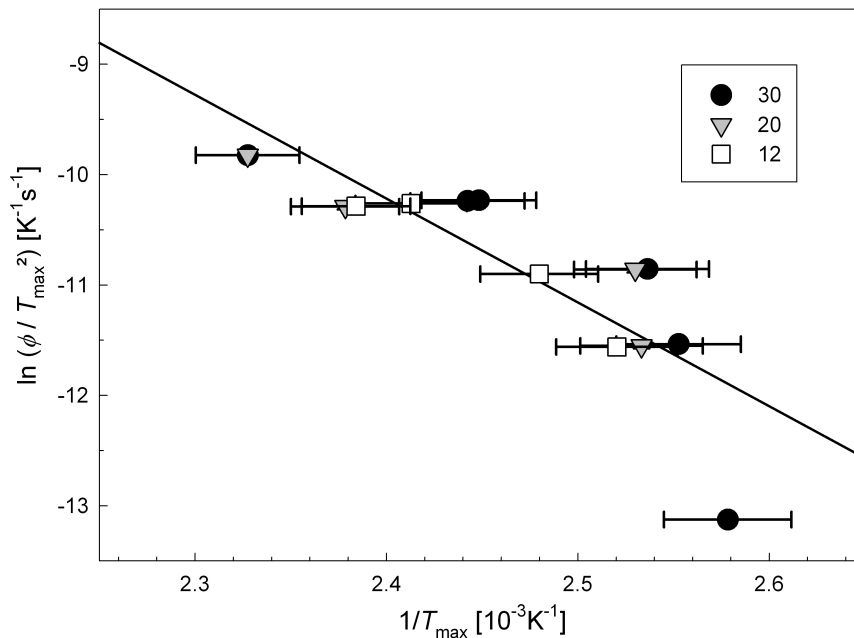


Abbildung 6.5: Kissingeranalyse der Stufe A für HPT-Nickelproben mit Verformungsgraden  $\epsilon$  von 30, 20 und 12

Das frühe Einsetzen der ersten Ausheilstufe in den dilatometrischen Messungen und auch die messbare Längenänderung während einer isothermen Vorbehandlung bei nur 80°C deuten darauf hin, dass im niedrigen Temperaturbereich verformungsinduzierte Leerstellen ausheilen, welche laut Literaturwerten eine Aktivierungsenergie von 1.04eV besitzen [19].



Nimmt man den Idealfall kugelförmiger Körner an, so kann man die Leerstellenausheilung durch ein Modell der Ausdiffusion aus einem Kugelvolumen beschreiben [23]. Dieses Modell geht von einer bestimmten Anfangskonzentration einer Substanz innerhalb einer Kugel mit dem Radius  $a$  und einer davon abweichenden, konstanten Konzentration der Substanz auf der Kugeloberfläche aus. Es entsteht ein Teilchenstrom, um den Konzentrationsgradienten zu verringern. Nach unendlich langer Zeit ist die Konzentration im Inneren der Kugel dann gleich jener an der Kugeloberfläche. Dafür muss insgesamt eine Menge  $M_\infty$  der Substanz ein- oder ausdiffundieren. Betrachtet man ausschließlich isotherme Diffusion in radialer Richtung mit einem Diffusionskoeffizienten  $D$ , so ergibt sich jene Menge  $M(t)$  der Substanz, welche zum Zeitpunkt  $t$  bereits ein- oder ausdiffundiert ist durch

$$\frac{M(t)}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2t}{a^2}\right) \quad (6.2)$$

Das Verhältnis  $M(t)/M_\infty$  gibt also an, zu welchem Anteil der Diffusionsvorgang bereits abgelaufen ist. Im Fall der Leerstellenausheilung wird eine konstante Leerstellenkonzentration von Null an der Oberfläche jedes Korns angenommen, da die Korngrenzen als Senken für Leerstellen dienen.

Da es sich jedoch um ein isothermes Modell handelt, muss die Ausheilung in einer Messung bei konstantem Aufheizen mit

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) \quad (6.3)$$

rekursiv in Zeit-, und damit in Temperaturschritten, behandelt werden. Hierfür wurden Zeitschritte  $\Delta t=120\text{s}$  gewählt.

