

Jaromir Anatol Kotzurek

Defektuntersuchungen mittels Dilatometrie an feinkörnigem Nickel nach Tieftemperaturverformung

MASTERARBEIT

Zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Ingenieur

Masterstudium Advanced Materials Science



Technische Universität Graz

Betreuer:

Assoc.Prof. Dipl.-Phys. Dr.rer.nat. Wolfgang Sprengel
Institut für Materialphysik

Graz, April 2013

“The Test of Pattern requires the observer to examine and analyze for patterns before he acts, with the understanding that many patterns are subtle or hidden.

The Test of Disorder requires the observer to proceed systematically when no pattern is perceived. When the observer recognizes that many things must be done, and in no specific order; the procedure is to perceive and order all the things to be done, and, upon doing a thing, to recall how and when that thing has been done.”

– Guylaine’s Architecture of the Second Empire

Kurzfassung

Durch starke plastische Verformung, sogenannte SPD-Techniken, können massive Metalle mit nanokristalliner Mikrostruktur hergestellt werden. In dieser Diplomarbeit wurden die Defekte untersucht, die nach starker Verformung mittels High-Pressure Torsion (HPT), bei gleichzeitiger Kühlung mit flüssigem Stickstoff, in Nickel auftreten. Dazu wurde ein hochauflösendes Differenzdilatometer benutzt.

Aufgrund der Kühlung mit Stickstoff wäre zu erwarten, dass eine feinere Mikrostruktur entsteht als in vergleichbaren Proben, welche „konventionell“ bei Raumtemperatur stark verformt wurden. Messungen mit einem Rasterelektronenmikroskop zeigten jedoch ein gegenteiliges Ergebnis: die Mikrostruktur war sogar größer als in „konventionell“ verformtem Nickel.

Differenzdilatometrie bietet eine direkte Methode das Ausheilen von freiem Volumen, welches mit atomaren Defekten verbunden ist, zu messen. Beim Aufheizen können drei Bereiche unterschieden werden, die zusammen ein freies Volumen von $\frac{\Delta V}{V_0} = 16,1 \times 10^{-4}$ ausmachen. In allen drei Bereichen wird ein größeres ausheilendes freies Volumen gemessen als in „konventionell“ verformtem Nickel, was gleichbedeutend ist mit einer höheren Defektkonzentration in diesen Proben.

Überraschenderweise trifft dies auch auf die zweite Stufe zu, welche bereits erfolgreich als Rekristallisation identifiziert wurde. Die Defekte, die in dieser Stufe fast vollständig ausheilen, sind die Korngrenzen. Da größere Körner gleichbedeutend sind mit weniger Korngrenzen, wird damit klar, dass das freie Volumen besagter Stufe auch anderen Defekten als nur Korngrenzen zuzuordnen ist.

In der ersten Stufe des Ausheilens kann zusätzlich noch eine starke Anisotropie der Längenänderung beobachtet werden. Da allerdings die Anisotropie der Form der Körner in diesem Fall weniger stark ausgeprägt ist als in „konventionell“ verformtem Nickel, kann die Formanisotropie als Ursache für das anisotrope Ausheilen ausgeschlossen werden.

Abstract

By using Severe Plastic Deformation (SPD) techniques, bulk nanocrystalline metals can be produced. This diploma thesis aims at the study of atomic defects in nickel, which occur after severe plastic deformation by High-Pressure Torsion (HPT), and simultaneous cooling with liquid nitrogen. A high-resolution differential dilatometer was used as main analysis instrument.

Because of the cooling with liquid nitrogen, one would expect a more fine-grained microstructure than with similar samples deformed “conventionally” at room temperature. Scanning Electron Microscopy (SEM) measurements, however, yielded a contrary result: an even less fine-grained microstructure than with “conventional” samples was found.

Differential dilatometry offers a direct method to measure the annealing of free volume which is associated with atomic defects. When heating up the samples one is able to distinguish three different defect annealing steps corresponding to a total free volume release of $\frac{\Delta V}{V_0} = 16,1 \times 10^{-4}$. During each of these steps more free volume annealing than in “conventionally” deformed nickel was observed, which implies a higher concentration of defects in these samples.

This is especially true for the second step, which has already been successfully identified as recrystallization. During this step the majority of the defects recovering are the grain boundaries. Larger grains also mean less grain boundaries and less free volume; therefore the free volume of this step cannot be solely attributed to grain boundaries.

During the first step of the annealing a strong anisotropy of the length change is also observed. However, due to the less pronounced anisotropy of the grain shape in these samples compared to “conventional” ones, it is possible to rule out the anisotropy of the shape as the reason for the anisotropic annealing behavior.

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

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	4
2.1	Kristallstruktur	4
2.2	Gitterdefekte	7
2.3	Erholung und Rekristallisation	12
2.4	Mechanisch-Physikalische Eigenschaften	15
2.5	Thermische Ausdehnung	18
3	Methoden	21
3.1	Starke Plastische Verformung	21
3.2	Differenzdilatometrie	23
4	Probenherstellung	28
5	Dilatometrische Messungen	34
5.1	Allgemeine Vorgehensweisen	34
5.2	Messungen mit axialer Orientierung	39
5.3	Messungen mit tangentialer Orientierung	47
5.4	Thermischer Ausdehnungskoeffizient	52
6	Diskussion	54
6.1	Mikrostruktur	54
6.2	Analyse der Defektkinetik	57
6.3	Relative Längenänderungen	60
6.4	Korngrenzüberschussvolumen	62
6.5	Anisotropes Ausheilverhalten	64
6.6	Thermischer Ausdehnungskoeffizient	67
6.7	Offene Fragen und Ausblick	69
7	Zusammenfassung	71
	Literaturverzeichnis	74

1 Einleitung

Die Eigenschaften von Metallen und anderen Materialien werden von unterschiedlichen Faktoren bestimmt: z. B. der chemischen Zusammensetzung, der Atomanordnung oder der Mikrostruktur. Durch gezielten Einsatz von Herstellungs- und Verarbeitungsmethoden können diese Faktoren und damit die Eigenschaften des Materials gesteuert werden.

Als nanokristalline (oder ultrafeinkörnige) Materialien bezeichnet man Materialien, welche Mikrostrukturen in Größenordnungen von einigen wenigen bis mehreren hundert Nanometern aufweisen. Zusammen mit Nanopartikeln, Fasern mit Größenordnungen im Nanometerbereich und Schichten mit Dicken im Nanometerbereich gehören nanokristalline Materialien zur Klasse der Nanomaterialien. [1]

Diese Materialien weisen andere makroskopische Eigenschaften auf als äquivalente grobkörnige Materialien: sie zeichnen sich durch u. a. große Festigkeit, sowie Korrosions- und Verschleißbeständigkeit aus. Normalerweise geht eine hohe Festigkeit mit verringerter Duktilität einher, nanokristalline Materialien jedoch können bei erhöhter Festigkeit weiterhin eine nur geringfügig reduzierte Duktilität aufweisen [2].

Die Kombination von hoher Festigkeit und Formbarkeit ist gerade für praktische Anwendungen interessant. Nanokristalline Leichtmetalle (z. B. Al-Legierungen) könnten als Strukturwerkstoff in Automobilen, Flugzeugen oder Booten für eine Gewichtseinsparung sorgen, ohne dass Festigkeit verloren geht [3]. Aber auch spezialisierte Anwendungen, wie medizinische Implantate aus nanokristallinem Ti

(siehe Abbildung 1.1) [4] oder militärische Einsatzmöglichkeiten (Penetrator aus nanokristallinem W) [5], sind vorstellbar.

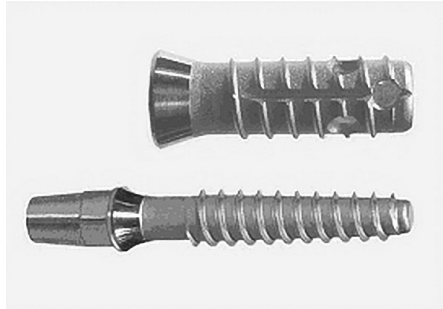


Abbildung 1.1: Medizinische Schrauben für Dentalimplantate aus nanostrukturierten Ti-Legierungen (nach [6]).

Auch die Verarbeitung von nanokristallinen Materialien weist potenzielle Vorteile auf, so müssen die Oberflächen von stark plastisch verformten Materialien kaum nachbehandelt werden. Feinkörnige Materialien können auch bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen superplastisch verformt werden [7]. Diese Superplastizität könnte die Verarbeitung nanokristalliner Materialien wesentlich vereinfachen.

Die Herausforderung dabei ist die Herstellung massiver, nanokristalliner Werkstücke. Man bedient sich hierbei entweder eines bottom-up-, oder eines top-down-Prinzips. Bei ersterem Prinzip werden zunächst einzelne, nanometergroße Kristallite hergestellt und daraus (durch Verpressen) ein größeres Objekt geformt. Methoden zur Herstellung der Kristallite wären Elektrodeposition, Deposition aus der Gasphase oder Mahlen in einer Kugelmühle. [8]

Beim top-down-Prinzip wird die Mikrostruktur eines (im Mikrometerbereich) grobkörnigen Materials verfeinert. Dies kann u. a. durch starke plastische Verformung (Severe Plastic Deformation, SPD) erreicht werden. Die gängigsten Verformungs-

methoden dabei sind ECAP (Equal Channel Angular Pressing), ARB (Accumulative Roll Bonding) und HPT (High Pressure Torsion). [9, 10]

All diese Methoden haben eines gemeinsam: durch sie werden eine große Anzahl von Defekten, wie Leerstellen oder Versetzungen, in das Material eingebracht, die die Kornverfeinerung bewirken. Sobald die Temperatur des Materials erhöht wird, setzt Erholung ein, dabei verschwindet ein Teil dieser Defekte. Bei noch höheren Temperaturen bilden sich durch Rekristallisation neue Körner.

Diese Diplomarbeit bildet die Fortsetzung der, ebenfalls an diesem Institut durchgeführten, Diplomarbeit von DI Eva-Maria Steyskal, für welche Nickel mittels HPT verformt und dann dessen Defekte dilatometrisch untersucht wurde [11]. Für diese Diplomarbeit wurde die Probe bei der Verformung mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Aufgabe dieser Arbeit ist, durch dilatometrische Untersuchung die Unterschiede in den Defektstrukturen zu „konventioneller“ HPT-Verformung zu ermitteln.

2 Grundlagen

2.1 Kristallstruktur

Als Kristalle definiert man aktuell alle Festkörper, welche ein diskretes Beugungsmuster (Röntgen, Elektronen) aufweisen [12], das umfasst sowohl periodische, als auch aperiodische Strukturen; in der landläufigen Definition waren Kristalle nur Festkörper, die eine Nah- und eine Fernordnung mit Translationssymmetrie besitzen. Solche, periodische Kristalle, können mithilfe einer Einheitszelle dargestellt werden.

Die Einheitszelle ist eine fixe Struktureinheit (Nahordnung), durch deren Translation der gesamte Kristall dargestellt werden kann (Fernordnung). Die Einheitszelle selbst wird durch die Gitterparameter (a, b, c) und die drei Winkel α, β, γ beschrieben. Innerhalb der Einheitszelle sitzen die Atome mit ihrem Mittelpunkt auf den Gitterplätzen, statt Atomen können auch ganze Molekülgruppen (z.B. H_2O in Eis) mit ihrem Mittelpunkt auf den Gitterplätzen sitzen.

Abhängig von der Anzahl der unabhängigen Gitterparameter kennt man 7 primitive Gittertypen, welche wiederum zu den 14 Bravais-Gittern (siehe Abbildung 2.1) erweitert werden. Die Bravais-Gitter werden ihrerseits aufgrund ihrer Symmetrieeoperationen in 32 Punkt- und des weiteren in 230 Raumgruppen unterteilt. [13]

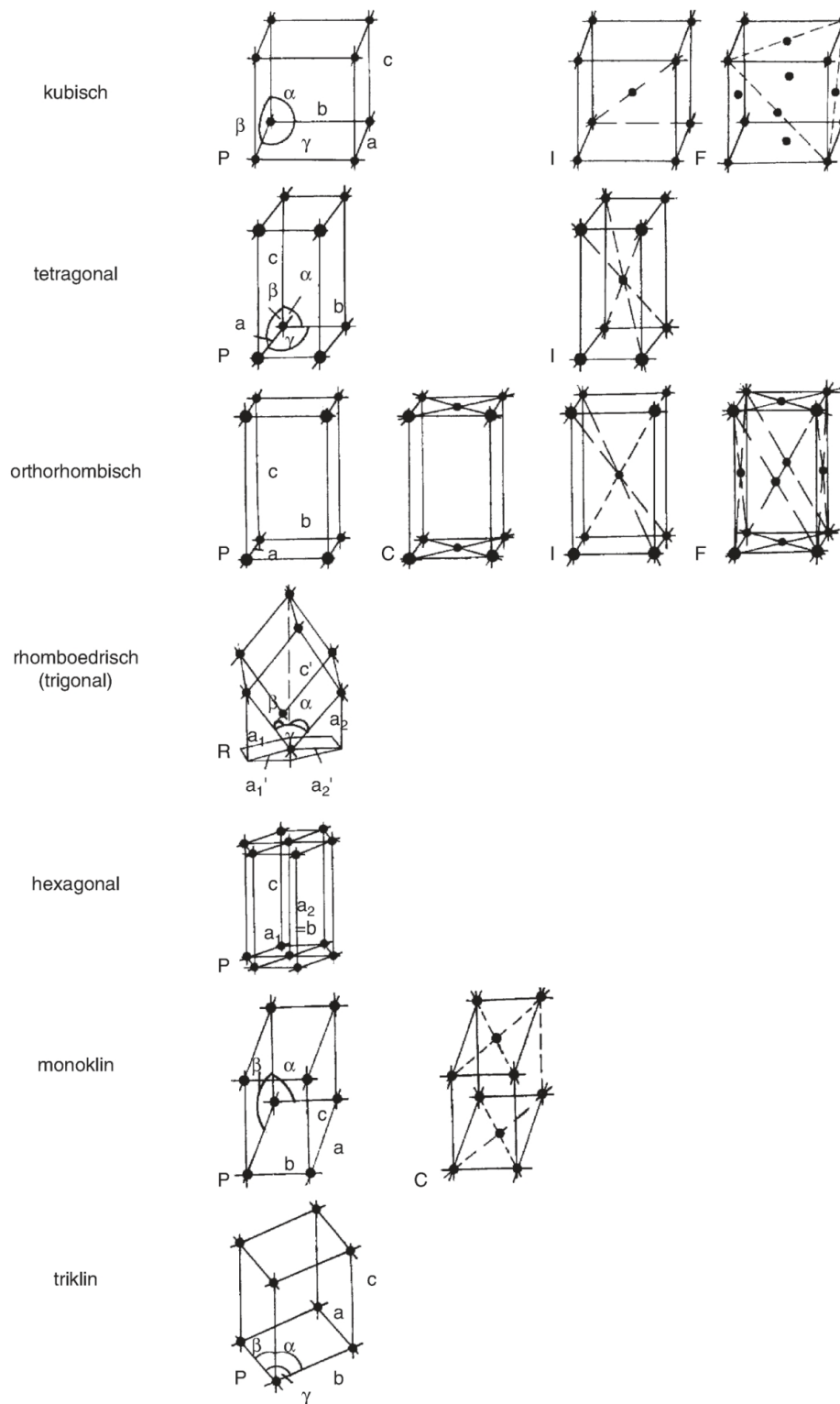


Abbildung 2.1: Die 7 primitiven Gittertypen (linke Spalte) und die, davon abgeleiteten, die dann die insgesamt 14 Bravaisgitter ergeben (nach [13]).

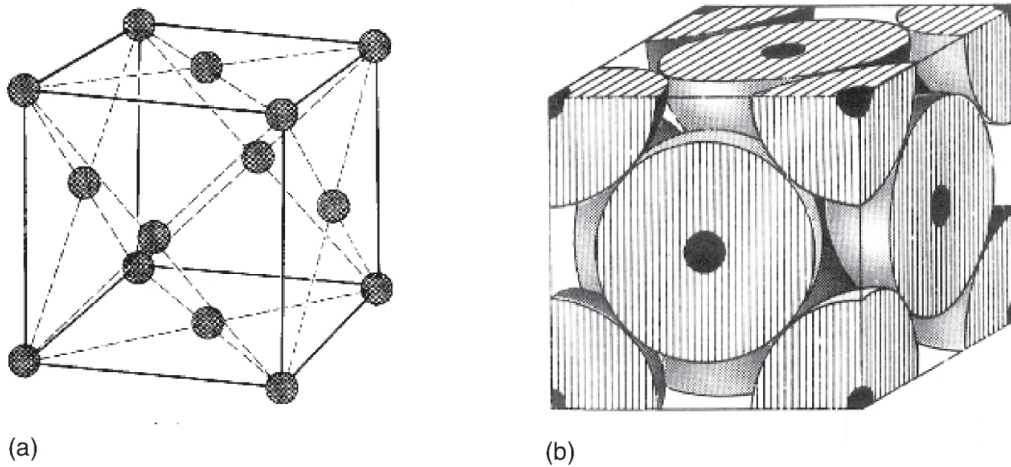


Abbildung 2.2: Kubisch flächenzentriertes Gitter (fcc-Gitter): a) Elementarzelle und b) Kugelmodell (nach [13]).

Drei bei Metallen häufig auftretende Bravais-Gitter sind das hexagonale (hexagonal closed package, hcp), das kubisch flächenzentrierte (face centered cubic, fcc) und das kubisch raumzentrierte (body centered cubic, bcc) Gitter. Nickel ist ein kubisch flächenzentriertes Metall (siehe Abbildung 2.2), in deren Einheitszelle sich die Atome an den Ecken eines Würfels und jeweils in der Mitte der Würfelflächen befinden. Das entspricht vier Atomen pro Einheitszelle.

Man kann Kristalle auch anhand ihres Bindungstyps charakterisieren: es liegt entweder eine metallische, ionische oder kovalente Bindung vor. Dementsprechend bezeichnet man Festkörper u. a. als Metall, Salz oder Keramik, es existieren jedoch auch gemischte Bindungstypen, die eigene Festkörper hervorbringen (z. B. Halbmetalle). In amorphen Festkörpern können auch noch van-der-Waals-Wechselwirkungen zum Tragen kommen. [13]

2.2 Gitterdefekte

In einem realen Kristall ist, im Gegensatz zu einem perfekten Einkristall, die Gitterstruktur an manchen Stellen gestört, man spricht von atomaren Gitterdefekten. Defekte existieren in verschiedenen Formen, man kann diese z.B. anhand ihrer Dimension unterscheiden.

In die Gruppe der nulldimensionalen Defekte, auch Punktdefekte genannt, fallen Leerstellen, Fremdatome und Zwischengitteratome, sowie Kombinationen daraus. Eindimensionale Defekte sind Versetzungen. Man teilt sie in Stufen-, Schrauben- und gemischte Versetzungen auf. Als zweidimensionale Defekte bezeichnet man flächenartige Defekte, zu denen Phasen-, Antiphasen-, Zwillings- und Korngrenzen gehören. Zu den dreidimensionalen Defekten zählen Poren, Voids, Einschlüsse und Phasen in der Matrix. Dreidimensionale Defekte werden durch Grenzflächen, also zweidimensionalen Defekten (Phasen- oder Korngrenzen) abgegrenzt.

Leerstellen sind unbesetzte Gitterpunkte, sie entstehen, wenn ein Gitteratom seinen Platz verlässt und sich auf einen Zwischengitterplatz, in eine Korngrenze oder auf eine Oberfläche bewegt (siehe Abbildung 2.3). Im Bereich um eine Leerstelle relaxiert das Kristallgitter nach innen, solche Gitterverzerrungen (nach innen, nach außen oder beides) treten auch bei fast allen anderen Gitterdefekten auf.