Bei der Anpassung gemäß Gleichung (6.2) führt der notwendige Abbruch der unendlichen Reihe zu einem Fehler, der möglichst gering gehalten werden soll. Durch einen Reihenabbruch nach 5 Termen ergibt sich zum Zeitpunkt  $t=0$ s bereits ein ausgeheiltes Anteil  $M(0)$  von 10.9%. Die korrekte Reihe sollte zum Startzeitpunkt einen ausgeheilten Anteil  $M(t)$  von 0% liefern. Durch die rekursive Rechnung potenziert sich dieser Anfangsfehler. Um dies möglichst gut zu kompensieren, wurde eine Normierung durchgeführt: im jeweiligen Zeitschritt wurde der mittels Reihenabbruch bestimmte Verlustanteil durch den verminderten Anfangswert  $(1 - M(0))$  von 89.1% dividiert, wodurch sich für den Startzeitpunkt der korrekte Wert  $M(t)$  von 0% ergibt.

Eine weitere Näherung betrifft den Vorfaktor der Selbstdiffusion, welcher für Nickel  $D_0 = 3.36 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  beträgt [24] und sich aus Beiträgen der Bildungs- und Wanderungsentropie der Leerstellen zusammensetzt.

$$D_0 = c \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_F + \Delta S_M}{k_B}\right) \quad (6.4)$$

In einem stark plastisch verformten Material sind bereits Defekte in einer hohen Ungleichgewichtskonzentration vorhanden, weshalb der Bildungs-Beitrag näherungsweise Null gesetzt werden kann. Im Folgenden wird deshalb ein effektiver Vorfaktor  $D'_0$  verwendet.

$$D'_0 = \frac{D_0}{\exp\left(\frac{\Delta S_F}{k_B}\right)} \approx 4.28 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

mit  $\Delta S_F/k_B = 2.06$  [25].

Nimmt man eine Korngröße von 260nm an, so ergibt eine Anpassung dieses Diffusionsmodells an eine Messkurve bei einer Heizrate von 6K/min (IV-A2), normiert auf den Hub der ersten Ausheilstufe, eine Aktivierungsenergie

$$Q_A=1.09\text{eV}.$$

Diese stimmt mit dem Literaturwert von 1.04eV [19] zufriedenstellend überein. Die Messkurve ist allerdings deutlich breiter als die Modellkurve (siehe Abbildung 6.6). Ein Grund hierfür sind mit Sicherheit die Approximationen, welche zur Anwendung dieses Modells notwendig waren, allen voran die Annahme kugelförmiger Körner einheitlicher Größe. Tatsächlich liegen in der Probe elongierte Körner mit einer statistischen Verteilung der Kristallitgrößen vor, wodurch die Leerstellen in unterschiedlichen Körnern unterschiedlich lange Wege für die Ausdiffusion zurücklegen müssen.

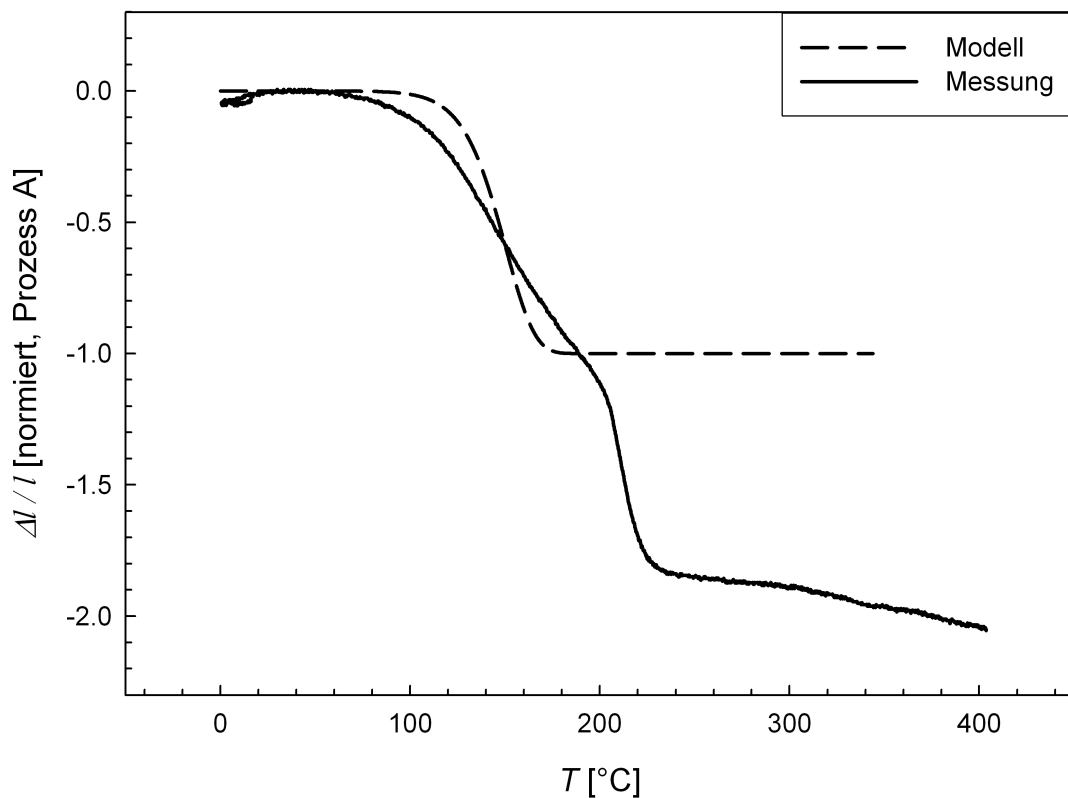


Abbildung 6.6: Anpassung des Leerstellendiffusionsmodells aus Gleichung (6.2) mit  $D'_0 = 4.28 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  und  $Q_A=1.09\text{eV}$  an die Messkurve IV-A2, bei einer Heizrate von 6K/min, normiert auf den Hub der Niedrigtemperatur-Ausheilstufe

Eine andere mögliche Ursache sind weitere Ausheilprozesse in der Niedrigtemperatur-