Leerstellen treten aus thermodynamischen Gründen in Festkörpern bei allen Temperaturen oberhalb 0 K auf, mit steigender Temperatur steigt auch die Leerstellenkonzentration an, in Reinetallen auf bis zu ca. 1×10^{-4} am Schmelzpunkt. Mit sinkender Temperatur sinkt diese thermodynamische Leerstellenkonzentration, da aber die Beweglichkeit von Atomen ebenfalls mit der Temperatur sinkt, kann das Besetzen der Leerstellen mit Atomen bei niedrigen Temperaturen behindert sein und es kann eine Restleerstellenkonzentration verbleiben, die Leerstellen werden „eingefroren“. [13]

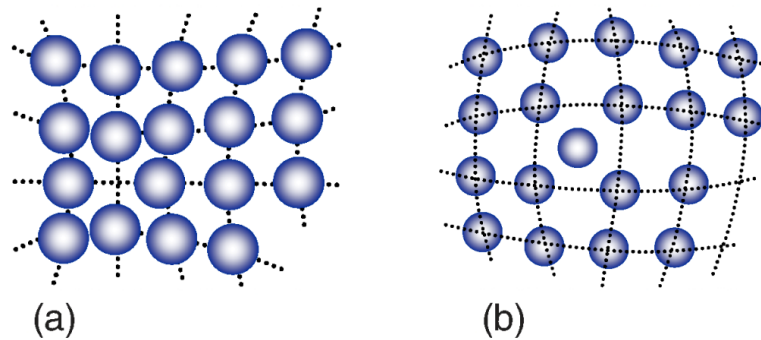
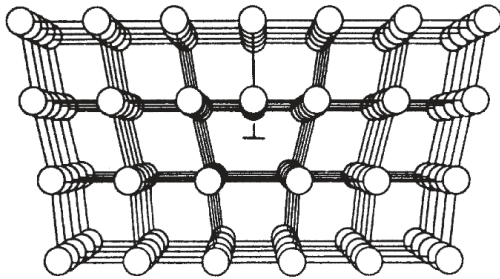


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung einer (a) Leerstelle und eines (b) Zwischengitteratoms; das Kristallgitter wird durch die atomaren Defekte mehr oder weniger stark verzerrt.

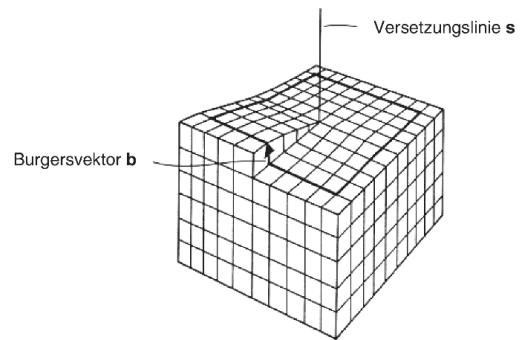
Wenn sich ein Atom (es kann ein Eigen- oder ein Fremdatom sein) auf einem Platz befindet, der kein Gitterplatz ist, so spricht man von einem Zwischengitteratom. Fremdatome auf Zwischengitterplätzen sind meistens Legierungselemente oder Verunreinigungen mit einem geringen Atomradius (z. B. H, C, N). Eigenatome auf Zwischengitterplätzen sind wesentlich seltener als Leerstellen, da der Energieaufwand zu ihrer Bildung höher ist, sie können aber z. B. durch Teilchenbestrahlung entstehen.

Versetzungen sind linienförmige Fehler im Gitteraufbau (siehe Abbildung 2.4), bei Stufenversetzungen liegt zwischen zwei Gitterebenen eine unvollständige Gitterebene, die Ebene hört quasi mitten im Kristall auf. Bei Schraubenversetzungen sind zwei Gitterebenen in einem begrenzten Bereich gegeneinander geschert, der Kristall wird quasi angeschnitten, verschoben und wieder verbunden. Charakterisiert werden Versetzungen durch den Burgers-Vektor.

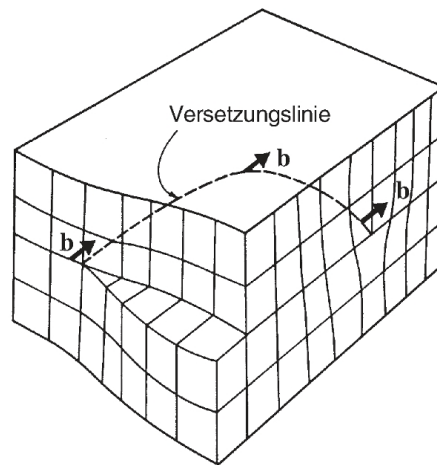
Zur Ermittlung des Burgers-Vektors macht man einen geschlossenen Umlauf um den Defekt, d. h. man wandert ein bestimmtes Vielfaches des Gitterparameters in jede Richtung (siehe Abbildung 2.5). Im ungestörten Gitter landet man wieder



(a) Stufenversetzung



(b) Schraubenversetzung



(c) Mischversetzung

Abbildung 2.4: Atomare Anordnungen der Kristallstruktur im Bereich von Versetzungen, die Mischversetzung (c) ist teilweise Stufen- (a) und teilweise Schraubenversetzung (b), ihr Charakter ist ortsabhängig (nach [13]).

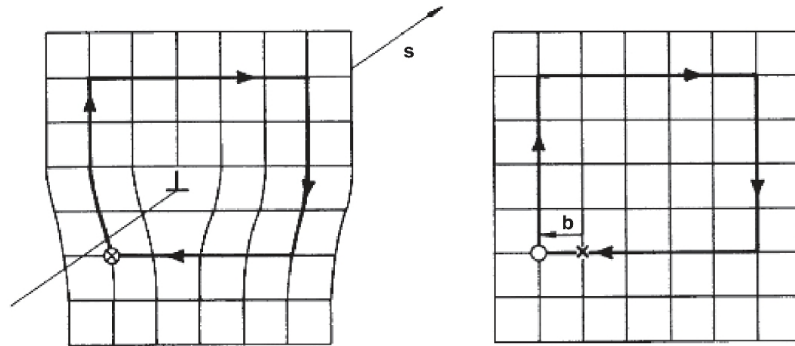


Abbildung 2.5: Bestimmung des Burgersvektors mithilfe des Burgersumlaufs bei Vorhandensein einer Versetzung (links) bzw. im ungestörten Kristallgitter (rechts), der Burgersvektor b ist der Vektor, um den sich die Umläufe im gestörten bzw. ungestörten Gitter unterscheiden (nach [13]).

am Ausgangspunkt, nicht jedoch wenn sich eine Versetzungslinie innerhalb des Quadrates befindet. Die Differenz zwischen Ausgangs- und Endpunkt nennt man Burgers-Vektor, bei Stufenversetzungen liegt der Burgers-Vektor normal zur Versetzungslinie, bei Schraubenversetzungen sind Burgers-Vektor und Versetzungslinie parallel.

Korngrenzen sind flächenförmige Defekte, an Korngrenzen ändert sich die Orientierung des Kristallgitters, wobei Struktur und Zusammensetzung des Kristalls gleich bleiben. Im Idealfall kann man Dreh- und Kippkorngrenzen unterscheiden. Bei der reinen Drehkorngrenze steht die Rotationsachse normal auf die Korngrenzfläche, bei der reinen Kippkorngrenze liegt die Achse parallel zur Grenzfläche (siehe Abbildung 2.6), man kann letztere Korngrenzen auch weiter unterteilen in symmetrische und asymmetrische Kippkorngrenzen.

Ebenso unterscheidet man zwischen Klein- und Großwinkelkorngrenzen. Kleinwinkelkorngrenzen kann man sich als eine lineare Ansammlung von Versetzungen vorstellen. Mit zunehmendem Mißorientierungswinkel nimmt der Abstand dieser Versetzungen ab. Da sich die Verzerrungsfelder gleich orientierter Versetzungen abstoßen, ergibt sich ein Grenzwert für Kleinwinkelkorngrenzen von etwa 15° . Ist

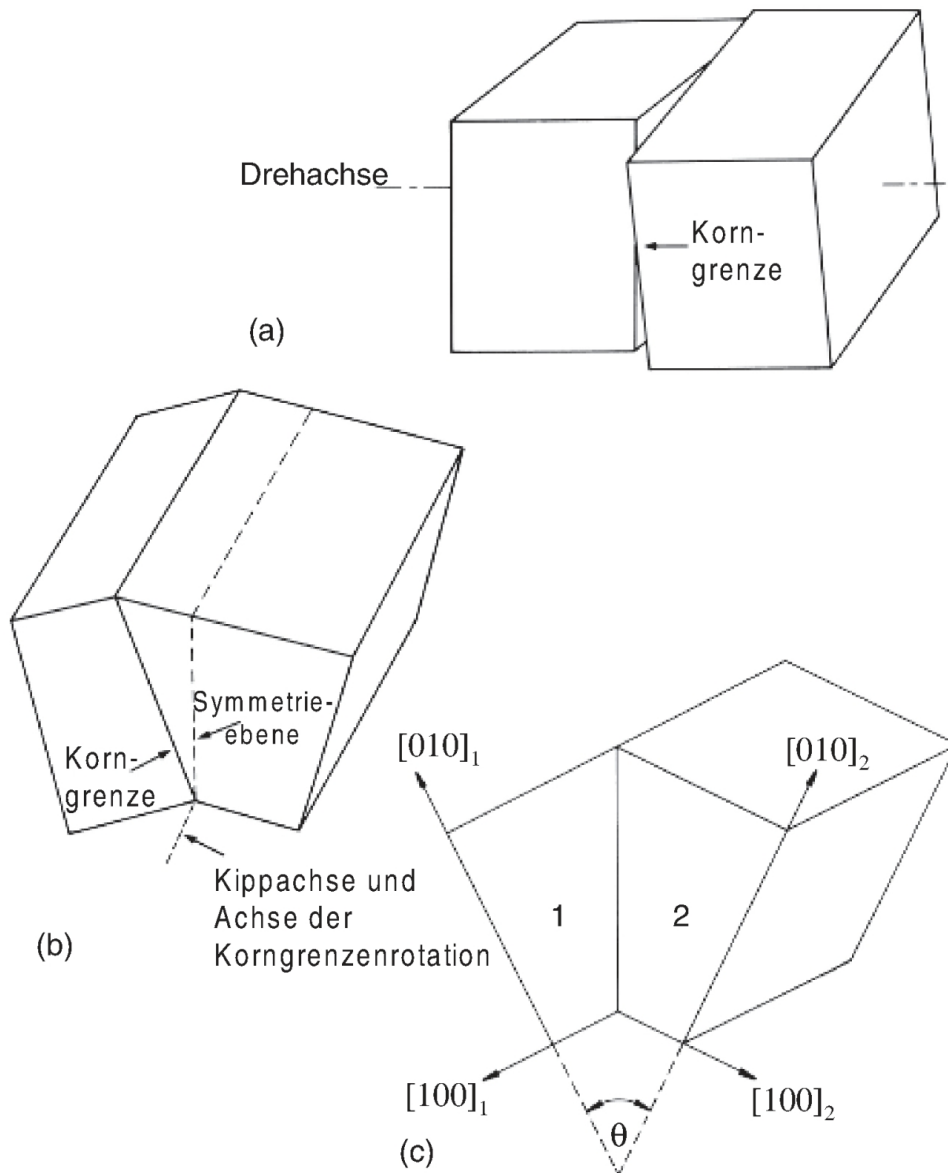


Abbildung 2.6: Vereinfachte Darstellung von Korngrenzen: (a) Drehkorngrenze, (b) asymmetrische Kippkorngrenze und (c) symmetrische Kippkorngrenzen (nach [13]).

die Mißorientierung größer, liegen Großwinkelkorngrenzen vor, in diesem Fall besteht die Korngrenze aus einer Zone, in der die beiden Kristallite bestrebt sind ineinander überzugehen (Koinzidenzgitter). [13]

Phasengrenzen sind etwas komplexer als Korngrenzen einphasiger Festkörper, da sich an einer Phasengrenze die Zusammensetzung und/oder die Kristallstruktur ändert (die Orientierung kann sich ändern). Daher existieren kohärente, teilkohärente und inkohärente Phasengrenzen, je nachdem ob die Kristallgitter der beiden Kristallite direkt ineinander übergehen können oder Versetzungen eingebaut werden müssen oder die Gitter nicht zueinander passen.

Punktdefekte kommen in Kristallen aus thermodynamischen Gründen vor: ein perfekter Einkristall ist energetisch ungünstiger als ein defektbehafteter Kristall. So ist die Leerstellenkonzentration c_V gegeben durch:

$$c_V = \exp\left(\frac{S_V^F}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_V^F}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

dabei ist H_V^F die Bildungsenthalpie einer Leerstelle, S_V^F die Bildungsentropie einer Leerstelle, k_B ist die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. [13]

Auch durch Wärmebehandlung und/oder mechanische Bearbeitung können Defekte in den Kristall eingebracht werden. Ein Kristall mit Defektüberschuss ist aber energetisch ungünstig, daher ist der Kristall bestrebt die überschüssigen Defekte auszuheilen. [13]

2.3 Erholung und Rekristallisation

Das Ausheilen von Defekten nach einer mechanischen Umformung kann über zwei Vorgänge ablaufen: Erholung und Rekristallisation. Beide Vorgänge sind bedingt durch einen metastabilen, defektreichen Zustand und beide Vorgänge laufen tem-

peraturinduziert ab. Die treibende Kraft ist in beiden Fällen die Absenkung der freien Enthalpie des Kristalls durch den Abbau von Defekten. Auch können beide Vorgänge statisch und dynamisch ablaufen, d. h. sie starten erst nach bzw. bereits während der Verformung.

In einem stark verformten Material ist eine große Zahl von Versetzungen im Gefüge vorhanden, und obwohl damit die freie Enthalpie erhöht ist, ist das Gefüge mechanisch stabil. Erst bei erhöhter Temperatur steigt die Beweglichkeit der Versetzungen und Quergleiten von Schrauben- und Klettern von Stufenversetzungen setzt ein. Dadurch können sich Versetzungen unterschiedlichen Vorzeichens gegenseitig aufheben (Annihilation) bzw. sich Versetzungen gleichen Vorzeichens zu Kleinwinkelkorngrenzen anordnen (Polygonisation).

Typisches Merkmal der Erholung ist, dass die ursprünglichen Korngrenzen erhalten bleiben und sich lediglich Subkörner bilden. Im Gegensatz dazu bildet sich bei der Rekristallisation ein vollkommen neues Gefüge, welches nichts mehr mit den ursprünglichen Körnern zu tun hat. Für die Bildung neuer Körner (und Korngrenzen) ist zunächst Keimbildung nötig, daher gibt es bei der Rekristallisation eine gewisse Inkubationszeit, bei Erholung ist das nicht der Fall (siehe Abbildung 2.7).

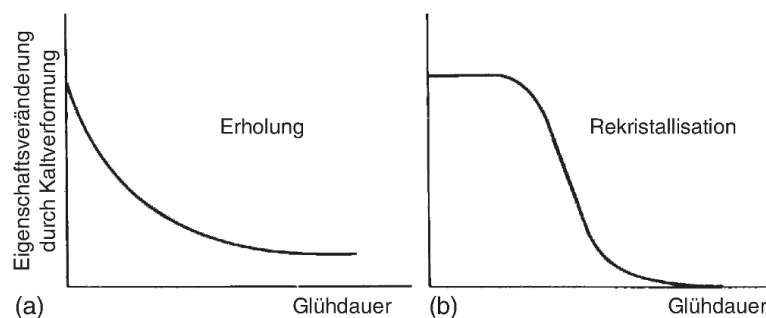


Abbildung 2.7: Schematischer Verlauf von Erholung (a) und Rekristallisation (b). Aufgetragen ist eine charakteristische Eigenschaft (z. B. Härte, Verformbarkeit oder elektrische Leitfähigkeit) in Relation zur Zeit (nach [13]).

Bei der Rekristallisation bilden sich zunächst Keime an Störungen im Gefüge (existierende Korngrenzen), das Gefüge des neu gebildeten Keimes ist dabei nahezu versetzungsfrei. Das so gebildete Korn wird aufgrund seiner niedrigen freien Enthalpie nun auf Kosten der verformten Körner wachsen, die Korngrenze bewegt sich durch das Gefüge, bis sie an ein anderes versetzungsfreies Korn stößt.

Die Korngröße im rekristallisierten Gefüge hängt einerseits vom Grad der Verformung, andererseits von der Temperatur ab, bei der die Rekristallisation stattfindet. Nach einer starken Verformung gibt es mehr potenzielle Keime, daher entstehen mehr Keime und kleinere Körner. Eine hohe Glüh Temperatur begünstigt das Wachstum der entstehenden Keime und damit ein grobkörniges Gefüge. Auch Legierungselemente und die Aufheizrate können das Gefüge beeinflussen.

Nach der Rekristallisation kann es noch zur Kornvergrößerung kommen, man unterscheidet hierbei zwischen stetiger und unstetiger Kornvergrößerung. Bei der stetigen Kornvergrößerung wachsen alle Körner gleichmäßig, bei der unstetigen wachsen einige wenige Körner auf Kosten der andern, meist ist dies jedoch unerwünscht. Da auch beim unstetigen Kornwachstum sich die Korngrenzen durch das Gefüge bewegen, spricht man oft von „sekundärer Rekristallisation“.

Die oben besprochenen Prozesse gehorchen allesamt einer Kinetik erster Ordnung, d. h. die Reaktionsrate hängt linear vom erfolgten Umsatz ab, nach

$$\frac{dx}{dt} = k(1 - x) \quad (2.2)$$

mit der Reaktionsrate bei konstanter Temperatur $\frac{dx}{dt}$, der Geschwindigkeitskonstante k und dem Anteil an umgesetztem Material x . Die Geschwindigkeitskonstante k folgt dabei der Arrhenius-Beziehung:

$$k = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.3)$$

mit der Aktivierungsenergie des Vorgangs Q , der universelle Gaskonstante R , der Temperatur T und einem Vorfaktor A , der die Anlauffrequenz des Vorgangs beschreibt.

Nach Kissinger [14] kann die Gleichung (2.2) auch für nicht konstante Temperaturen entsprechend aufgestellt werden:

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x) \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.4)$$

Die Ableitung von Gleichung (2.4) nach der Zeit $\frac{d^2x}{dt^2}$ ist null, wenn die Reaktionsrate $\frac{dx}{dt}$ maximal ist. Bei dieser Temperatur mit maximaler Reaktionsrate (im folgenden Maximaltemperatur oder Umwandlungstemperatur) T_M gilt:

$$A \exp\left(-\frac{Q}{RT_M}\right) = \left(\frac{Q}{RT_M^2}\right) \frac{dT}{dt} \quad (2.5)$$

Durch Umformen erhält man:

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

mit der linearen Heizrate $\phi = \frac{dT}{dt}$. Eine Auftragung von $\ln \frac{\phi}{T_M^2}$ gegen $\frac{1}{T_M}$ ergibt eine Gerade mit Steigung $-\frac{Q}{R}$. Sobald Q bekannt ist, kann dann aus Gleichung (2.4) der Vorfaktor A berechnet werden.

2.4 Mechanisch-Physikalische Eigenschaften

Ein Festkörper, auf den eine äußere Kraft einwirkt unterliegt, zunächst einer elastischen Verformung, welche durch das Hooke'sche Gesetz beschrieben wird, die

elastische Verformung ist reversibel. Sobald die Spannung die Streckgrenze überschreitet, setzt eine irreversible plastische Verformung ein, bei der sich, unter Beibehaltung der Kristallstruktur, einzelne Kristallbereiche gegeneinander verschieben.