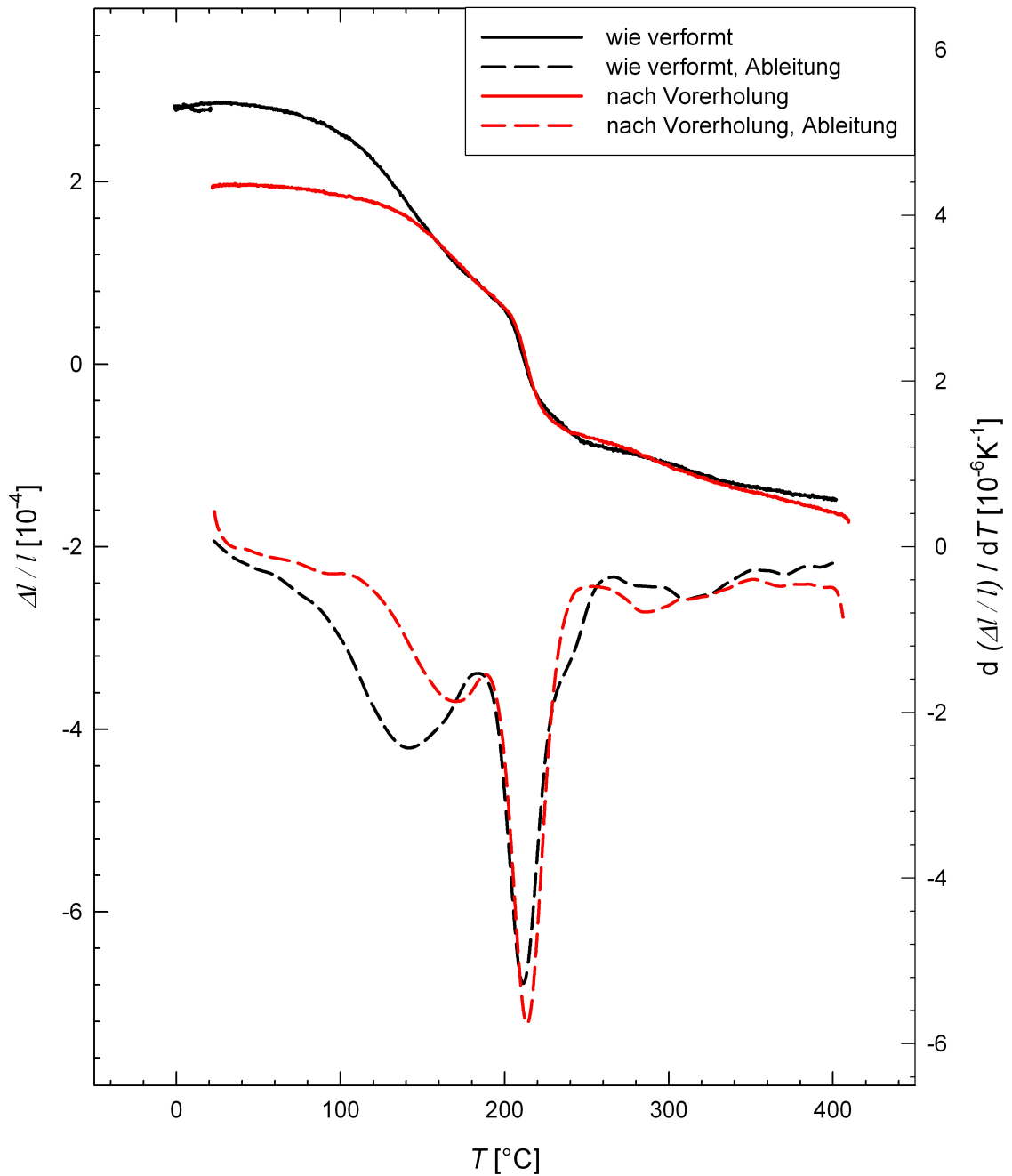


Abbildung 6.7: Vergleich der Differenzkurven (durchgezogen) und deren Ableitungen nach der Temperatur (gestrichelt) bei einer konstanten Heizrate von 6K/min für eine HPT-Nickelprobe im Zustand nach Verformung (schwarz) und eine Probe nach isothermer Vorerholung (rot) bei 80°C für fünf Stunden. Aufgetragen sind die relativen Längenänderungen durch Ausheilprozesse, verschoben auf den Rekristallisations-Peak und deren Temperaturableitungen als Funktion der Temperatur.

Stufe A. Diese Prozesse werden deutlich sichtbar, wenn man die Messkurven ohne und mit Vorerholung so gegeneinander verschiebt, dass die Rekristallisationsprozesse (Stufe B) zur Deckung kommen (siehe Abbildung 6.7). Es zeigt sich ab hier eine gute Übereinstimmung der Differenzkurven. Im Anfangsbereich der Kurven ist dann die Differenz der relativen Längenänderung durch die bereits während der Vorerholung ausgeheilten Leerstellen ablesbar. Naheliegendste Ursache für die restliche Ausheilstufe im Bereich der Stufe A ist die Relaxation von Korngrenzen, weiters kommt auch das Ausheilen von Versetzungen in Frage.

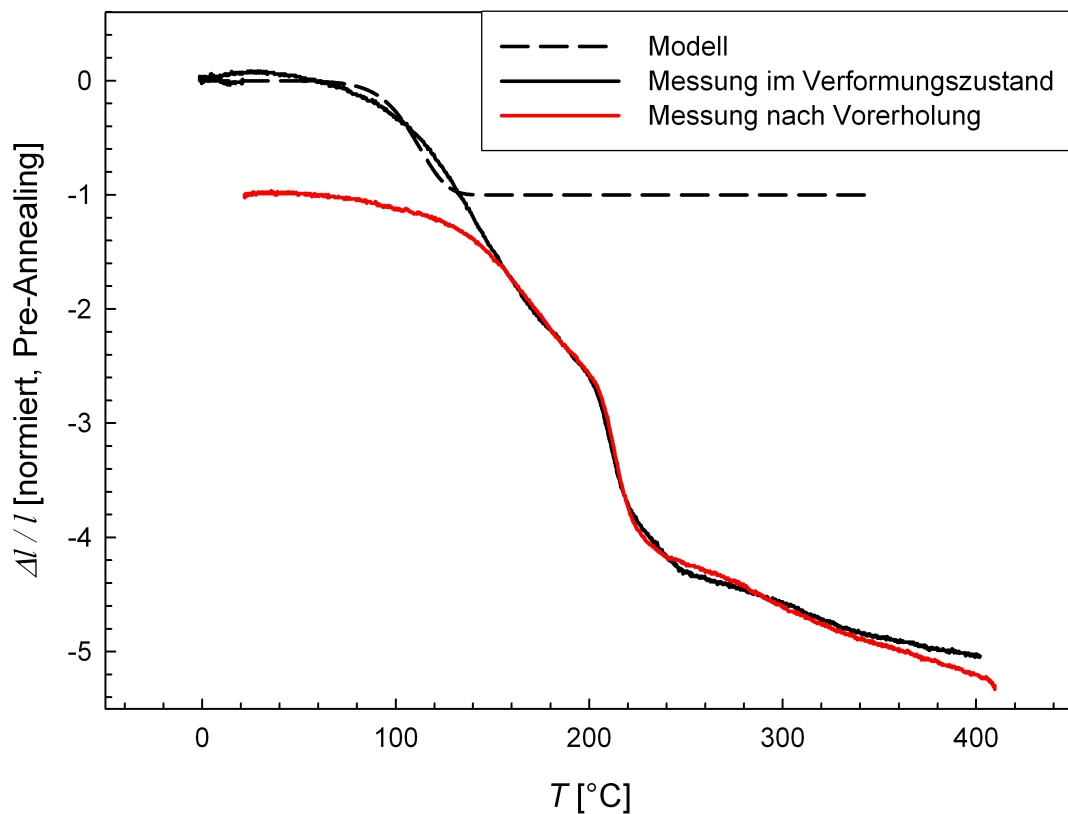


Abbildung 6.8: Anpassung des Leerstellendiffusionsmodells aus Gleichung (6.2) mit  $D'_0 = 4.28 \times 10^{-5}$  und  $Q_A = 0.99 \text{ eV}$  an den vorderen Teil der Stufe A, der bei Vorerholung verschwindet in Messkurve IV-A2 (schwarz), bei einer Heizrate von  $6 \text{ K/min}$ , normiert auf den Hubunterschied durch Vorerholung. Die rote Kurve zeigt die entsprechende Messung nach Vorerholung.

Ein Vergleich der Differenzkurven mit und ohne Vorerholung liefert für die Leerstellenausheilung einen Hub von  $0.85 \times 10^{-4}$ . Wertet man das Diffusionsmodell für diesen Hub aus, so ergibt sich der in Abbildung 6.8 dargestellte Verlauf mit einer Aktivierungsenergie von

$$Q_{pre} = 0.99 \text{ eV.}$$

Die Modellkurve stimmt mit der Messkurve besser überein als das Modell der gesamten Ausheilstufe A.

### **Orientierungsabhängigkeit**

Tangential orientierte Proben zeigen in der Niedrigtemperaturstufe A ein bemerkenswertes Ausheilverhalten, welches deutlich von achsialen Proben abweicht (siehe Abbildung 5.14): sie verlängern sich. Dies ist im Detail Gegenstand aktueller Forschung [18]. An dieser Stelle soll nur eine Interpretation und erste grobe Abschätzung dieses Effekts präsentiert werden. Und zwar soll abgeschätzt werden, ob die beobachtete Anisotropie eine Folge der Leerstellenrelaxation in Verbindung mit einem anisotropen Ausheilen der Leerstellen sein kann.

Die elongierte Form der Körner in einem HPT-verformten Material definiert eine Vorzugsrichtung für die Leerstellenausheilung senkrecht zur langen Achse. Nimmt man die Körner als Zylinder mit einem Durchmesser  $d_Z$  an, so gilt

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{aus} = 2 \frac{\Delta d_Z}{d_Z} \quad (6.5)$$

Gleichzeitig ist das Gitter in der Umgebung eines Punktdefekts, wie in Abbildung 2.2 gezeigt wurde, verzerrt. Diese Verzerrung hat keine Vorzugsrichtung, folgt also Gleichung