Plastische Verformung entsteht meistens durch die Bewegung von Versetzungen, diese Abfolge mehrerer Einzelschritte ist günstiger als die Bewegung einer vollständigen Kristallebene relativ zu einer anderen Ebene. Die Versetzungsbewegung erfolgt auf dichtest gepackten Gleitebenen in bevorzugten Gleitrichtungen (Gleitsysteme). Alternativ zur Bewegung von Versetzungen, kann plastische Verformung auch durch die Bildung von Zwillingen stattfinden. Auch eine Verformung über Scherbänder ist möglich. Bei höheren Temperaturen können auch Versetzungsklettern, sowie Diffusionsprozesse eine Rolle spielen (Kriechen). [13]

Im Einkristall können sich Versetzungen auf den Gleitebenen nahezu ungehindert bewegen, im Polykristall stellen jedoch die Korngrenzen Barrieren dar. Da die Gleitsysteme der einzelnen Kristallite unterschiedlich orientiert sind, werden sich, bei einer äußeren Krafteinwirkung, einige Kristallite leichter verformen als andere. Die Verformung eines einzelnen Kornes ist allerdings nicht möglich, erst wenn die inneren Spannungen groß genug sind, um alle Kristallite zu verformen, setzt die plastische Verformung ein.

Die inneren Spannungen entstehen dadurch, dass sich Versetzungen in bevorzugten Gleitsystemen an den Korngrenzen aufstauen („pile-up“). Die Anzahl der Versetzungen, die sich an einer Korngrenze aufstauen lässt, hängt von der Korngröße ab, demnach hängt auch die für die Verformung nötige Spannung von der Korngröße ab. Dies wird durch die Hall-Petch-Beziehung ausgedrückt [15, 16]:

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{k_y}{\sqrt{d}} \quad (2.7)$$

mit der Spannung σ , der (materialspezifischen) kritischen Spannung für Versetzungsbewegung σ_0 , der (materialspezifischen) Hall-Petch-Konstante k_y und der Korngröße d .

In nanostrukturierten Materialien sind die Kristallite unter Umständen so klein, dass dieser Versetzungsmechanismus nicht mehr funktioniert, d. h. die Kristallite sind so klein, dass im Korninneren keine Versetzungen mehr gebildet werden können (z. B. durch eine Frank-Read-Quelle). Stattdessen bilden sich die Versetzungen an Korngrenzen, bewegen sich durch das Korn und verschwinden an der gegenüberliegenden Korngrenze. [17]

Bei besonders niedrigen Korngrößen (im Allgemeinen kleiner als 10 nm) spielen dann andere Verformungsmechanismen wie Korngrenzengleiten, Kornrotation oder Zwillingsbildung eine wichtige Rolle. Bei diesen Korngrößen nimmt die Festigkeit zum Teil wieder ab, man spricht von der reversen Hall-Petch-Beziehung. [18]

Eine Festigkeitssteigerung kann neben Kornverfeinerung auch durch die Methoden der Mischkristallhärtung, der Kaltverfestigung und der Ausscheidungshärtung erreicht werden. Bei der Mischkristallhärtung erfolgt die Festigkeitssteigerung durch Legierungselemente, bei der Kaltverfestigung durch Versetzungen und bei der Ausscheidungshärtung durch Partikel einer zusätzlichen Phase.

Mit Ausnahme der Kornverfeinerung reduzieren alle Methoden der Festigkeitssteigerung die Duktilität des Materials. Die Duktilität ist die Dehnung, welche ein Material aushält bevor es reißt (maximale Bruchdehnung), man unterscheidet spröde ($\sim 0,1\%$ Dehnung), duktile ($\sim 10\%$ Dehnung) und superplastische (bis zu 1000% Dehnung) Materialien. [13]

2.5 Reversible thermische Ausdehnung

Bis auf wenige Ausnahmen dehnen sich alle Materialien bei Erwärmung aus, für eine isotropen Festkörper lässt sich diese reversible Längenänderung näherungsweise linear beschreiben durch:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha \Delta T \quad (2.8)$$

mit der Längenänderung ΔL , dem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α , der ursprünglichen Länge L_0 und der Temperaturänderung ΔT . Für diese Gleichung muss davon ausgegangen, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient temperaturunabhängig sei, für einen kleinen Temperaturbereich trifft das im Allgemeinen zu.

Die Ursache für die thermische Ausdehnung ist die Anharmonizität des interatomaren Potentials, bei Temperaturerhöhung erhöht sich das Energieniveau der Atome und damit die Amplitude der atomaren Schwingung sowie der Gleichgewichtsabstand der Atome (siehe Abbildung 2.8) [13]. Bei erhöhten Temperaturen entstehen auch zusätzlich thermische Leerstellen, welche ebenfalls zur thermischen Ausdehnung beitragen [19].

In nanokristallinen Metallen ist der Anteil der Korngrenzen um ein Vielfaches höher als in grobkristallinen. Während grobkristalline Metalle bezüglich der thermischen Ausdehnung quasi als Einkristalle betrachtet werden können, müssen bei nanokristallinen Festkörpern die Korngrenzen mit einbezogen werden.

Aus röntgendiffraktometrischen Messungen des Gitterparameters in nanostrukturierten Metallen wurde in Einzelfällen über signifikant höhere thermische Ausdehnungskoeffizienten als in grobkristallinen berichtet [20, 21]. Zurückgeführt wurde das darauf, dass Korngrenzen einen größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen sollten als die Kristallstruktur [22]. Andere Messungen mittels Dilato-

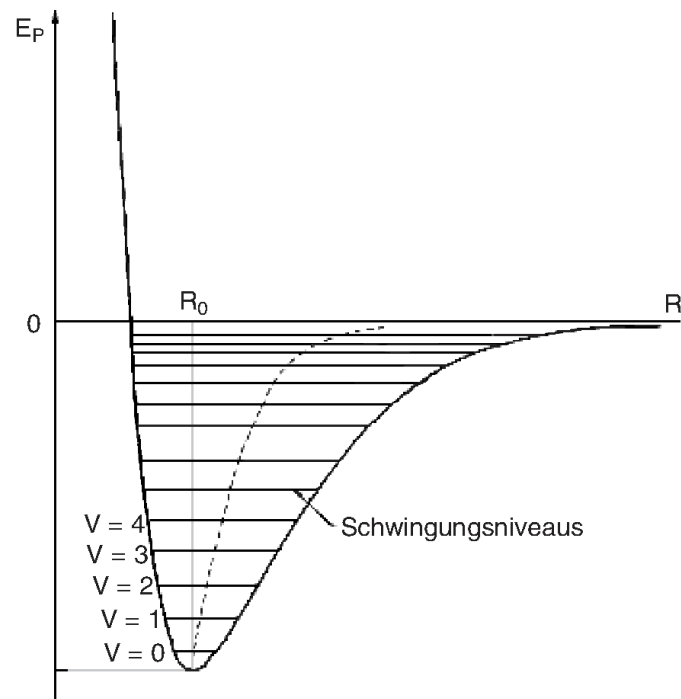


Abbildung 2.8: Verlauf des interatomaren Potentials in Relation zum Atomabstand; der Gleichgewichtsabstand der Atome ist als strichlierte Linie eingezeichnet (nach [13]).

meter [23] bzw. Dehnungsmesstreifen [24] konnten jedoch keinen Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von nano- und grobkristallinen Metallen feststellen. Im Folgenden soll dieser Sachverhalt weiter spezifiziert werden.

Man kann nanokristalline Proben als Schichtverbundwerkstoff aus Korn- und Korngrenzschichten betrachten, in diesem Fall ist der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient (α) die Summe der Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Schichten (α_L im Korn und α_{GB} in der Korngrenze):

$$\alpha = (1 - \beta) \alpha_L + \beta \alpha_{GB} \quad (2.9)$$

Der Parameter β steht für das Verhältnis von Korn zu Korngrenze:

$$\beta = \frac{\delta}{d} \quad (2.10)$$

mit der Korngrenzenbreite δ und der Korngröße d . Daraus wird ersichtlich, dass in grobkörnigen Metallen mit großen Korngrößen β gegen Null und somit α gegen α_G geht. Für nanokristalline Festkörper muss allerdings dieses Verhältnis bei der Analyse der thermischen Ausdehnung berücksichtigt werden.

Durch Umformen von Gleichung (2.9) erhält man:

$$\alpha = \alpha_L \left(\frac{d - \delta + \delta x}{d} \right) \quad (2.11)$$

mit dem Faktor x , welcher das Verhältnis der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Gitter und Korngrenze angibt:

$$\alpha_{GB} = x \alpha_L \quad (2.12)$$

Für die Korngrenzenbreite δ wird in diesem Fall von einem Wert von 1 nm ausgegangen.

3 Methoden

3.1 Starke Plastische Verformung

Mittels starker plastischer Verformung (Severe Plastic Deformation, SPD) lassen sich massive, nanostrukturierte Werkstücke herstellen. Im Gegensatz zu nanostrukturierten Materialien, die durch Verdichtung von nanokristallinen Pulvern hergestellt wurden, weisen mittels SPD hergestellte nanostrukturierte Materialien keine intrinsische Porosität auf. Die Verformungsgrade erreichen typischerweise Dehnungen von $\varepsilon = 10$ und mehr. Ab einem bestimmten Verformungsgrad tritt jedoch, je nach Material, eine Sättigung der Kornverfeinerung auf.

Die häufigsten SPD-Methoden sind High-Pressure Torsion (HPT) und Equal Channel Angular Pressing (ECAP), diese Verfahren arbeiten mit Scherverformung, wodurch die Probe auch bei hohen Verformungsgraden die Form beibehält, ein wichtiger Punkt bei der Herstellung. [25]

Bei der HPT wird eine scheibenförmige Probe zwischen zwei Stempeln mit mehreren GPa Druck zusammengepresst und dann verdreht (siehe Abbildung 3.1). Zuvor kann die Probe durch die Stempel gestaucht und so in die richtige Form für die Verformung gebracht werden; danach wird die Probe geglüht, um die dabei erzeugten Defekte zu entfernen und einen reproduzierbaren Ausgangszustand zu gewährleisten. Um die Oberfläche der Probe aufzurauen, wird die Probe noch sandgestrahlt. [26]

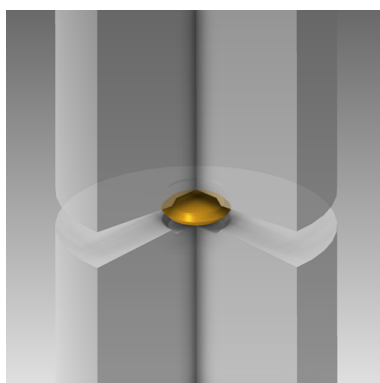


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung von zwei HPT-Stempeln mit eingespannter Probe (nach [27]).

Der angelegte Druck dient, wie das Aufräuen der Oberfläche, dazu, ein Abrutschen der Stempel während der Torsionsverformung zu verhindern, zusätzlich wird dadurch Rissbildung vermieden. Die tatsächliche Dehnung ε in der Probe kann mit

$$\varepsilon = n \frac{2\pi r}{\sqrt{3} d} \quad (3.1)$$

berechnet werden [28]. Dabei ist n die Anzahl der Umdrehungen, r der Abstand zum Mittelpunkt der Scheibe und d die Dicke der Scheibe. Da die Verformung mit dem Abstand zur Mitte zunimmt und die Körner in Drehungsrichtung elongiert werden, können HPT-Proben stark anisotrop sein.

Die Korngröße kann jedoch nicht unbegrenzt reduziert werden, da es bereits während der Verformung zu Ausheilvorgängen kommt, welche die Verfeinerung limitieren. Dieses Limit lässt sich verschieben, indem die Verformung bei reduzierter Temperatur durchgeführt wird. Eine HPT-Verformung unter flüssigem Stickstoff liefert im Vergleich zu HPT-Verformung bei Raumtemperatur normalerweise eine kleinere Korngröße. [29]

Beim Equal Channel Angular Pressing, manchmal auch als Equal Channel Angular Extrusion (ECAE) bezeichnet, wird eine zylinderförmige Probe (wiederholt) durch einen Kanal gepresst, welcher einen Knick aufweist. Neben der Anzahl der Wiederholungen, ist auch die Drehung der Probe zwischen den einzelnen Wiederholungen entscheidend für die Mikrostruktur der Probe (siehe Abbildung 3.2). [30]

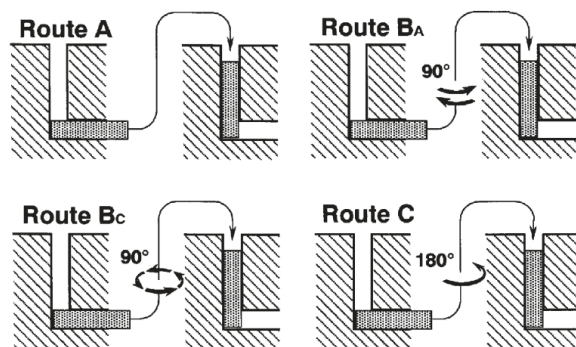


Abbildung 3.2: Darstellung der ECAP-Routen A, B_A, B_C und C. Nach jedem Durchpressen durch den Kanal wird die Probe um den angegebenen Winkel gedreht (nach [31]).

3.2 Differenzdilatometrie

Mithilfe der Dilatometrie wird die thermische Ausdehnung eines Materials bestimmt und aus der Längenänderung in Abhängigkeit von der Temperaturänderung kann der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient ermittelt werden (siehe Gleichung (2.8)). Bei isotropen Festkörpern kann aus der Längenänderung direkt die Volumenänderung ermittelt werden:

$$\frac{\Delta V}{V_0} \approx 3 \frac{\Delta L}{L_0} \quad (3.2)$$

mit der Volumenänderung ΔV bezogen auf das Ausgangsvolumen V_0 und der Längenänderung ΔL bezogen auf die Ausgangslänge L_0 .

Zur thermischen Ausdehnung tragen sowohl reversible, als auch irreversible Prozesse bei, reversibel sind die Aufweitung der Elementarzelle aufgrund der, um ihre Ruhelage anharmonisch schwingenden, Atome und die Bildung von thermischen Leerstellen. Irreversible Prozesse sind das Ausheilen von überschüssigen Defekten, die sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden und Kornwachstum. Bei diesen Prozessen nehmen Länge und Volumen der Probe dauerhaft ab.

Bei der Differenzdilatometrie werden zwei Proben parallel vermessen und aus der Differenz der Messwerte können irreversible Längenänderungen (bzw. Volumenänderungen) direkt ermittelt werden. Durch den Vergleich von Differenzkurven bei verschiedenen Heizraten, können zudem Informationen zur Kinetik der Prozesse gewonnen werden.

Das Linseis DIL L75VD Platinum Series (siehe Abbildung 3.3) ist ein hochpräzises Differenzdilatometer, es kann zwischen 123 K und 773 K, bei Heizraten von $0,1 \text{ K min}^{-1}$ bis 50 K min^{-1} betrieben werden. Die Proben sollten idealerweise einen Querschnitt von $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ und eine Länge bis maximal 20 mm aufweisen. Die maximal mögliche Längenänderungsmessung beträgt $\pm 2,5 \text{ mm}$, die Genauigkeit des Systems wird vom Hersteller mit $\pm 150 \text{ nm}$ angegeben. Das System wird mit Argon als Inertgas gespült und kann über einen Lüfter oder mit flüssigem N_2 gekühlt werden.

Die Proben werden im Dilatometer vertikal positioniert und die Längenänderungen über zwei Quarz-Schubstangen aufgenommen. Gemessen wird die Längenänderung induktiv mittels zweier LVDT (Linearer variabler Differential-Transformator), bei diesen bewirkt die Verschiebung der Schubstangen eine Auslenkung von Eisenkernen gegenüber jeweils zwei Spulen. Diese Auslenkung führt zu einer Spannungsdifferenz gegenüber der Ruhelage (siehe Abbildung 3.4), woraus dann das Messsignal abgeleitet wird.



Abbildung 3.3: Das hochauflösende Differenzdilatometer Linseis DIL LV75VD. Das Dilatometer besteht aus einer Steuereinheit (unten), dem Ofen (mitig) und den Wegaufnehmern (oben). In der linken unteren Ecke des Bildes befindet sich der N_2 -Dewar und dahinter die Ar-Flasche.

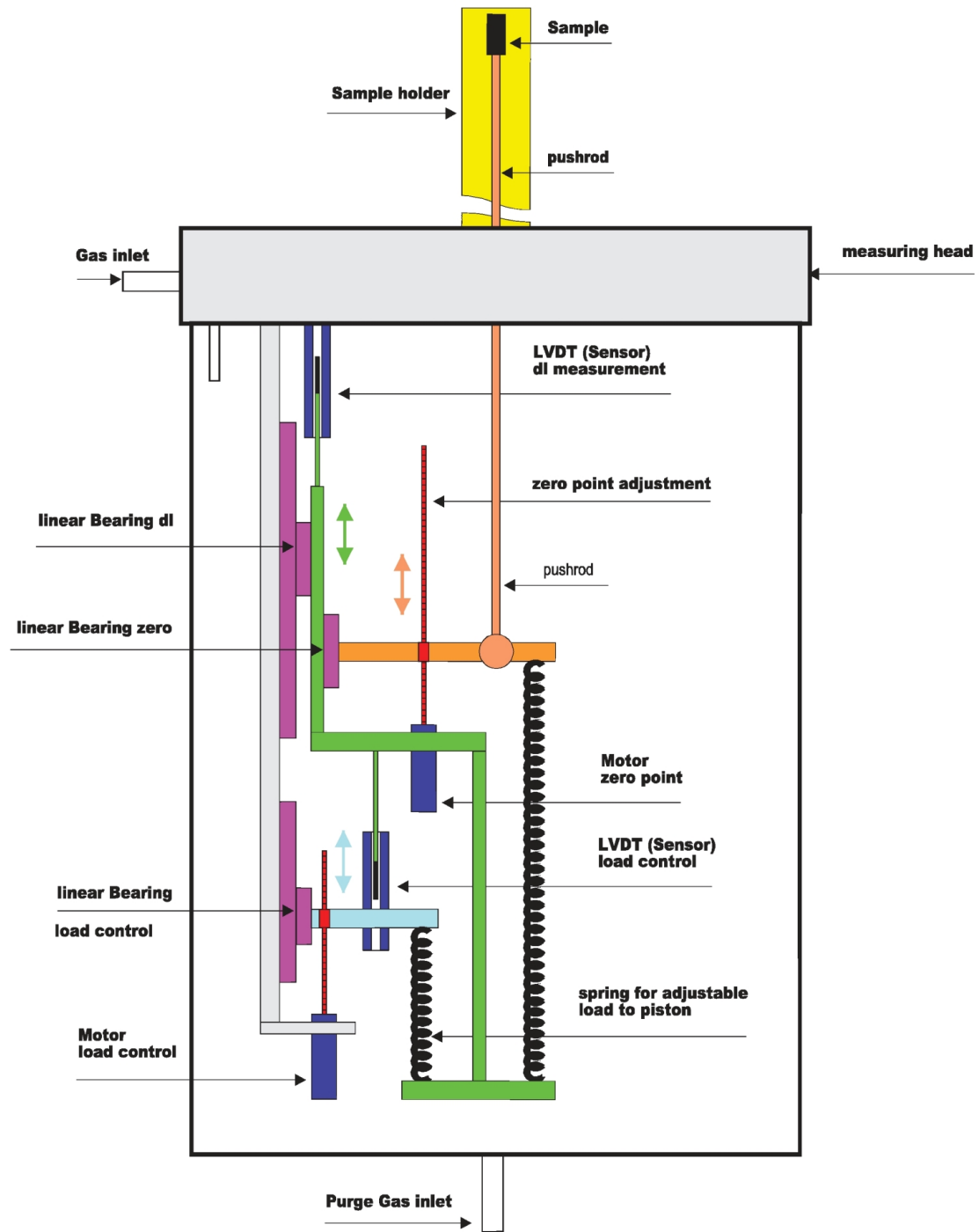


Abbildung 3.4: Diagramm eines induktiven Wegaufnehmers (nach [32]).

Da die Probenkörper nicht direkt, sondern über einen Ofen erwärmt werden, weicht die tatsächliche Proben­temperatur etwas von der Ofentemperatur ab. Dieser durch den Aufbau bedingte Temperaturgradient hängt von der Heizrate ab. Die gemessenen Temperaturen müssen also, abhängig von der Heizrate, korrigiert werden. Zu diesem Thema wurde eine Bachelorarbeit von K. Unger [33] durchgeführt. In der Arbeit wurde die heizratenunabhängige Curie-Temperatur (631,35 K) von Nickel und so die Abweichung vom Literaturwert der Curie-Temperatur bei verschiedenen Heizraten bestimmt. Durch Subtraktion dieser Abweichungen von den gemessenen Temperaturen erhält man die tatsächlichen Proben­temperaturen (siehe Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: Die von Unger nach [33] ermittelten Temperaturkorrekturen Δ für drei Heizraten Φ .

$\Phi / \text{K min}^{-1}$	Δ / K
1,5	1,4
3,0	2,9
6,0	5,7

4 Herstellung der Proben

Die Nickelscheibe für die HPT-Verformung unter N_2 -Kühlung wurde von Dr. Bernd Oberdorfer bereitgestellt. Es handelte sich um 99,99+% reines Nickel, die Proben wurden aus einem Stab gesägt und in der HPT-Anlage des ESI Leoben gestaucht, dann gegläht und sandgestrahlt. Die Probendimension (nach Verformung) kann aus Abbildung 4.1 entnommen werden.

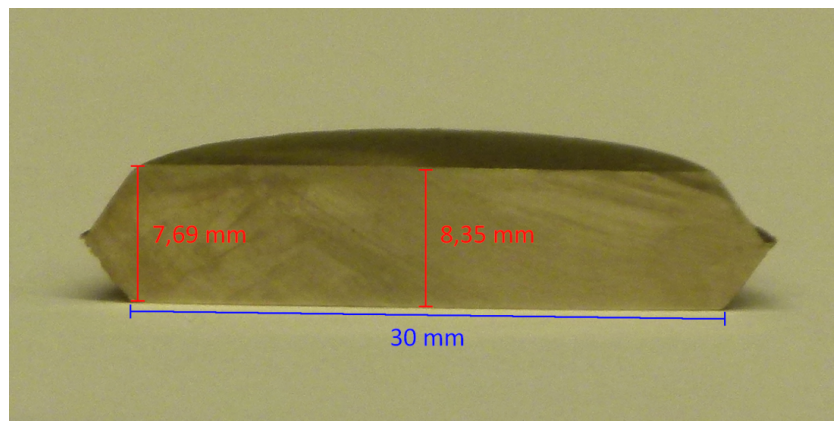


Abbildung 4.1: Querschnitt durch die Nickelscheibe mit den Abmessungen der unverformten, gestauchten Probe.

Die Verformung erfolgte am 24.7.2012 am Erich Schmid Institut (ESI) in Leoben. Nachdem die Probe in die Anlage eingespannt war, wurde sie mit einem axialen Druck von 3 GPa zusammengepresst. Zur Kühlung wurde eine Edelstahlmanschette an der Anlage befestigt und diese mit flüssigem N_2 gefüllt.

Da das Füllen mehrere Minuten in Anspruch nahm, kann man davon ausgehen, dass zu Beginn der Verformung die Probe komplett auf 77 K gekühlt war. Die Probe wurde dann bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 0,4 rpm mit insgesamt 5 Umdrehungen verformt, was ca. 12 min in Anspruch nahm. Nach Verdampfen des restlichen N₂ und Anwärmen auf Raumtemperatur, wurde die Probe weiter bearbeitet.

Zunächst wurde der Rand entgratet und die Probe halbiert, dies erfolgte an der High Speed Saw (Struers Secotom-10) am ESI Leoben. Es wurde dafür ein mittelhartes Al₂O₃-Sägeblatt mit einem Durchmesser von 130 mm verwendet. Gesägt wurde mit 2800 rpm und Vorschubgeschwindigkeiten von 0,01 mm s⁻¹ bis 0,055 mm s⁻¹. Danach wurde eine 2,5 mm breite Scheibe von einer Probenhälfte abgetrennt, aus dieser wurden insgesamt sechs Proben heraus gesägt. Die sechs Proben hatten (in der Mitte) Abstände zum Mittelpunkt der HPT-Scheibe von 12,5 mm (2x), 9,5 mm (2x) bzw. 6,5 mm (2x).

Die zweite Hälfte der HPT-Probe wurde später an der Low Speed Saw (Buehler Isomet) des Instituts in 3 mm breite Streifen geschnitten, aus welchen weitere Proben herausgeschnitten wurden. Dabei wurde ein diamantbesetztes Sägeblatt mit einem Durchmesser von 100 mm verwendet, die Umdrehungsgeschwindigkeiten betrugen zwischen 50 rpm und 300 rpm. Das Schema der Anordnung der einzelnen Dilatometerproben, sowie deren Nomenklatur und der Verformungsgrad ist in Abbildung 4.2 und in Tabelle 4.1 angegeben.

Die Dilatometerproben können eingeteilt werden in Proben mit einem Abstand vom Mittelpunkt der HPT-Scheibe von 5,5 mm oder 9,0 mm oder 13,0 mm. Nach Gleichung (3.1) entspricht dabei ein Abstand von 5,5 mm einem Verformungsgrad von $\varepsilon = 12$, diese Proben wurden mit dem Kürzel ZP (Zentralposition) versehen. Bei einem Abstand von 9,0 mm beträgt der Verformungsgrad $\varepsilon = 20$, diese Proben wurden mit dem Kürzel RZP (Rand-Zentralposition) versehen. Ein Abstand von 13,0 mm bedingt einen Verformungsgrad von $\varepsilon = 30$, solche Proben wurden mit

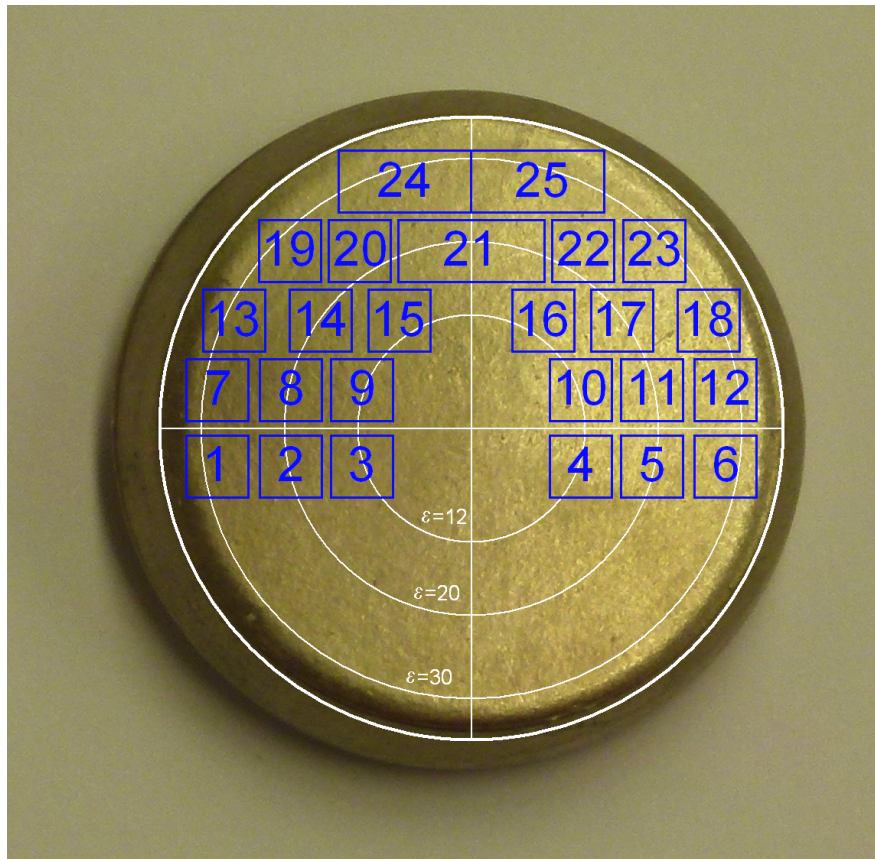


Abbildung 4.2: Draufsicht auf die Nickelscheibe mit der Anordnung der axialen und tangentialen Proben, die Bezeichnungen der Proben sind in Tabelle 4.1 angegeben.

dem Kürzel RP (Randposition) gekennzeichnet. Die so präparierten Proben werden als „axiale“ Proben bezeichnet, da ihre Längsachse parallel zur Torsionsachse liegt.

Die Messung mit dem Dilatometer erfordert, dass die beiden Enden des Probenstifts plan sind und parallel zueinander liegen. Um dies zu gewährleisten mussten die Probenenden von Hand nachgeschliffen werden. Dafür wurden die Probenstifte in den rechteckigen Kanal einer Haltevorrichtung eingeklebt und möglichst plan geschliffen, dann wurde der Klebstoff in einem Acetonbad mittels Ultraschall aufgelöst. Der Probenstift wurde dann mit derselben Seite an die gegenüberliegende

Tabelle 4.1: Bezeichnungen der Proben aus Abbildung 4.2. Die Proben mit den Nummern 1 und 6 bzw. 2 und 5 bzw. 3 und 4 könnten auch vertauscht sein.

Probennummer	Probenbezeichnung
1	RP1
2	RZP1
3	Referenz
4	ZP1
5	RZP2
6	RP2
7	RP3
8	RZP3
9	ZP2
10	ZP3
11	RZP4
12	RP4
13	RP5
14	RZP5
15	ZP4
16	ZP5
17	RZP6
18	RP6
19	2 Mikrostrukturproben
20	2 Mikrostrukturproben
21	oben: TP6, unten: TP5
22	2 Mikrostrukturproben
23	2 Mikrostrukturproben
24	oben: TP3, unten: TP2
25	oben: TP1, unten: TP4

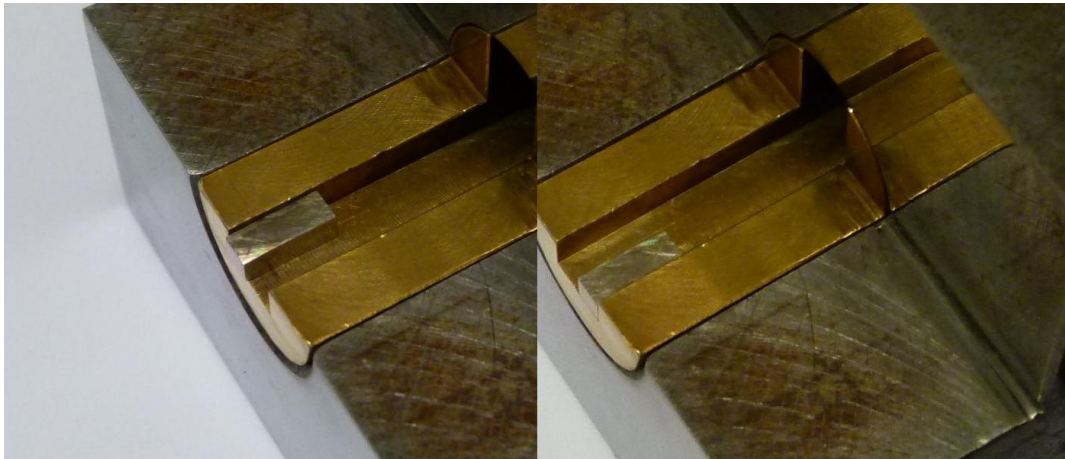


Abbildung 4.3: Befestigen einer Probe zum Schleifen der Grundflächen, die nach oben zu zeigende Seite wurde durch eine eingeritzte Markierung gekennzeichnet.

Wand des Kanals geklebt und die zweite Seite geschliffen. Die Probenstifte wurden zu diesem Zweck an einer Längsseite markiert, diese Markierung sollte jeweils aus dem Kanal hinaus weisen (siehe Abbildung 4.3). Nach dem Auflösen des Klebstoffes wurde die Parallelität der Flächen durch eine Mikrometerschraube überprüft und die Länge des Probenstiftes bestimmt.

Eine der ZP-Proben wurde als Referenzprobe ausgewählt, sie wurde bei einer Heizrate von 6 K min^{-1} auf 773 K aufgeheizt und dann mit 6 K min^{-1} abgekühlt. Nach dieser Glühung sollte die Probe vollständig rekristallisiert und defektfrei sein.

Alle Messungen erfolgten als Differenzmessung zur so erhaltenen Referenzprobe, bei den Messungen wurde zunächst auf 273 K abgekühlt, die Temperatur für 10 min gehalten und dann mit variierenden Heizraten aufgeheizt. Nach Erreichen der Endtemperatur von 673 K wurde mit einer Kühlrate von 20 K min^{-1} auf Raumtemperatur gekühlt. Die verwendeten Heizraten waren $1,5 \text{ K min}^{-1}$, $3,0 \text{ K min}^{-1}$ und $6,0 \text{ K min}^{-1}$. Alle Messungen wurden in einer Ar-Inertgasatmosphäre durchgeführt, vor der eigentlichen Messung, wurde die Probenkammer bei einem Gasfluss von $\sim 50 \text{ l h}^{-1}$ für ca. eine halbe Stunde gespült. Für die Messungen selbst wurde ein Gasfluss von $\sim 5 \text{ l h}^{-1}$ gewählt.

Sechs weitere Proben wurden in Richtung tangential zur Torsionsachse aus der Scheibe geschnitten (siehe Abbildung 4.2) und mit dem Kürzel TP bezeichnet. Diese vier äußeren als „tangential“ bezeichneten Proben weisen einen Verformungsgrad von $\varepsilon = 30$ auf, die zwei innen liegenden einen Verformungsgrad von $\varepsilon = 25$.

Von einer der tangentialen Proben (mit $\varepsilon = 25$) wurde ein Teil der Oberfläche abgeätzt, um so mögliche Eigenspannungen zu reduzieren. Dafür wurden 3,7 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 10 mL deion. H_2O und 20 mL 65,5%iger HNO_3 (möglichst vollständig) gelöst und der Probenstift darin 20 min lang angeätzt. In diesem Zeitraum wurde eine ca. 100 μm dicke Nickelschicht von jeder Seite der Probe entfernt. Die geätzte Probe wurde danach nur mit deion. H_2O gereinigt und nicht weiter behandelt.

Zur Bestimmung der Mikrostruktur und Korngröße, wurden vier kleinere Proben mittels Rasterelektronenmikroskop untersucht, diese wurden hergestellt, indem vier der Probenstifte der Breite nach halbiert wurden. Jeweils zwei dieser Kleinproben wurden, bei einer Heizrate von $3,0 \text{ K min}^{-1}$, auf Temperaturen von 435 K, von 492 K und von 673 K erhitzt, um dann mit 20 K min^{-1} gekühlt zu werden. Zwei der Kleinproben wurde nicht gegläht.

Um sicherzustellen, dass die Kleinproben in identischer Orientierung elektronenmikroskopisch vermessen wurden, wurde die, der zu vermessenden, gegenüberliegende Seite mechanisch markiert. Gemessen wurde außen, in (zur Verformungsachse) radialer Richtung (siehe Abbildung 4.2).

5 Dilatometrische Messungen

5.1 Allgemeine Vorgehensweisen

Die Messungen wurden mit verschiedenen Heizraten am Dilatometer, Typ Linseis L75VD durchgeführt. Bei einer Messung wurde ein planparalleler, mit Ethanol gereinigter Probenstift, sowie die ebenfalls gereinigte Referenzprobe stehend in die beiden Probenhalter eingebaut (siehe Abbildung 5.1). Es wurde immer die Referenzprobe jeweils rechts und die Probe jeweils links eingebaut.

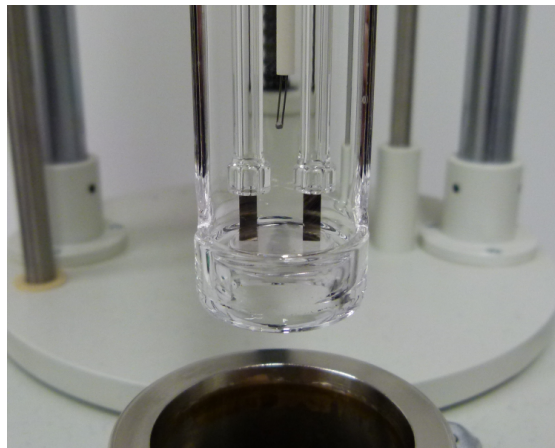


Abbildung 5.1: Einbau einer Probe (links) und der Referenzprobe (rechts) in die Probenhalterung aus Quarz. In der Mitte zwischen den Schubstangen kann man das Thermoelement erkennen.

Die Planparallelität, sowie der stabile Einbau der Probenstifte wurde über den Nullabgleich der mitgelieferten Gerätesoftware WIN-DIL überprüft. Durch den Nullabgleich wurden die Eisenkerne der Schubstangen jeweils in Nulllage positioniert, der Nullabgleich sollte immer einen Wert kleiner als 0,3 % liefern. Sobald dies gewährleistet war, konnte der Probenhalter in den Ofen abgesenkt werden. Dabei konnte noch einmal die stabile Lage der Proben überprüft werden, indem darauf geachtet wurde, ob die Probenstifte wackelten oder sich bewegten. Auch der Nullabgleich konnte nach Schließen des Ofens noch einmal kontrolliert werden.

Gesteuert wurde der Messablauf mit der Gerätesoftware WIN-DIL, in welcher der Temperaturverlauf eingegeben wurde und eine Datei, in der die aufgenommenen Daten im .ipr-Format (.txt-Datei) gespeichert werden sollten. Ebenso die Probenlängen für die nachfolgende Auswertung, der Abstand, in dem Messpunkte aufgenommen wurden, die maximale Messdauer und die Temperatur, bei der sich das Dilatometer automatisch abschaltet. Der Abstand der Messpunkte wurde so gewählt, dass während des Aufheizens, unabhängig von der Heizrate, alle 0,25 K ein Messpunkt aufgenommen wird. Als maximale Temperatur wurden, die vom Hersteller vorgegebenen, 773 K übernommen.

Nach der Messung wurden die aufgenommenen Daten mittels des, ebenfalls zum Gerät gehörigen, Programmes TA-WIN und dem Programm SigmaPlot ausgewertet. Im Programm TA-WIN kann das Temperatursignal geglättet werden, die absolute Längenänderung mithilfe der in WIN-DIL angegebenen Probenlänge in die relative Längenänderung umgerechnet und die Differenz der relativen Längenänderungen von Probe und Referenzprobe gebildet werden (siehe Abbildung 5.2).