(3.3). Der Platz  $V_V$ , den eine Leerstelle einnimmt, ist kleiner als ein Atomvolumen  $\Omega$ :

$$V_V = g \cdot \Omega \quad \text{mit} \quad g \leq 1 \quad (6.6)$$

Pro vorhandener Leerstelle relaxiert das Gitter also um ein Volumen

$$V_{relax} = r \cdot \Omega \quad \text{wobei} \quad r = 1 - g \quad (6.7)$$

Mit dem Ausheilen der Leerstellen verschwindet auch diese durch die Leerstellen bedingte Relaxation. In jede Richtung setzt sich die messbare Längenänderung bei der Leerstellenausheilung somit zusammen aus dem richtungsabhängigen Beitrag durch Leerstellen-Ausdiffusion (negativ), sowie der isotrop stattfindenden, positiven Auswärtsrelaxation des Gitters infolge des Eindiffundierens von Gitteratomen. Da in tangentialen Proben die länglichen Körner parallel zu den Dilatometerstempeln orientiert sind, findet kaum Leerstellen-Ausdiffusion in Messrichtung statt. Die Ausdehnung in Stufe A bei tangentialen Proben (Leerstellenkonzentration  $c_V$ ) kann also als Relaxationsvolumen der Leerstellen identifiziert werden:

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{tP} = \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{relax} = \frac{c_V \Omega}{3} \cdot r \quad (6.8)$$

In achsialen Proben hingegen sind die Körner senkrecht zu den Stempeln ausgedehnt. In Messrichtung finden deshalb Leerstellen-Ausdiffusion und Auswärtsrelaxation infolge des Eindiffundierens von Gitteratomen statt:

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{aP} = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{aus} + \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{relax} = -\frac{c_V \Omega}{2} + \frac{c_V \Omega}{3} \cdot r \quad (6.9)$$

Bei bekannter Längenänderung beider Probensorten in Stufe A lässt sich also die Gitterrelaxation  $r$  berechnen als

$$r = \frac{3}{2} \frac{M}{M+1} \quad \text{mit} \quad M = -\frac{(\Delta l/l)_{tP}}{(\Delta l/l)_{aP}} \quad (6.10)$$

wobei jeweils gleiche Temperaturbereiche zu betrachten sind. Für tangentielle Proben beträgt der relative Längenunterschied zwischen 140°C und 190°C bei einer Heizrate von 6K/min im Mittel  $\overline{(\Delta l/l)_{tP}} = 0.32 \times 10^{-4}$ . Der entsprechende Wert bei achsialen Proben beträgt  $\overline{(\Delta l/l)_{aP}} = -0.91 \times 10^{-4}$ . Damit ergibt sich eine Gitterrelaxation

$$r \approx 39\%.$$

Dieser Wert liegt deutlich höher als der erwartete Literaturwert von 20% [19]. Dies deutet darauf hin, dass die beobachtete Anisotropie der Längenänderung nicht vollständig auf die Relaxation von Leerstellen zurückgeführt werden kann, sondern unter Umständen weitere Effekte wirksam sind, wie z.B. anisotrope Makroverzerrungen. Dies ist Gegenstand aktueller Untersuchungen [18]. Jedoch zeigen die vorliegenden Untersuchungen, dass die Methode der Dilatometrie unter günstigen Umständen eine direkte Messung des Relaxationsvolumens von Leerstellen ermöglichen kann.



# Kapitel 7

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde in hochreinem Nickel (99.99+%) mittels starker plastischer Verformung eine submikrokristalline Kornstruktur hergestellt und deren Ausheilung dilatometrisch untersucht, mit dem Ziel, verschiedene Defekttypen über ihr Ausheilverhalten zu identifizieren und das freie Volumen von Korngrenzen und Gitterdefekten zu bestimmen. Die Verformung erfolgte mit der Methode der High Pressure Torsion (HPT), welche zu einer stark anisotropen Kornstruktur führt. Untersucht wurden sättigungsverformte Stäbchen von verschiedenen Orientierungen in der Probenscheibe.

Die relative Längenänderung einer Probe hängt mit dem ausheilenden freien Volumen über Gleichung (3.3) zusammen. Die Messmethode der Differenz-Dilatometrie ermöglicht deshalb eine direkte Bestimmung der Absolutkonzentration freier Volumen. Das Ausheilverhalten dieser freien Volumen in stark plastisch verformtem Nickel ist durch drei Stufen charakterisiert: eine langsame, breite Ausheilstufe A bei niedrigen Temperaturen, einen scharfen, schnell ablaufenden Prozess B im mittleren Temperaturbereich sowie Ausheilvorgänge C im hohen Temperaturbereich. Für achsial orientierte Proben ergab sich im Mittel eine Absolutkonzentration freier Volumen von  $\overline{(\Delta V/V)}_{ges} = 12.3 \times 10^{-4}$ , zusammengesetzt aus  $\overline{(\Delta V/V)}_A = 4.8 \times 10^{-4}$ ,  $\overline{(\Delta V/V)}_B = 5.4 \times 10^{-4}$  und  $\overline{(\Delta V/V)}_C = 2.1 \times 10^{-4}$ .

Der schnelle Ausheilvorgang bei mittleren Temperaturen konnte durch elektronenmikroskopische Untersuchungen als Rekristallisationsprozess der Proben identifiziert werden. Die Kinetik wurde mittels Kissinger-Analyse beschrieben, was eine Aktivierungsenergie der Rekristallisation von  $Q_B = 1.20 \pm 0.05$  eV und einen Frequenzfaktor  $A = (2.4 \pm 0.7) \times 10^{10} \text{s}^{-1}$  lieferte. Diese Aktivierungsenergie ist etwas höher als der von Setman et al. bestimmte Wert für HPT-verformtes Nickel [20]. Der Frequenzfaktor stimmt gut mit den Resultaten Least-Squares-optimierter JMAK-Berechnungen überein [18]. Weiters ermöglichte eine Kombination der elektronenmikroskopischen und dilatometrischen Ergebnisse mittels Gleichung (6.1) Zugang zu einer experimentell im Allgemeinen nur sehr schwierig zugänglichen Größe: das spezifische Korngrenzenvolumen konnte zu  $\delta_{GB} \approx 58 \text{pm}$  bestimmt werden.

Über die Ausheilkinetik im niedrigen Temperaturbereich konnten verformungsinduzierte Leerstellen im HPT-Material identifiziert werden. Eine geeignete isotherme Vorbehandlung der Proben bei  $80^\circ\text{C}$  (Vorerholung) ermöglichte eine Abschätzung der Absolutkonzentration  $C_V = (\Delta V/V)_{pre} = 2.6 \times 10^{-4}$  an verformungsinduzierten Leerstellen.

Da aufgrund der anisotropen Kristallitform eine Vorzugsrichtung für die Ausdiffusion existiert, ermöglicht ein Vergleich unterschiedlich orientierter Probenstifte die Bestimmung des Leerstellen-Relaxationsvolumens. Unter der Annahme, dass die beobachtete Anisotropie der Längenänderung vollständig der Anisotropie des Leerstellenausheilens zugeordnet wird, ergeben erste Abschätzungen eine Leerstellenrelaxation von 39%, was deutlich oberhalb des Literaturwerts [19] liegt. Dies deutet darauf hin, dass weitere Effekte zur Anisotropie der Längenänderung beitragen, wie z.B. anisotrope Makroverzerrungen.

Die Volumenänderung im hohen Temperaturbereich C konnte durch Rasterelektronenmikroskopie zumindest teilweise der Kristallisation nanokristalliner Restbereiche sowie weiterem Kornwachstum zugeordnet werden und scheint stark von der thermischen Vorgeschichte der Probe abzuhängen. Die Aufklärung der Prozesse in dieser Ausheilstufe ist Gegenstand weiterer Forschung.

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich einigen Personen für ihre Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit danken:

**Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Roland Würschum**

für die hervorragende Betreuung während meiner gesamten Diplomarbeit.

**Dipl.-Phys. Dr.rer.nat. Univ-Doz Wolfgang Sprengel**

für die wertvolle Beratung und Hilfe bei der Interpretation der Ergebnisse.

**Dipl.-Ing. Bernd Oberdorfer**

für seine Diskussionsbereitschaft und die ausgezeichnete Betreuung bei experimentellen Tätigkeiten.

**Univ.-Prof. Dr. Reinhard Pippan (ESI-Leoben)**

für die fruchtbare Kooperation bei der Probenherstellung und -bearbeitung.

**Ass.Prof. Dipl.-Phys. Dr.rer.nat. Ulrich Brossmann**

für die Hilfe bei der Durchführung der XRD-Untersuchungen.

Außerdem bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung durch das Projekt P21009-N20 des österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FWF).