In der so gebildeten Differenzkurve heben sich die reversiblen thermischen Längenänderungen heraus und es verbleiben nur mehr irreversible Prozesse, wie das Ausheilen von Defekten oder Rekristallisation. Die genannten Prozesse führen zu einem Schrumpfen der Probe. Ein Schrumpfen zeigt sich in einer negativen Steigung der Differenzkurve, eine irreversible Ausdehnung der Probe, nicht zu ver-

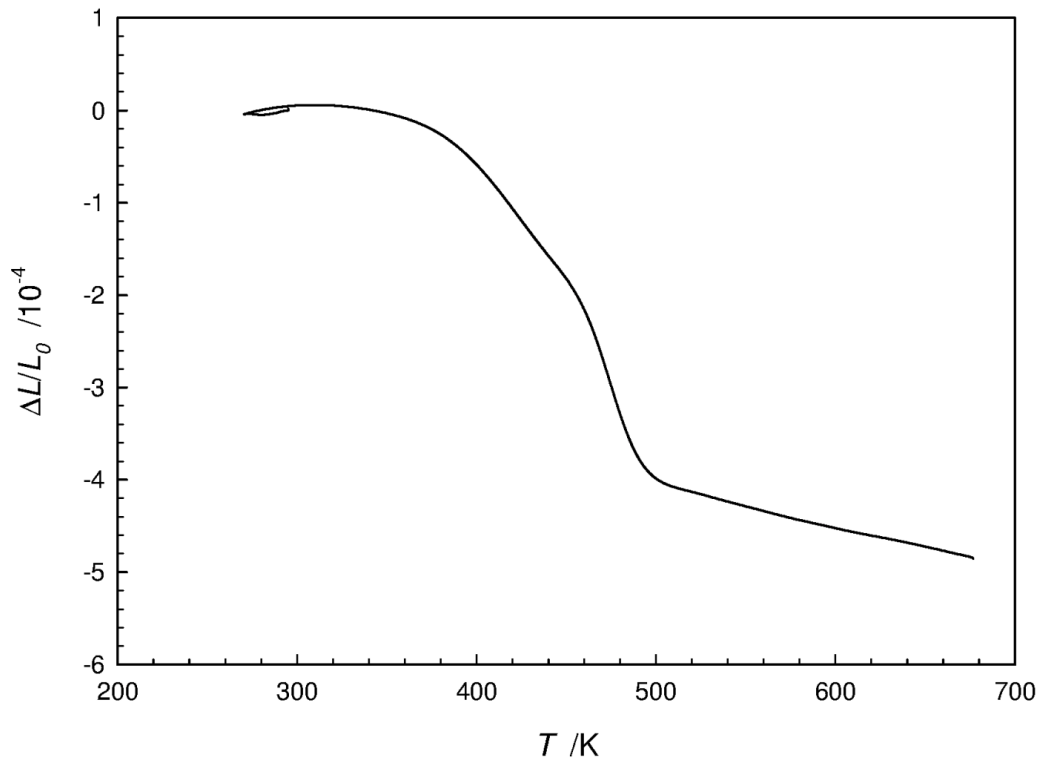


Abbildung 5.2: Beispiel für eine Differenzkurve. Aufgetragen ist die irreversible, relative Längenänderung $\frac{\Delta L}{L_0}$ (durch Ausheilen von Defekten) in Relation als Funktion der Temperatur.

wechsellern mit der thermischen Ausdehnung, führt zu einer positiven Steigung in der Differenzkurve.

Die Ableitung der Differenzkurve (siehe Abbildung 5.3) liefert die Steigung der Kurve, die ein Maß für die Umwandlungs- bzw. Ausheilrate ist und welche ihr Minimum bei der Temperatur erreicht, bei der die Umwandlungsrate maximal ist. Diese Temperatur wird definiert als die Umwandlungstemperatur, T_M , die für die Analyse nach Kissinger [14] verwendet wird.

Die Ableitung wurde mit dem Programm SigmaPlot gebildet, davor musste die Differenzkurve noch im Programm TA-WIN geglättet werden. Zur Glättung wurde

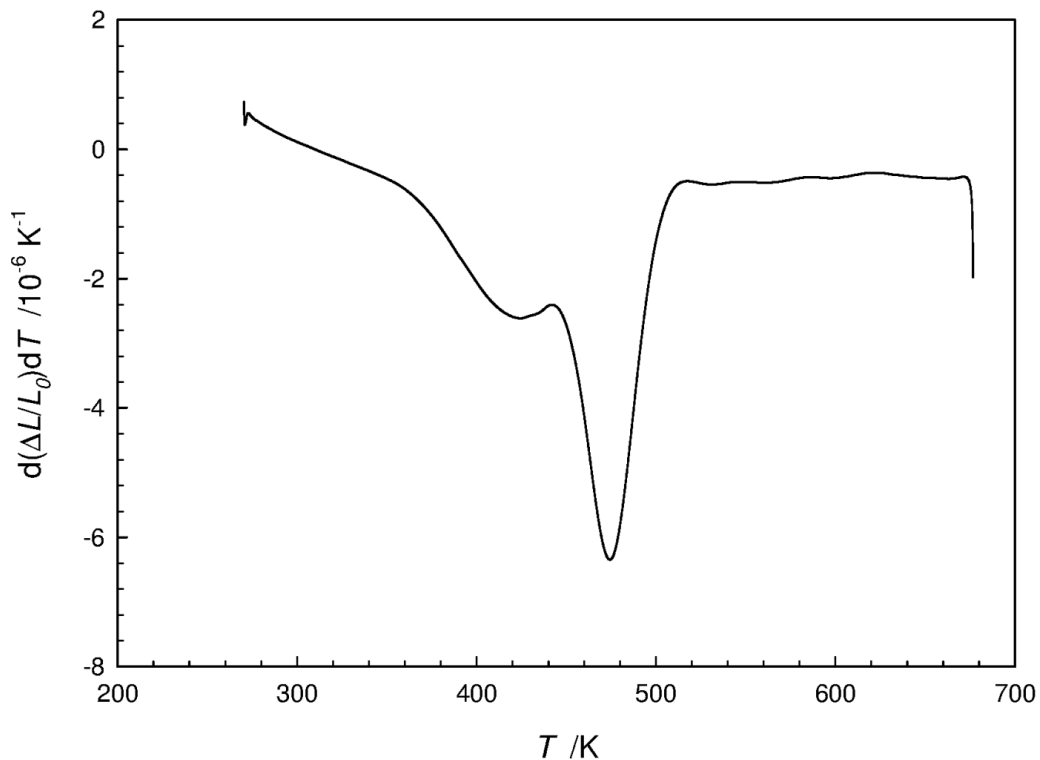


Abbildung 5.3: Beispiel für die Ableitung der Differenzkurve in Abbildung 5.2. Aufgetragen ist die Ableitung der relativen Längenänderung nach der Temperatur in Relation als Funktion der Temperatur.

für den programminternen Faktor „Y-Glättung“ der voreingestellte Wert von 0,01 gewählt. Danach wurden die (geglätteten) Daten als .txt-Datei exportiert und in SigmaPlot weiterverarbeitet.

Alle genannten Differenzkurven können qualitativ in drei Abschnitte oder Stufen eingeteilt werden (siehe Abbildung 5.4): die erste Stufe (Stufe „A“) erstreckt sich vom Beginn der Messung bis zum Einsetzen der Rekristallisation, die zweite Stufe (Stufe „B“) umfasst die Rekristallisation selbst und die dritte Stufe (Stufe „C“) schließt an die Rekristallisation an. Beginn und Ende der Abschnitte wurden jeweils mithilfe der Ableitung bestimmt. Real beginnt die eigentliche Stufe A erst in einem Bereich von ca. 360 K (siehe Abbildung 5.3), davor ist allerdings eine schwache

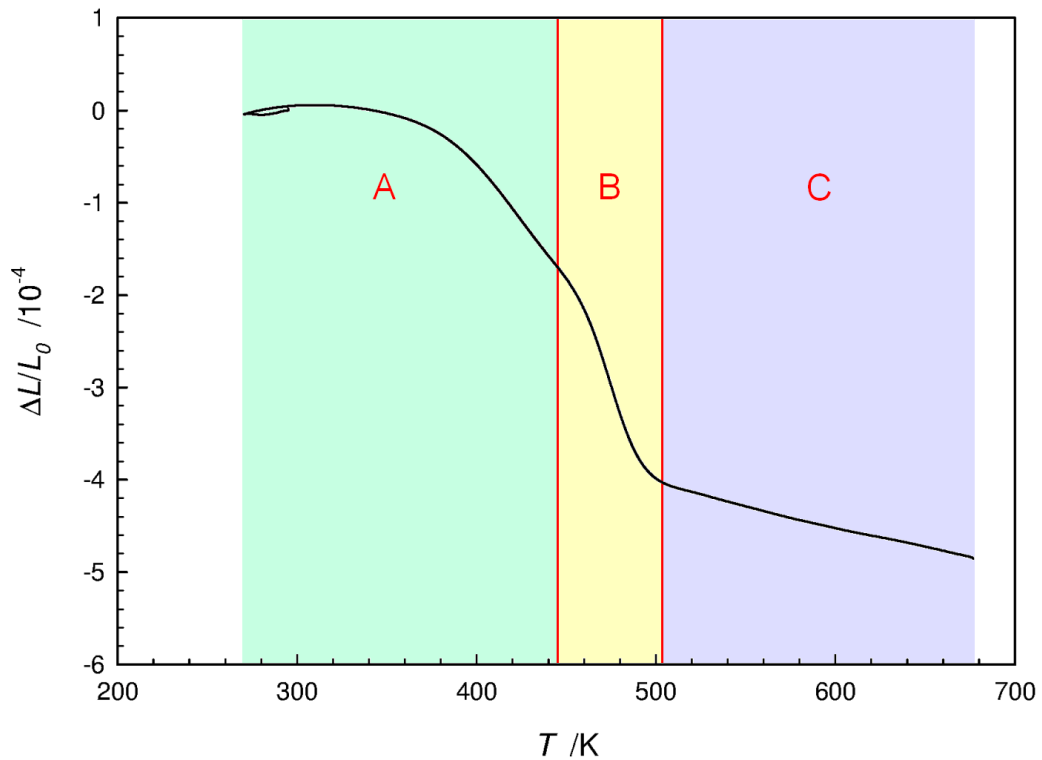


Abbildung 5.4: Die Differenzkurven können in 3 Stufen (A, B und C) unterteilt werden. Die Unterteilung erfolgt anhand der Ableitung der Differenzkurve (siehe Abbildung 5.3).

irreversible Längenänderung messbar. Diese Längenänderung wird im Folgenden als Teil der Stufe A betrachtet.

Um die Beträge der relativen Längenänderungen („Hübe“) der einzelnen Stufen zu erhalten, wurden zunächst aus der Ableitung Anfang bzw. Ende der einzelnen Stufen ermittelt. Diese wurden als die Maxima vor bzw. nach dem Hauptminimum (siehe Abbildung 5.3) definiert. Aus der (geglätteten) Differenzkurve wurden danach die Werte für die entsprechenden Temperaturen ermittelt und die Differenz gebildet.

5.2 Messungen der Proben mit axialer Orientierung

Jeweils sechs Messungen wurden mit Heizraten von $3,0 \text{ K min}^{-1}$ bzw. $6,0 \text{ K min}^{-1}$ durchgeführt, vier wurden bei einer Heizrate von $1,5 \text{ K min}^{-1}$ durchgeführt. Bei jeder der drei Heizraten wurden Proben mit unterschiedlichen Verformungsgraden (ZP-Proben mit $\varepsilon = 12$, RZP-Proben mit $\varepsilon = 20$ und RP-Proben mit $\varepsilon = 30$) verwendet, um ein möglichst vollständiges Bild zu erhalten. Alle Messungen erfolgten in einem Zeitintervall von 16 Tagen bis 93 Tagen nach der HPT-Verformung.

Abbildung 5.5 zeigt die Ausheilkurven der Proben mit einem Verformungsgrad von $\varepsilon = 12$. Abbildung 5.6 zeigt die entsprechenden Ableitungen. Von den fünf Differenzkurven in Abbildung 5.5 zeigt die Probe ZP1 (durchgezogen) wesentlich höhere Längenänderungen als die anderen. Die übrigen vier Proben weisen recht ähnliche Längenänderungen auf. Bei diesen vier Proben ist dann erkennbar, dass, wie zu erwarten war, die Rekristallisation mit zunehmender Heizrate zu höheren Temperaturen verschoben wird.

Anhand der Ableitungen in Abbildung 5.6, kann man sehen, dass auch die Probe ZP1 diese Verschiebung zu höheren Temperaturen aufweist. Bei höheren Temperaturen lässt sich kein deutlicher Unterschied zwischen den Proben feststellen, sehr wohl aber bei niedrigen Temperaturen (Stufe A). Bei dieser Stufe liegt, im Gegensatz zur Stufe B, kein scharfes Minimum vor, aber auch hier kann ein Trend mit steigender Heizrate hin zu höheren Temperaturen erkannt werden.

In Abbildung 5.7 sind die Ausheilkurven der Proben mit Verformungsgrad $\varepsilon = 20$ dargestellt. Abbildung 5.8 enthält die Ableitungen zu den Ausheilkurven. Die Differenzkurven der Messungen mit $\varepsilon = 20$ weisen bei $3,0 \text{ K min}^{-1}$ (kurzgestrichelt bzw. strich-punktiert) nur geringe Unterschiede auf, dasselbe gilt auch für die Differenzkurven der Messungen mit $6,0 \text{ K min}^{-1}$ (langgestrichelt bzw. strich-doppelpunktiert). Bei den Differenzkurven für die Messungen mit $1,5 \text{ K min}^{-1}$

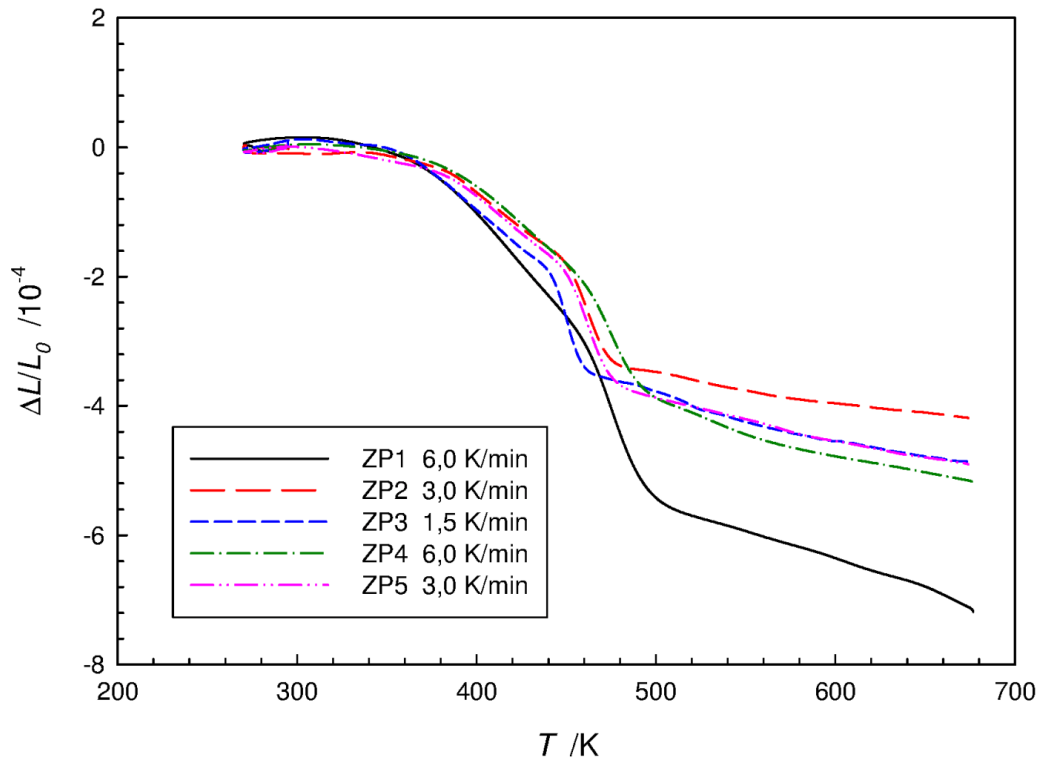


Abbildung 5.5: Dilatometrische **Differenzkurven** der Proben in **axialer** Orientierung mit einem Verformungsgrad von $\epsilon = 12$ (ZP-Proben). Aufgetragen ist die irreversible, relative Längenänderung als Funktion der Temperatur bei den Heizraten von $1,5 \text{ K min}^{-1}$ (kurzgestrichelt), $3,0 \text{ K min}^{-1}$ (langgestrichelt und strich-doppelpunktiert) und $6,0 \text{ K min}^{-1}$ (durchgezogen und strich-punktiert).

(durchgezogen bzw. punktiert) ist hingegen ein stärkerer Unterschied feststellbar. Die Verschiebung der Rekristallisation zu höheren Temperaturen ist auch bei diesem Verformungsgrad recht gut erkennbar.

In den Ableitungen der Kurven ist die Verschiebung noch besser erkennbar, in der Stufe B liegen die Ableitungen der drei Heizraten fast genau übereinander. Aber auch bei diesem Verformungsgrad sind deutliche Unterschiede im Bereich von Stufe A vorhanden. Die Ableitungen für $3,0 \text{ K min}^{-1}$ bzw. $6,0 \text{ K min}^{-1}$ weisen jeweils Peaks auf, die sich mit der Heizrate zu höheren Temperaturen verschieben,

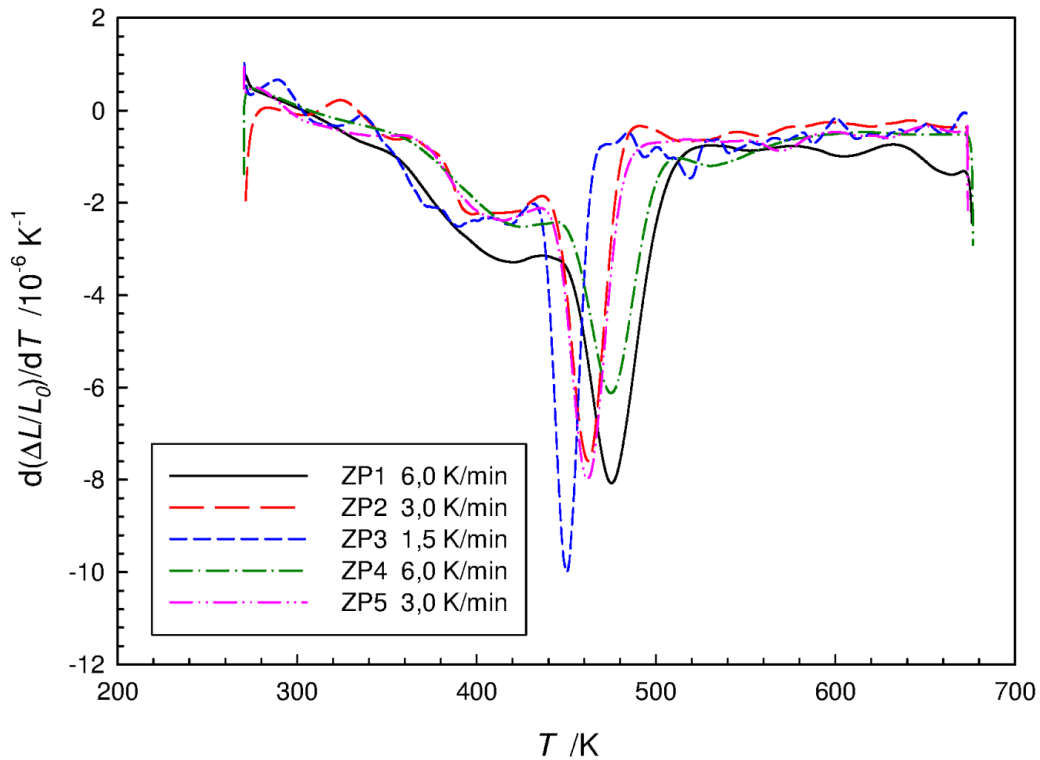


Abbildung 5.6: **Ableitungen** der Differenzkurven der Proben in **axialer** Orientierung mit Verformungsgrad $\varepsilon = 12$ (siehe Abbildung 5.5). Aufgetragen ist die Ableitung der relativen Längenänderung nach der Temperatur als Funktion der Temperatur bei den Heizraten von $1,5 \text{ K min}^{-1}$ (kurzgestrichelt), $3,0 \text{ K min}^{-1}$ (langgestrichelt und strich-doppelpunktiert) und $6,0 \text{ K min}^{-1}$ (durchgezogen und strich-punktiert).

bei den Ableitungen mit Heizrate $1,5 \text{ K min}^{-1}$ (durchgezogen bzw. punktiert) kann man allerdings einen größeren Unterschied beobachten. Besonders auffällig ist die Ableitung zur Probe RZP1 (durchgezogen), bei der sich nicht ein Minimum, sondern eher ein ausgedehnter Bereich, der aus der Überlagerung mehrerer Minima bestehen könnte. Die starke Fluktuation, die zu sehen ist, könnte ein Effekt der Glättung sein.

Die Ausheilkurven der Proben, die einen Verformungsgrad von $\varepsilon = 30$ aufweisen, sind in Abbildung 5.9 gezeigt. In Abbildung 5.10 sind die dazugehörigen Ableitun-

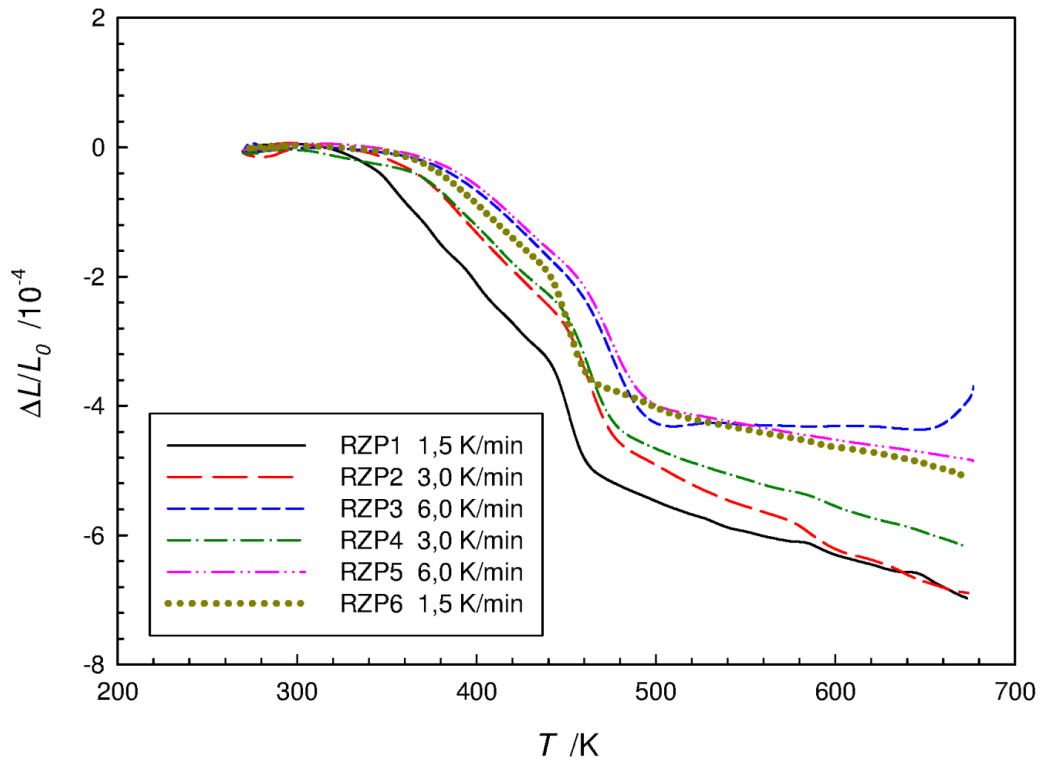


Abbildung 5.7: Dilatometrische **Differenzkurven** der Proben in **axialer** Orientierung mit einem Verformungsgrad von $\varepsilon = 20$ (RZP-Proben). Aufgetragen ist die irreversible, relative Längenänderung als Funktion der Temperatur bei den Heizraten von $1,5 \text{ K min}^{-1}$ (durchgezogen und gepunktet), $3,0 \text{ K min}^{-1}$ (langgestrichelt und strich-punktiert) und $6,0 \text{ K min}^{-1}$ (kurzgestrichelt und strich-doppelpunktiert).

gen zu finden. Auch bei den Proben mit $\varepsilon = 30$ weist die Messung mit einer Heizrate von $1,5 \text{ K min}^{-1}$ (kurzgestrichelt) eine vergleichsweise größere Längenänderung auf als die Messungen mit $3,0 \text{ K min}^{-1}$ (durchgezogen bzw. strich-doppelpunktiert) bzw. mit $6,0 \text{ K min}^{-1}$ (langgestrichelt bzw. strich-punktiert). Allerdings finden sich auch bei diesen Messungen Unterschiede: bei der Heizrate von $6,0 \text{ K min}^{-1}$ sieht man kaum einen Unterschied im Bereich der Stufe A, die Stufe B jedoch liefert stark verschieden Längenänderungen. Bei der Heizrate von $3,0 \text{ K min}^{-1}$ wiederum findet sich ein großer Unterschied im Bereich der Stufe C, wo die Probe RP2

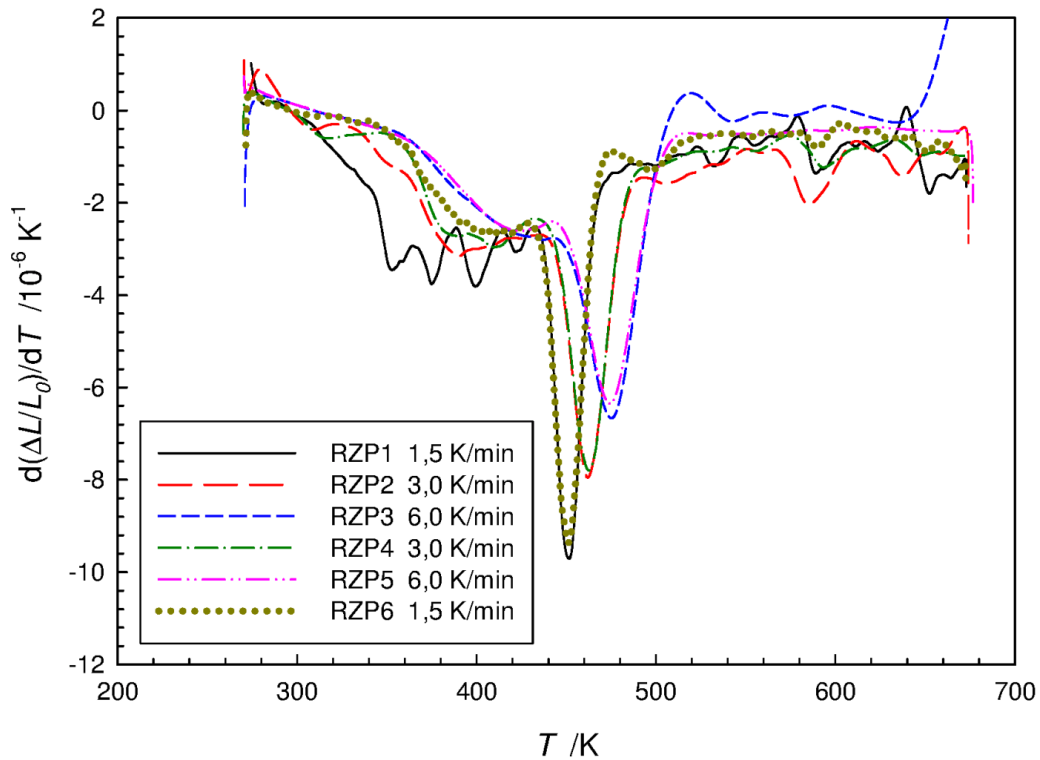


Abbildung 5.8: **Ableitungen** der Differenzkurven der Proben in **axialer** Orientierung mit Verformungsgrad $\varepsilon = 20$ (siehe Abbildung 5.7). Aufgetragen ist die Ableitung der relativen Längenänderung nach der Temperatur als Funktion der Temperatur bei den Heizraten von $1,5 \text{ K min}^{-1}$ (durchgezogen und gepunktet), $3,0 \text{ K min}^{-1}$ (langgestrichelt und strich-punktiert) und $6,0 \text{ K min}^{-1}$ (kurzgestrichelt und strich-doppelpunktiert).

(durchgezogen) bei ca. 600 K scheinbar eine zusätzliche starke Längenänderung aufweist. Die Probe RP2 ist die einzige, welche dieses Verhalten zeigt.

Die Minima der Stufe B zeigen in den Ableitungen die zu erwartende Verschiebung, in der Stufe A sind teilweise keine eindeutigen Extremwerte (Probe RP5, strich-punktiert) oder gleich mehrere (Probe RP4, kurzgestrichelt) vorhanden. Eine Verschiebung mit der Heizrate ist nicht zu erkennen. Bei der Probe RP2 (durchgezogen) ist die zusätzliche Längenänderung in Stufe C gut am Minimum ersichtlich. Tabelle 5.1 enthält die relevanten Ergebnisse aller axialen Messungen.

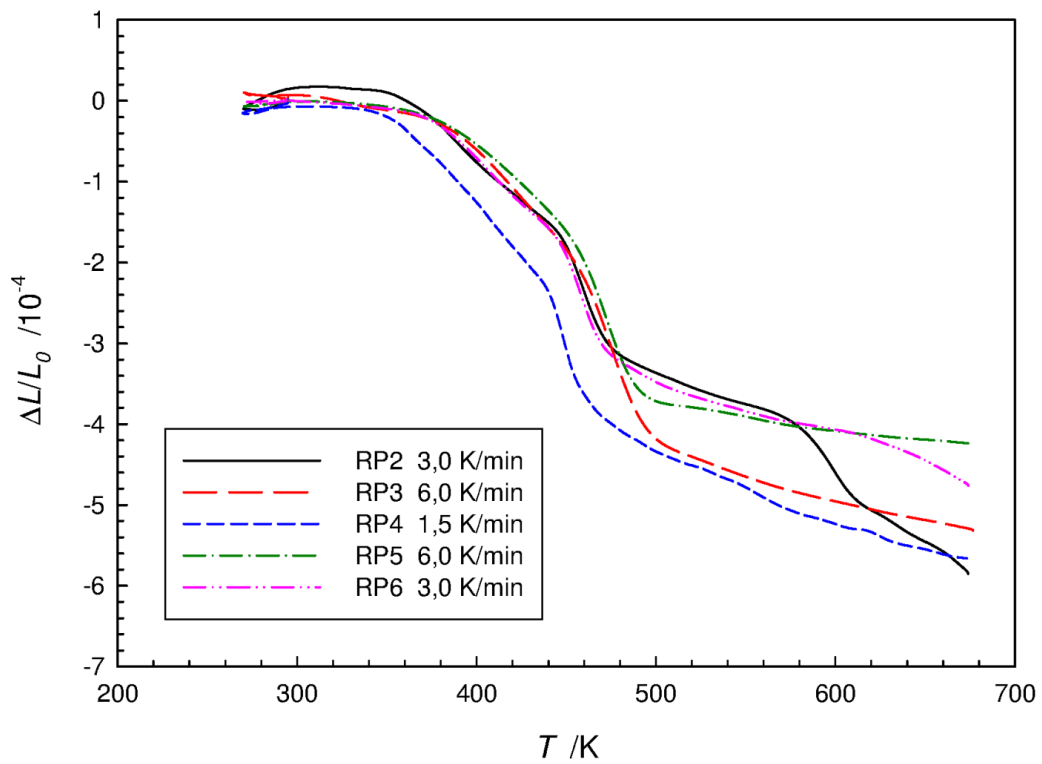


Abbildung 5.9: Dilatometrische **Differenzkurven** der Proben in **axialer** Orientierung mit einem Verformungsgrad von $\varepsilon = 30$ (RP-Proben). Aufgetragen ist die irreversible, relative Längenänderung als Funktion der Temperatur bei den Heizraten von $1,5 \text{ K min}^{-1}$ (kurzgestrichelt), $3,0 \text{ K min}^{-1}$ (durchgezogen und strich-doppelpunktiert) und $6,0 \text{ K min}^{-1}$ (langgestrichelt und strich-punktiert).

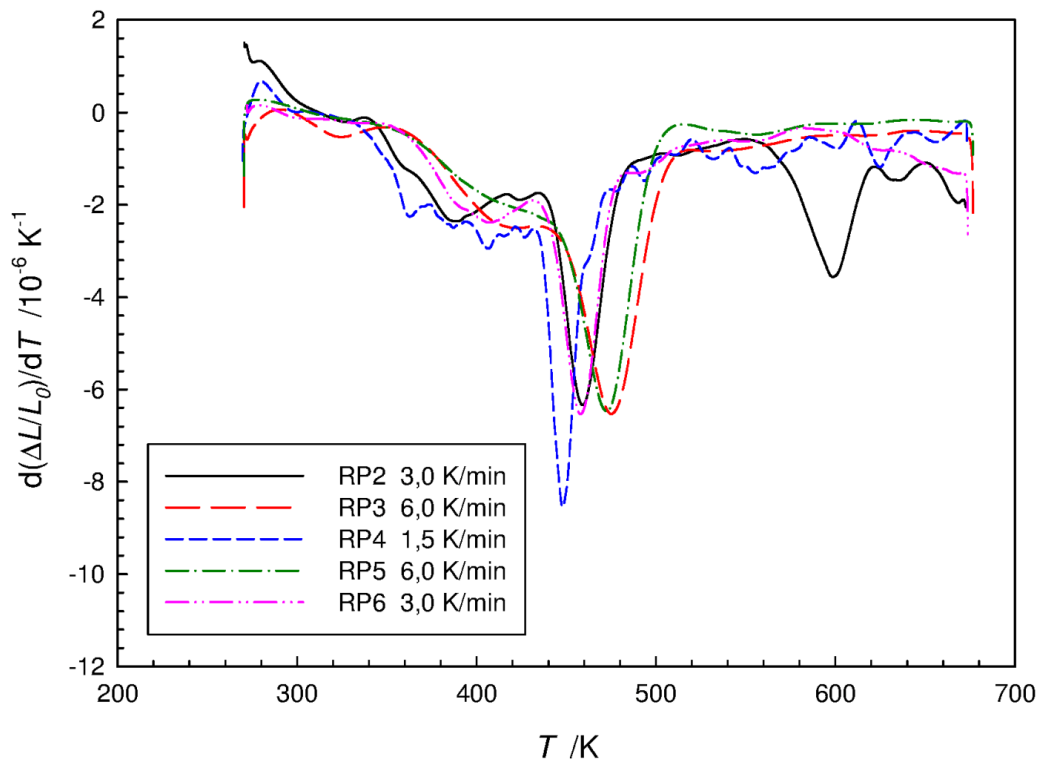


Abbildung 5.10: **Ableitungen** der Differenzkurven der Proben in **axialer** Orientierung mit Verformungsgrad $\epsilon = 30$ (siehe Abbildung 5.9). Aufgetragen ist die Ableitung der relativen Längenänderung nach der Temperatur als Funktion der Temperatur bei den Heizraten von $1,5 \text{ K min}^{-1}$ (kurzgestrichelt), $3,0 \text{ K min}^{-1}$ (durchgezogen und strich-doppelpunktiert) und $6,0 \text{ K min}^{-1}$ (langgestrichelt und strich-punktiert).

Tabelle 5.1: Übersicht der Probenparameter und Messergebnisse der Proben in axialer Orientierung. Die Indizes A, B, C beziehen sich auf die Aushelstufen (siehe Abbildung 5.4). L_0 ist die ursprüngliche Probenlänge, ε der Verformungsgrad, Φ die Heizrate und T_M sind die Temperaturen mit maximaler Umwandlungsrate.

Probe	L_0 /mm	ε	Alter/d	Φ /K min ⁻¹	$\Delta L/L_0$ / 1×10^{-4}	$\Delta L/L_0$ (A) / 1×10^{-4}	$\Delta L/L_0$ (B) / 1×10^{-4}	$\Delta L/L_0$ (C) / 1×10^{-4}	T_A /K	T_B /K
RZP1	7,02	20	16	1,5	-6,9	-3,0	-2,2	-1,7	373,0	449,7
ZP3	7,08	12	34	1,5	-4,8	-1,7	-2,0	-1,2	387,6	448,6
RP4	6,85	30	35	1,5	-5,5	-2,0	-2,1	-1,5	394,1	446,6
RZP6	6,99	20	92	1,5	-5,1	-1,6	2,1	-1,4	409,4	449,2
RZP2	7,05	20	21	3,0	-6,8	-2,2	-2,5	-2,1	393,8	459,3
RP2	6,99	30	23	3,0	-5,8	-1,3	-1,8	-2,6	388,9	456,4
ZP2	7,05	12	31	3,0	-4,2	-1,5	-1,9	-0,8	405,2	458,7
RZP4	6,98	20	36	3,0	-6,1	-2,0	-2,5	-1,5	399,2	459,4
ZP5	7,02	12	84	3,0	-4,8	-1,5	-2,3	-1,0	411,0	458,9
RP6	6,95	30	93	3,0	-4,8	-1,4	-1,9	-1,5	405,0	454,8
ZP1	6,92	12	20	6,0	-7,2	-2,2	-3,6	-1,4	417,4	469,4
RP3	6,88	30	29	6,0	-5,4	-1,5	-3,0	-1,0	417,0	468,8
RZP3	6,93	20	30	6,0	-4,3	-1,7	-2,5	-0,1	441,2	468,8
ZP4	7,08	12	71	6,0	-5,1	-1,6	-2,4	-1,2	421,6	468,8
RZP5	6,96	20	72	6,0	-4,8	-1,6	-2,5	-0,7	421,0	468,0
RP5	6,86	30	73	6,0	-4,2	-1,1	-2,6	-0,5	434,7	466,3

5.3 Messungen der Proben mit tangentialer Orientierung

Von den insgesamt sechs tangentialen Proben wurden jeweils eine mit einer Heizrate von $1,5 \text{ K min}^{-1}$ und eine mit einer Heizrate von $3,0 \text{ K min}^{-1}$ gemessen, die restlichen vier Proben wurden mit einer Heizrate von $6,0 \text{ K min}^{-1}$ gemessen.

Abbildung 5.11 enthält den Vergleich der Ausheilkurven von vier tangentialen Proben mit einem Verformungsgrad von $\varepsilon = 30$. Die jeweiligen Ableitungen dieser Ausheilkurven zeigt Abbildung 5.12. Alle Ausheilkurven der tangentialen Proben zeigen innerhalb der Stufe A ein Ausheilverhalten, das sich sehr stark vom Verhalten der axialen Proben unterscheidet. Fast alle tangentialen Proben weisen am Ende der Stufe A eine Längenzunahme auf.

Die Kurvenform ist sehr stark von der Heizrate abhängig, bei einer Heizrate von $1,5 \text{ K min}^{-1}$ (durchgezogen) gibt es zunächst keine Längenänderung, im Bereich von ca. 375 K setzt dann die Längenzunahme ein, welche in die übliche Längenabnahme während der Rekristallisation übergeht. Bei $3,0 \text{ K min}^{-1}$ (langgestrichelt) gibt es bis knapp unter 400 K eine Längenabnahme, welche von einem Bereich ohne nennenswerte Längenabnahme bzw. Längenzunahme übergeht und von der Stufe B abgeschlossen wird.

Die Differenzkurven bei einer Heizrate von $6,0 \text{ K min}^{-1}$ (kurzgestrichelt bzw. strichpunktiert) verhalten sich zunächst identisch wie jene bei $3,0 \text{ K min}^{-1}$. Ab einer Temperatur von ca. 375 K kann jedoch eine massive Längenzunahme der Probe beobachtet werden, an die sich, wie erwartet, die Rekristallisation anschließt. Es fällt auch auf, dass die Längenänderung der beiden Kurven während der Rekristallisation sich stark unterscheidet.