# Literaturverzeichnis

- [1] Y. T. Zhu, T. C. Lowe, T. G. Langdon: *Performance and applications of nanostructured materials produced by severe plastic deformation*, Scripta Materialia **51** (2004) 825-830
- [2] M. A. Meyers, A. Mishra, D. J. Benson: *Mechanical properties of nanocrystalline materials*, Progress in Materials Science **51** (2006) 427-556
- [3] V. Latysh, Gy. Krallics, I. Alexandrov, A. Fodor: *Application of bulk nanostructured materials in medicine*, Current Applied Physics **6** (2006) 262-266
- [4] L. Zhang, A. M. Elwazri, T. Zimmerly, M. Brochu: *Fabrication of bulk nanostructured silver material from nanopowders using shockwave consolidation technique*, Materials Science and Engineering A **487** (2008) 219-227
- [5] R. Z. Valiev, T. G. Langdon: *Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement*, Progress in Materials Science **51** (2006) 881-981
- [6] D. Setman, E. Schafner, E. Korznikova, M. J. Zehetbauer: *The presence and nature of vacancy type defects in nanometals obtained by severe plastic deformation*, Materials Science and Engineering A **493** (2008) 116-122
- [7] G. Gottstein: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2007
- [8] X. Molodova, G. Gottstein, M. Winning, R. J. Hellmig: *Thermal stability of ECAP processed pure copper*, Materials Science and Engineering A **460-461** (2007) 204-213

- [9] H. E. Kissinger: *Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis*, Journal of Research of the National Bureau of Standards **57/4** (1956) 217-221
- [10] R. Pippan, F. Wetscher, M. Hafok, A. Vorhauer, I. Sabirov: *The Limits of Refinement by Severe Plastic Deformation*, Advanced Engineering Materials **8** (2006) 1046-1056
- [11] B. Oberdorfer, B. Lorenzoni, K. Unger, W. Sprengel, M. Zehetbauer, R. Pippan, R. Würschum: *Absolute concentration of free volume-type defects in ultrafine-grained Fe prepared by high-pressure torsion*, Scripta Materialia **63** (2010) 452-455
- [12] Y. Kraftmakher: *Equilibrium vacancies and thermophysical properties of metals*, Physics Reports **299** (1998) 79-188
- [13] Linseis: *Bedienungsanleitung DIL L75VX Platinum Serie*
- [14] ASM - Automation Sensorik Messtechnik: *LVDT-Positionssensoren*, Produktbeschreibung
- [15] Katrin Unger: *Bestimmung der Curie-Temperatur von Nickel zur heizratenabhängigen Temperaturkalibrierung eines Differenz-Dilatometers*, Bakkalaureatsarbeit, Institut für Materialphysik, TU Graz (2010)
- [16] R. Pippan, S. Scheriau, A. Taylor, M. Hafok, A. Hohenwarter, A. Bachmaier: *Saturation of Fragmentation During Severe Plastic Deformation*, Annual Review of Materials Research **40** (2010) 319-343
- [17] X. Y. Zhang, X. L. Wu, Q. Liu, R. L. Zuo, A. W. Zhu, P. Jiang, Q. M. Wei: *Phase transformation accommodated plasticity in nanocrystalline nickel*, Applied Physics Letters **93** (2008) 031901-1 - 031901-3
- [18] B. Oberdorfer: *laufende Dissertation*, TU Graz
- [19] P. Ehrhart, P. Jung, H. Schultz, H. Ullmaier: *LANDOLT BÖRNSTEIN Volume III/25; Atomic Defects in Metals*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1991

- [20] D. Setman, M. B. Kerber, E. Schafner, M. Zehetbauer: *Activation Enthalpies of Deformation-Induced Lattice Defects in Severe Plastic Deformation*, Metallurgical and Materials Transactions A **41** (2010) 810-815
- [21] K. Detert, G. Dressler: *Rekristallisationsverhalten von zonengeschmolzenem Nickel*, Acta Metallurgica **13** (1964) 845-853
- [22] K. L. Merkle: *Quantification of atomic-scale grain boundary parameters by high-resolution electron microscopy*, Ultramicroscopy **40** (1992) 281-290
- [23] J. Crank: *The Mathematics of Diffusion*, 2. Auflage, Oxford University Press 1975
- [24] A. D. LeClaire, G. Neumann: *LANDOLT BÖRNSTEIN Volume III/26; Diffusion in Solid Metals and Alloys*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1991
- [25] P. Wynblatt: *On the Formation and Migration Entropies of Vacancies in Metals*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **30** (1969) 2201-2211