Die Ableitungen der Ausheilkurven spiegeln die genannten Unterschiede wider: bei einer Heizrate von $6,0 \text{ K min}^{-1}$ (kurzgestrichelt bzw. strichpunktiert) sieht man zunächst ein Minimum, gefolgt von einem Maximum des Längenwachstums und

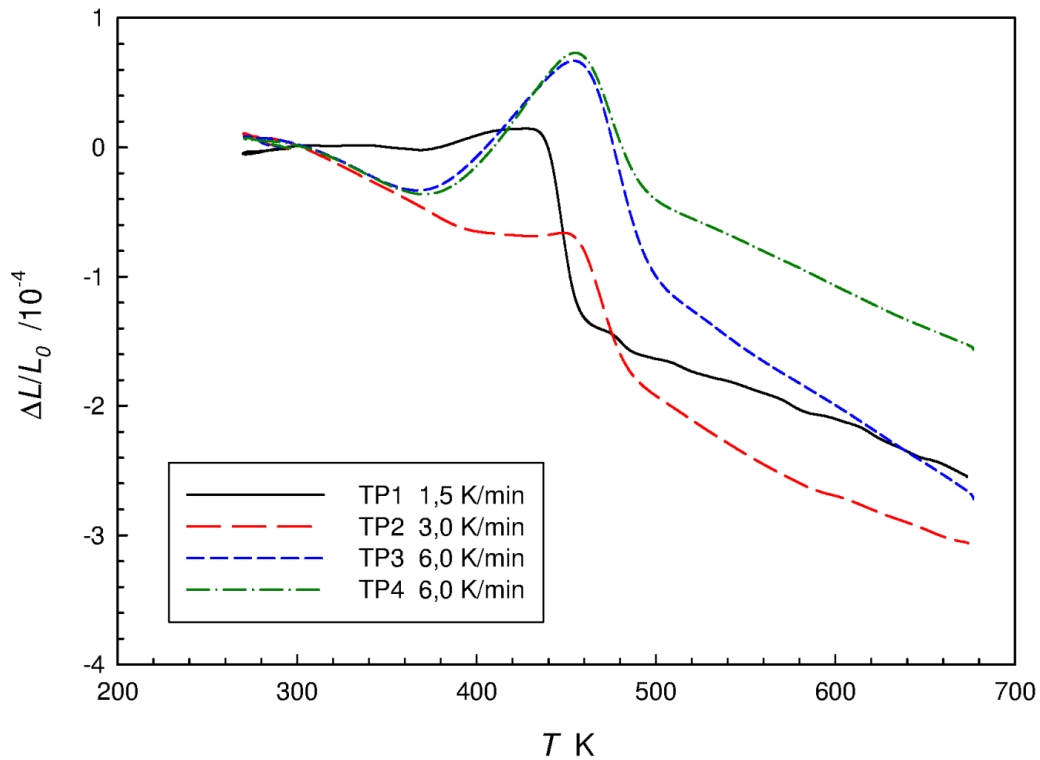


Abbildung 5.11: Dilatometrische **Differenzkurven** der Proben in **tangentialer** Orientierung mit einem Verformungsgrad von $\varepsilon = 30$ (TP-Proben). Aufgetragen ist die irreversible, relative Längenänderung als Funktion der Temperatur bei den Heizraten von $1,5 \text{ K min}^{-1}$ (durchgezogen), $3,0 \text{ K min}^{-1}$ (langgestrichelt) und $6,0 \text{ K min}^{-1}$ (kurzgestrichelt und strich-punktiert).

dem Minimum der Rekristallisation. In der Stufe C sind keine weiteren Vorgänge zu erkennen. Bei einer Heizrate von $3,0 \text{ K min}^{-1}$ (langgestrichelt) fehlen in der Stufe A eindeutige Minima und Maxima, stattdessen wird ein Absinken der Ableitung bis knapp unter 400 K beobachtet, ein kurzer Anstieg auf ein höheres Niveau und dann das Minimum der Stufe B.

Bei der Heizrate $1,5 \text{ K min}^{-1}$ (durchgezogen) passiert zunächst wenig, ein Maximum knapp unter 400 K ist zu erahnen, das Minimum der Rekristallisation ist wiederum eindeutig zu erkennen. Zwischen den Heizraten von $1,5 \text{ K min}^{-1}$ bzw.

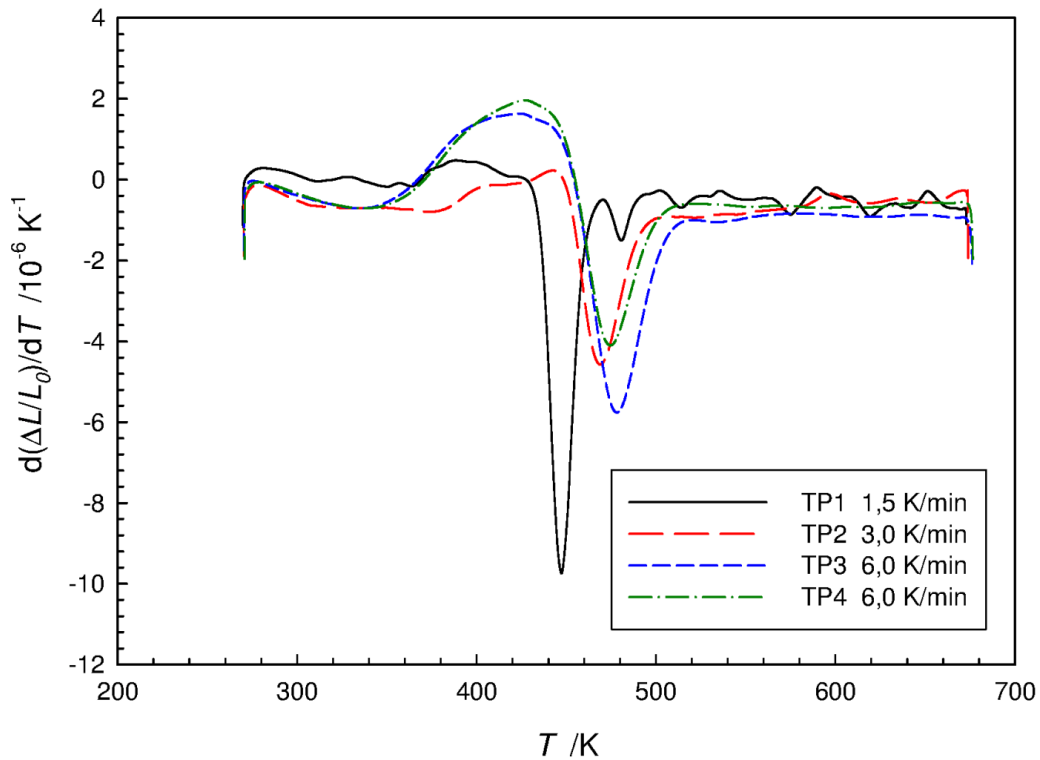


Abbildung 5.12: **Ableitungen** der Differenzkurven der Proben in **tangentialer** Orientierung mit Verformungsgrad $\varepsilon = 30$ (siehe Abbildung 5.11). Aufgetragen ist die Ableitung der relativen Längenänderung nach der Temperatur als Funktion der Temperatur bei den Heizraten von $1,5 \text{ K min}^{-1}$ (durchgezogen), $3,0 \text{ K min}^{-1}$ (langgestrichelt) und $6,0 \text{ K min}^{-1}$ (kurzgestrichelt und strich-punktiert).

$6,0 \text{ K min}^{-1}$ sieht man auch bei tangentialen Proben die Verschiebung zu höheren Temperaturen mit der Heizrate, die Messung mit der Heizrate von $3,0 \text{ K min}^{-1}$ liegt jedoch im Bereich der Messungen mit $6,0 \text{ K min}^{-1}$.

In Abbildung 5.13 sind zwei Ausheilkurven von tangentialen Proben mit einem Verformungsgrad von $\varepsilon = 25$ dargestellt (kurzgestrichelt bzw. strich-punktiert), beide Kurven wurden mit derselben Heizrate von $6,0 \text{ K min}^{-1}$ aufgenommen. Zur Erinnerung: die Oberfläche von Probe TP6 (strich-punktiert) wurde, um mögliche Eigenspannungen zu reduzieren, teilweise abgeätzt. Zum Vergleich enthält die

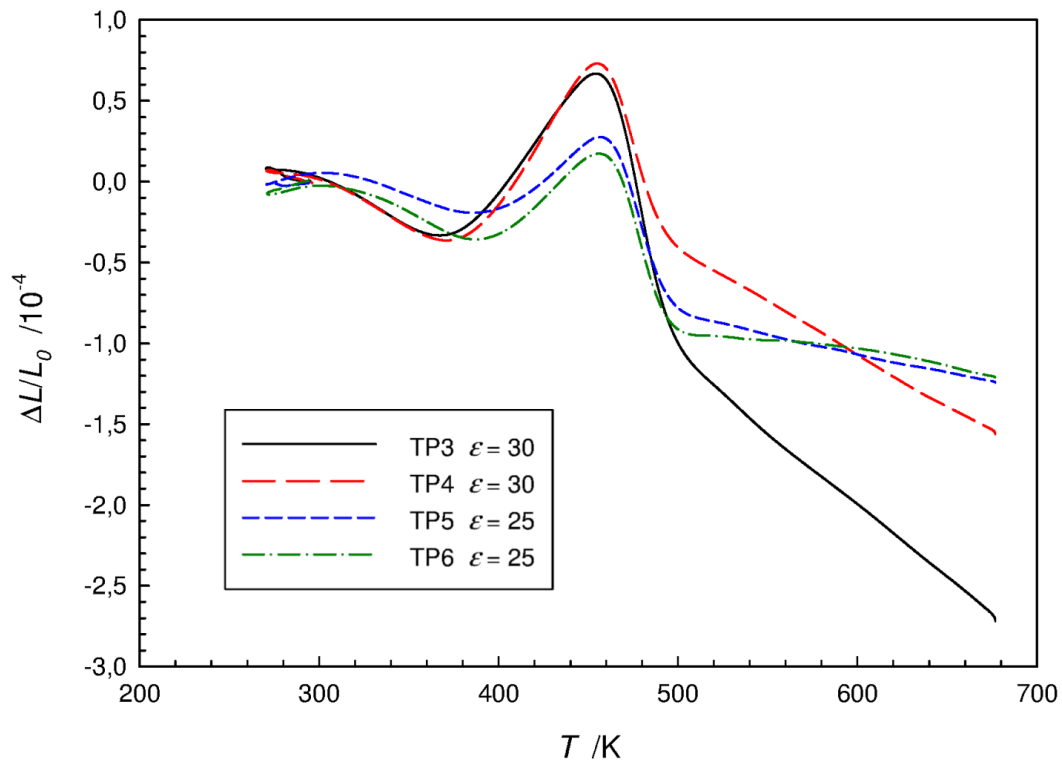


Abbildung 5.13: Dilatometrische **Differenzkurven** der Proben in **tangentia-**ler Orientierung mit einer Heizrate von $\Phi = 6,0 \text{ K min}^{-1}$ (TP-Proben). Aufgetragen ist die irreversible, relative Längenänderung als Funktion der Temperatur bei Verformungsgraden von $\epsilon = 30$ (durchgezogen und langgestrichelt) und $\epsilon = 25$ (kurzgestrichelt und strich-punktiert). Die Probe TP6 (strich-punktiert) wurde vor der Messung angeätzt.

Abbildung auch die Ausheilkurven der tangentialen Proben mit Verformungsgrad $\epsilon = 30$, welche ebenfalls bei dieser Heizrate aufgenommen wurden (durchgezogen bzw. langgestrichelt). Die entsprechenden Ableitungen sind in [Abbildung 5.14](#) zu finden.

Die allgemeine Form der Kurven ist hier identisch, allerdings ist die Längenzunahme der Proben mit $\epsilon = 25$ geringer als die der Proben mit $\epsilon = 30$. In der Stufe A kann man erkennen, dass bei den Proben mit einem Verformungsgrad von $\epsilon = 25$ die Längenabnahme eher spät einsetzt, während Proben mit $\epsilon = 30$ bereits

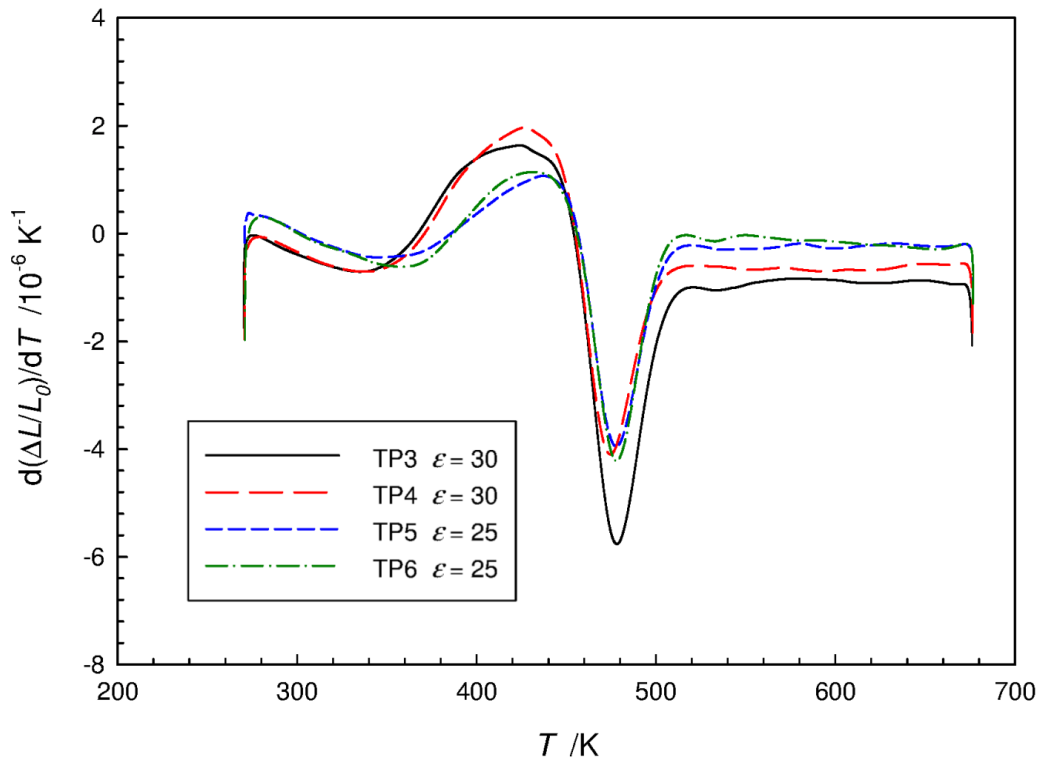


Abbildung 5.14: **Ableitungen** der Differenzkurven der Proben in **tangentia-**ler Orientierung mit einer Heizrate von $\Phi = 6,0 \text{ K min}^{-1}$ (siehe Abbildung 5.11). Aufgetragen ist die Ableitung der relativen Längenänderung nach der Temperatur als Funktion der Temperatur bei Verformungsgraden von $\varepsilon = 30$ (durchgezogen und langgestrichelt) und $\varepsilon = 25$ (kurzgestrichelt und strich-punktiert).

mit Beginn des Aufheizens schon auszuheilen beginnen. Auch in der Stufe C kann eine geringere Längenabnahme bei den schwächer verformten Proben beobachtet werden. Die Ableitungen der Kurven bestätigen dies.

5.4 Messungen zur Bestimmung der reversiblen thermischen Ausdehnungskoeffizienten an nanokristallinem Nickel

Vor der eigentlichen HPT-Verformung der Probenscheibe wurden Messungen durchgeführt, mit denen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Korngrenzen von Nickel bestimmt bzw. abgeschätzt werden sollten. Möglich wurde dies dank zweier Proben, die von Dr. Bernd Oberdorfer bereitgestellt wurden. Die Proben wurden von DI Eva-Maria Steyskal mittels HPT bei Raumtemperatur hergestellt und danach mit der Low-Speed-Saw geschnitten [11]. Es handelte sich einerseits um die komplett rekristallisierte Referenzprobe, andererseits um eine Probe im Ausgangszustand.

Zunächst wurde die unbehandelte Probe mit einer Heizrate von $3,0 \text{ K min}^{-1}$ bis 448 K aufgeheizt, dadurch sollten Leerstellen und Versetzungen ausheilen, ohne dass Rekristallisation einsetzt. Der Wert von 448 K wurde aus der Masterarbeit von DI Steyskal [11] übernommen. Danach wurden vier unterschiedliche Messungen mit Referenz- und nanokristalliner Probe im Temperaturbereich zwischen 223 K und 438 K durchgeführt. Dabei wurden eine Aufheiz- und drei Abkühlkurven aufgenommen. Bei Aufheizkurven wurde jeweils eine Heizrate von $3,0 \text{ K min}^{-1}$ verwendet, bei Abkühlkurven wurde keine aktive Kühlung verwendet.

Nach der HPT-Verformung unter Stickstoffkühlung wurden diese Messungen mit der neuen Referenzprobe und der Probe RP1 wiederholt. Die Probe RP1 wurde ebenfalls mit $3,0 \text{ K min}^{-1}$ bis 448 K aufgeheizt, um sicherzugehen, dass die Probe möglichst Leerstellen- und Versetzungsfrei sei, wurde die Probe noch einmal auf 443 K aufgeheizt. Danach wurden die vier eigentlichen Messungen zur Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten im Temperaturbereich zwischen 223 K und 438 K durchgeführt, es handelte sich in diesem Fall jeweils um Aufheizkurven. Um systematische Fehler auszuschließen, wurde jeweils eine der vier Messungen mit ver-

tauschter Probe bzw. Referenzprobe durchgeführt. Aus den acht aufgenommenen Kurven wurden die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der (grobkristallinen) Referenz- und der nanokristallinen Probe berechnet und gemittelt.

Nach Abschluss der Messungen zur Kinetik der Defekte, wurden weitere Messungen bezüglich des Ausdehnungskoeffizienten durchgeführt. Verwendet wurden dafür zwei Kleinproben, wie sie zur Mikrostrukturbestimmung benötigt wurden. Eine der beiden Proben wurde im Herstellungszustand verwendet, die andere wurde vor den Messungen bei einer Heizrate von $3,0 \text{ K min}^{-1}$ auf 435 K aufgeheizt. Die geglühte Probe sollte demnach, bei identischer Mikrostruktur, eine niedrigere Leerstellen- und Versetzungsdichte aufweisen als die ungeglühte. Mit diesen Messungen sollte festgestellt werden, ob die Defektkonzentration eine Auswirkung auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten hat.

Um zu verhindern, dass die Defekte in der unbehandelten Probe während des Messens ausheilen, wurden die Messungen unterhalb der Raumtemperatur, in einem Temperaturbereich zwischen 223 K und 300 K durchgeführt. Es wurden insgesamt acht Aufheizkurven (es wurde nicht aktiv geheizt) aufgenommen, von denen bei der Hälfte wieder jeweils die Probe und Referenzprobe vertauscht wurden. Aus den Kurven wurden erneut die thermischen Ausdehnungskoeffizienten bestimmt und gemittelt.

6 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse im Einzelnen diskutiert werden. Zuerst werden die Ergebnisse zur Mikrostruktur, Defektkinetik, zum absoluten Defektvolumen, Korngrenzüberschussvolumen und zur Anisotropie angegeben. Des Weiteren wird der etwaige Einfluss der Defekte auf den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten diskutiert. Zum Schluss werden Vorschläge für die möglichen Ursachen der, zum Teil noch offenen Fragen gegeben, die zu weiterer Forschung auf diesem Gebiet motivieren.

6.1 Mikrostruktur

Die Abbildung 6.1 zeigt SEM-Aufnahmen der Mikrostruktur von Proben zu verschiedenen Zeitpunkten während der Messungen, d. h. nach Aufheizen mit einer Heizrate von $3,0 \text{ K min}^{-1}$ auf die jeweiligen Temperaturen.

Wird Nickel bei 300 K (Raumtemperatur) mittels HPT verformt (siehe Abbildung 6.2), erhält man, in tangentialer Richtung elongierte Körner. Die Dimensionen der Körner betragen 295 nm in tangentialer und 150 nm in axialer bzw. radialer Richtung [27]. Nach Verformung bei einer Temperatur von 77 K (Siedepunkt von flüssigem Stickstoff) ergeben sich annähernd runde Körner mit einer durchschnittlichen Korngröße von 254 nm. Es kann nur eine schwache Elongation mit Werten von ca. 277 nm in tangentialer und ca. 230 nm in axialer bzw. radialer Richtung

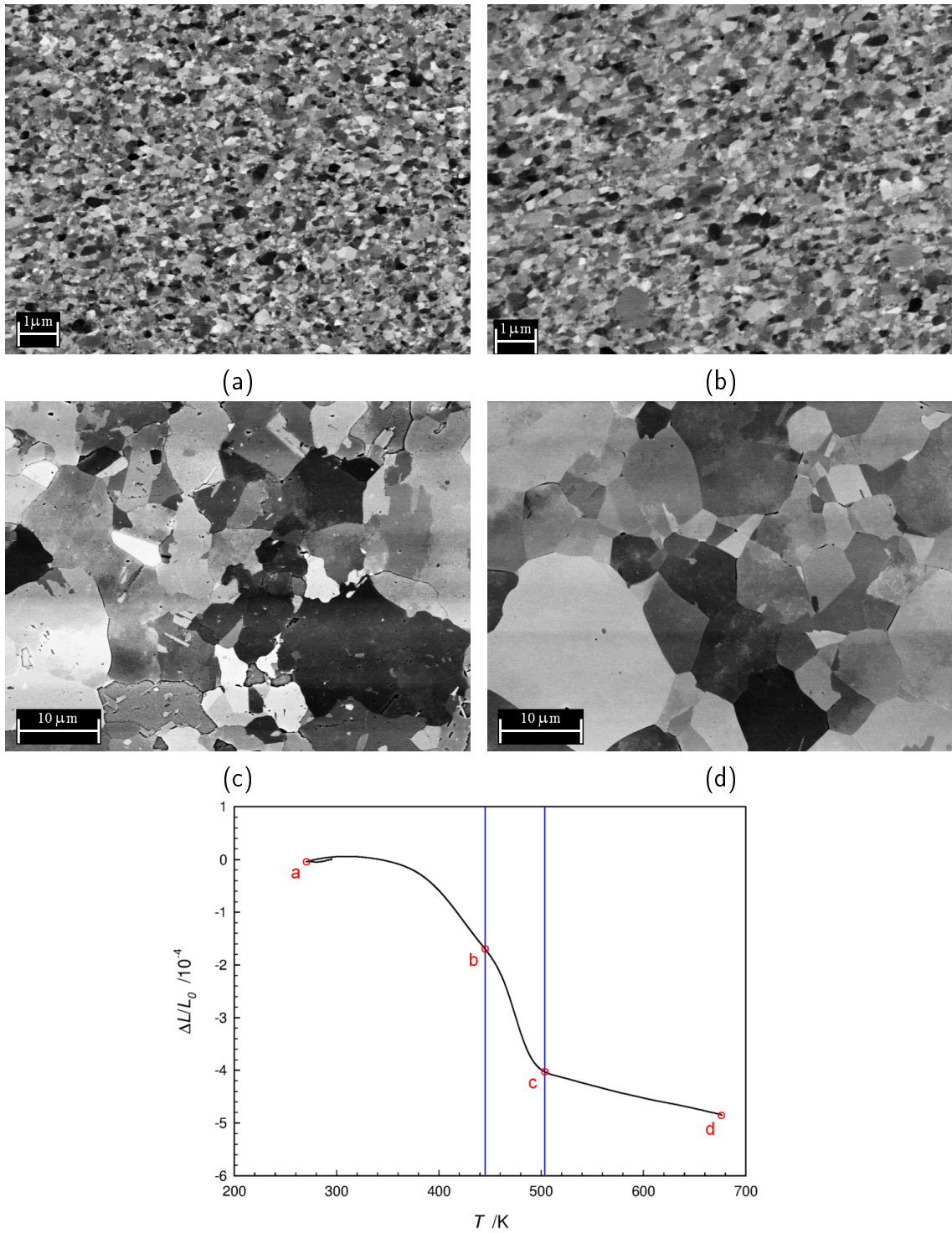


Abbildung 6.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von vier Kleinproben (a-d), die Proben wurden so geglüht, dass ihr jeweiliger Zustand den, im unteren Bild markierten Zeitpunkten, während der Messungen entspricht

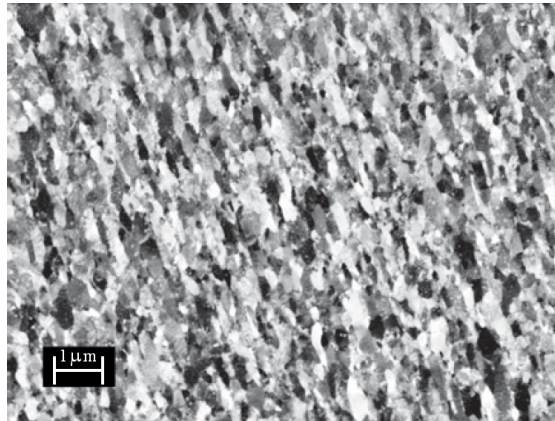


Abbildung 6.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur einer bei 300 K HPT-verformten Nickel-Probe, der Zustand der Probe und die Vergrößerung der Aufnahme sind identisch mit Abbildung 6.1a (nach [27]).

beobachtet werden. Dies entspricht einem Seitenverhältnis von 1,20 im Gegensatz zu einem Seitenverhältnis von 1,97 nach Verformung bei Raumtemperatur.

Werden die Proben bis zur Stufe A aufgeheizt, beobachtet man eine leichte Vergrößerung der Körner auf 304 nm, die Elongation verändert sich kaum. Ein ähnliches Verhalten tritt auch bei den bei 300 K verformten Proben auf. Nach der Rekristallisation (Stufe B) ergibt sich eine mittlere Korngröße von 4,5 µm, allerdings sind immer noch Reste der Mikrostruktur feinkörnig (Korngrößen unter 1,0 µm), erst nach dem Aufheizen bis auf 673 K ist die Rekristallisation vollständig abgeschlossen. Zu diesem Zeitpunkt wird eine mittlere Korngröße von 12,5 µm gemessen, dagegen weisen rekristallisierte Proben, welche bei Raumtemperatur verformt wurden, nach erfolgter Rekristallisation eine mittlere Korngröße von lediglich 3,4 µm auf.

Wie in Abbildung 6.3 ersichtlich wird, ist die Korngröße auch nach der vollständigen Rekristallisation noch uneinheitlich, einzelne Körner sind bis auf ca. 60 µm oder 80 µm Korngröße angewachsen, während andere noch unter 5,0 µm Korngröße aufweisen.

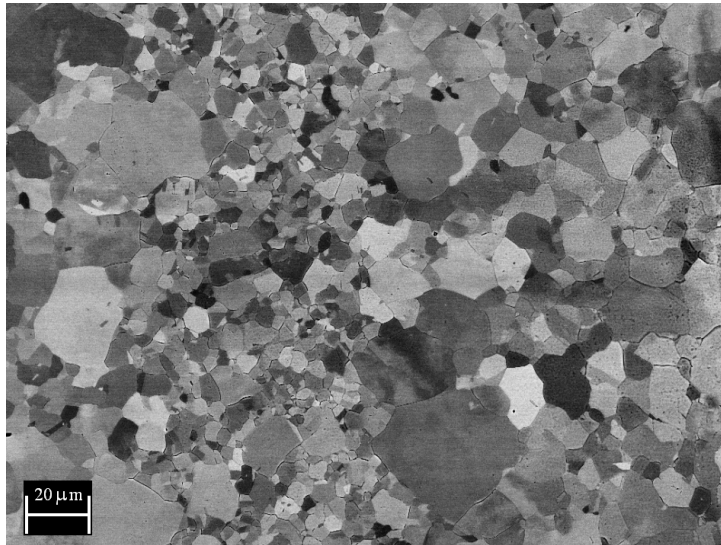


Abbildung 6.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur der rekristallisierten Probe, die Probe ist identisch mit Abbildung 6.1d, allerdings mit einer geringeren Vergrößerung.

Rathmayr und Pippan [29] fanden für Nickel nach HPT-Verformung bei 77 K Korngrößen im Bereich von 200 nm, wobei die Elongation, also die Anisotropie, der Körner in ihren Messungen mit abnehmender Temperatur zunahm.

6.2 Analyse der Defektkinetik

Die Temperatur der maximalen Umwandlungsgeschwindigkeit oder Umwandlungstemperatur verschiebt sich mit steigender Heizrate hin zu höheren Werten. Die gemessenen Werte (siehe Tabelle 5.1) für die Rekristallisation (Stufe B) zeigen dieses Verhalten. Bei einer Heizrate von $1,5 \text{ K min}^{-1}$ wird eine gemittelte Rekristallisationstemperatur von 448,5 K, bei einer Heizrate von $3,0 \text{ K min}^{-1}$ wird ein mittlerer Wert von 456,6 K und bei der Heizrate $6,0 \text{ K min}^{-1}$ wird ein mittlerer Wert von 466,7 K gemessen.

Diese Werte liegen jeweils deutlich niedriger als die Werte, die für, bei Raumtemperatur verformtes Nickel, gemessen wurden [11]. Nach HPT-Verformung bei Raumtemperatur erhält man mittlere Werte von 460,8 K bei $1,5 \text{ K min}^{-1}$ Heizrate, 472,1 K bei $3,0 \text{ K min}^{-1}$ Heizrate und 479,8 K bei $6,0 \text{ K min}^{-1}$ Heizrate.

Auch für die Stufe A kann eine mittlere Umwandlungstemperatur berechnet werden, allerdings ist die Abweichung innerhalb der Heizraten für die Stufe A größer als für die Stufe B. Man erhält für eine Heizrate von $1,5 \text{ K min}^{-1}$ eine mittlere Temperatur von 391,0 K, für die Heizrate von $3,0 \text{ K min}^{-1}$ einen mittleren Wert von 400,5 K und für $6,0 \text{ K min}^{-1}$ eine mittlere Temperatur von 425,5 K.

Für bei Raumtemperatur verformtes Nickel liefert für die Stufe A Werte von 394,4 K bei $1,5 \text{ K min}^{-1}$ Heizrate, 397,6 K bei der Heizrate von $3,0 \text{ K min}^{-1}$, respektive 414,4 K für die Heizrate von $6,0 \text{ K min}^{-1}$. Wie man sieht, liegt zwar die Temperatur bei der Heizrate $1,5 \text{ K min}^{-1}$ ebenfalls unter dem Wert für Raumtemperaturverformtes Nickel, bei den anderen Heizraten kehrt sich das aber um.

Um die Aktivierungsenergie des Rekristallisationsprozesses zu erhalten, wird die Kissinger-Analyse genutzt. Dazu werden die gemessenen Umwandlungstemperaturen, sowie die entsprechenden Heizraten benötigt; die daraus ermittelten Werte werden nach Gleichung (2.6) in einen sogenannten Kissinger-Plot eingetragen (siehe Abbildung 6.4). Die eingetragenen Werte sollten auf einer Geraden mit der Steigung $-\frac{Q}{R}$ liegen, im vorliegenden Fall erhält man eine Aktivierungsenergie von $Q = (1,14 \pm 0,06) \text{ eV}$. Nach Verformung bei Raumtemperatur wird eine Aktivierungsenergie von $Q = (1,20 \pm 0,05) \text{ eV}$ gemessen [11].

Mit dem Wert für die Aktivierungsenergie und der Gleichung (2.4) kann nun der Frequenzfaktor A berechnet werden, hier erhält man einen Wert von $A = (1,2 \pm 0,4) \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Für die bei Raumtemperatur verformten Proben erhält man einen Wert von $A = (2,4 \pm 0,7) \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, diese Werte können als übereinstimmend angenommen werden. Der Versuch einen Kissinger-Plot für die Stufe A

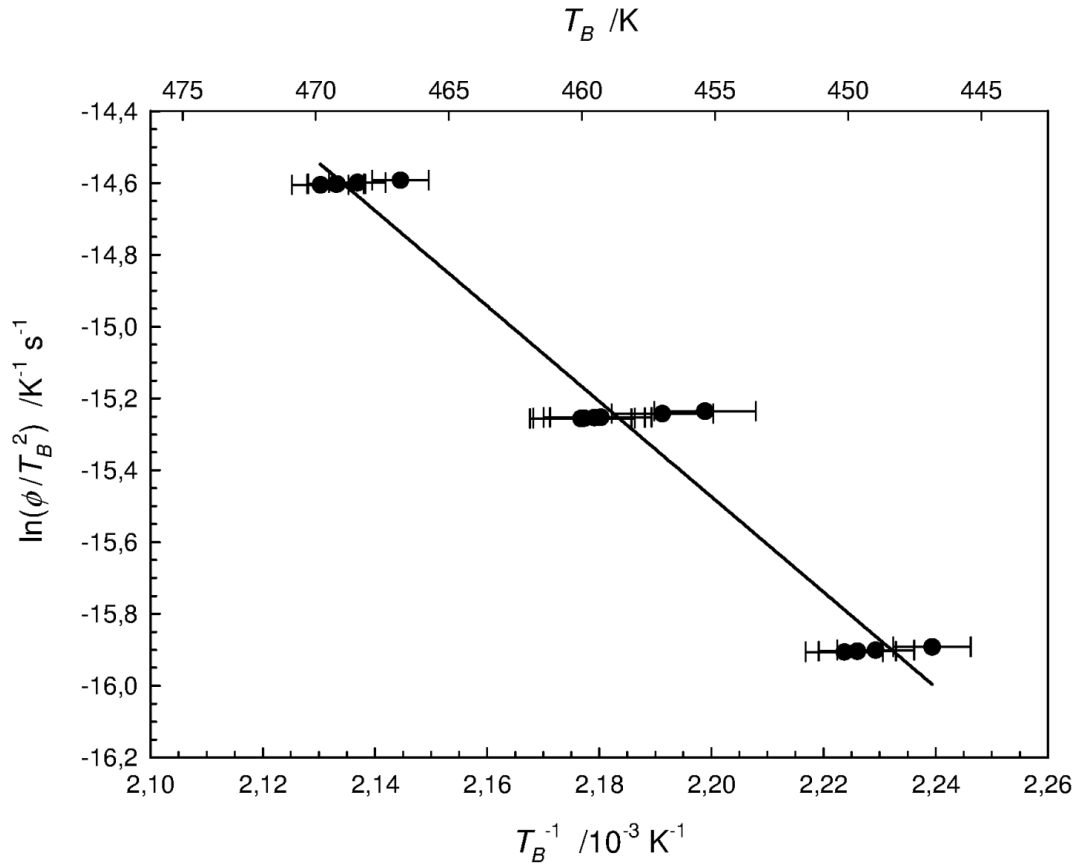


Abbildung 6.4: Kissinger-Analyse der Rekristallisationsstufe (Stufe B) von HPT-Nickel-Proben in axialer Orientierung.

aller Proben aufzustellen, liefert ein Ergebnis, wie in Abbildung 6.5. Einen Wert für die Aktivierungsenergie zu berechnen ist, aufgrund der großen Streuung bzw. Fehlergrenzen der gemessenen Werte, wenig sinnvoll.

Wenn allerdings nur die Proben mit einem Verformungsgrad von $\varepsilon = 12$ (ZP-Proben) für den Kissinger-Plot herangezogen werden, erhält man eine Aktivierungsenergie von $Q = 0,52 \text{ eV}$. Dieser Wert stimmt sehr genau mit dem Wert überein, welcher nach Verformung bei Raumtemperatur ermittelt werden kann, nämlich $Q = 0,56 \text{ eV}$ [11]. Für Leerstellen wäre allerdings eine Aktivierungsenergie von $Q = 1,04 \text{ eV}$ [34] anzunehmen. Das Ergebnis deutet an, dass in der Stufe A

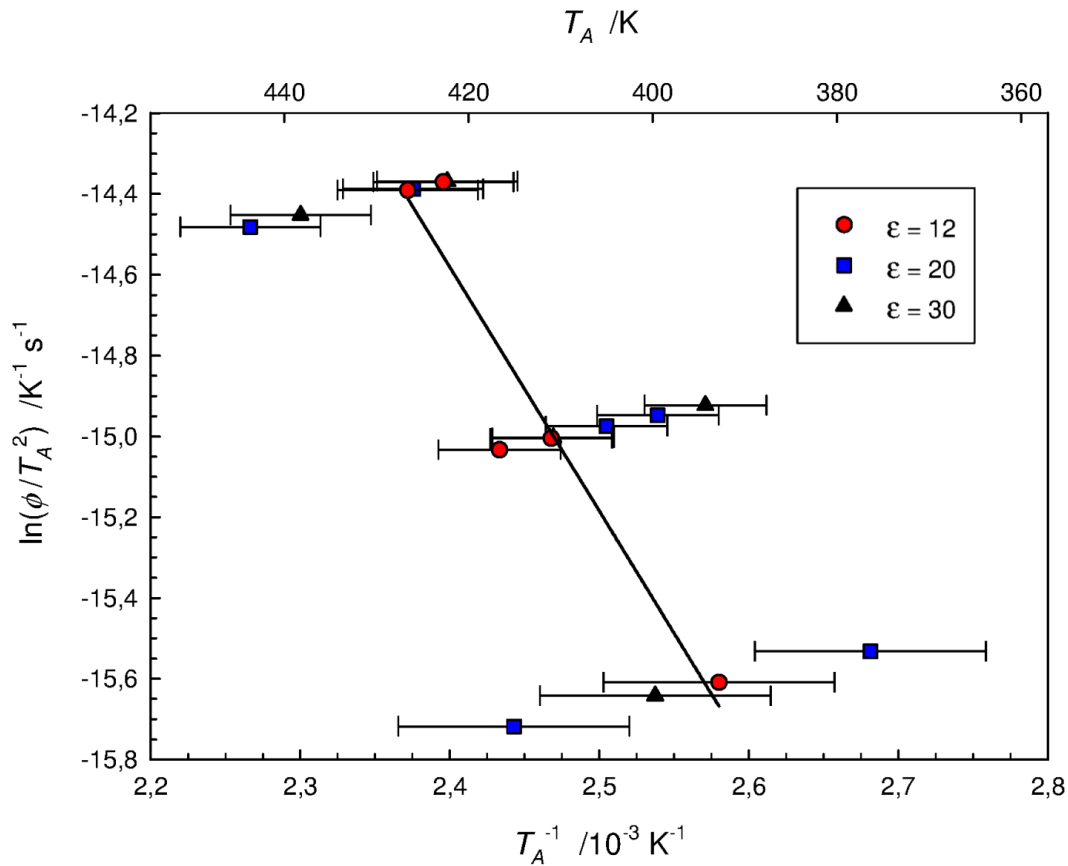


Abbildung 6.5: Kissinger-Analyse der ersten Ausheilstufe (Stufe A) von HPT-Nickel-Proben in axialer Orientierung mit unterschiedlichen Verformungsgraden ϵ . Für die Ermittlung der Steigung der Geraden wurden nur Proben mit einem Verformungsgrad von $\epsilon = 12$ (ZP-Proben, rote Punkte) verwendet.

ein oder mehrere komplexe Prozesse überlagern. Zum Vergleich sind die Kissinger-Plots für Stufe B und Stufe A in Abbildung 6.6 in einem Plot vereint.

6.3 Relative Längenänderungen

Die mittlere relative Längenänderung von, mit Stickstoff gekühlt, HPT-verformtem Nickel beträgt $\frac{\Delta L}{L_0} = -5,4 \times 10^{-4}$. Im Vergleich dazu beträgt die gesamte Längen-

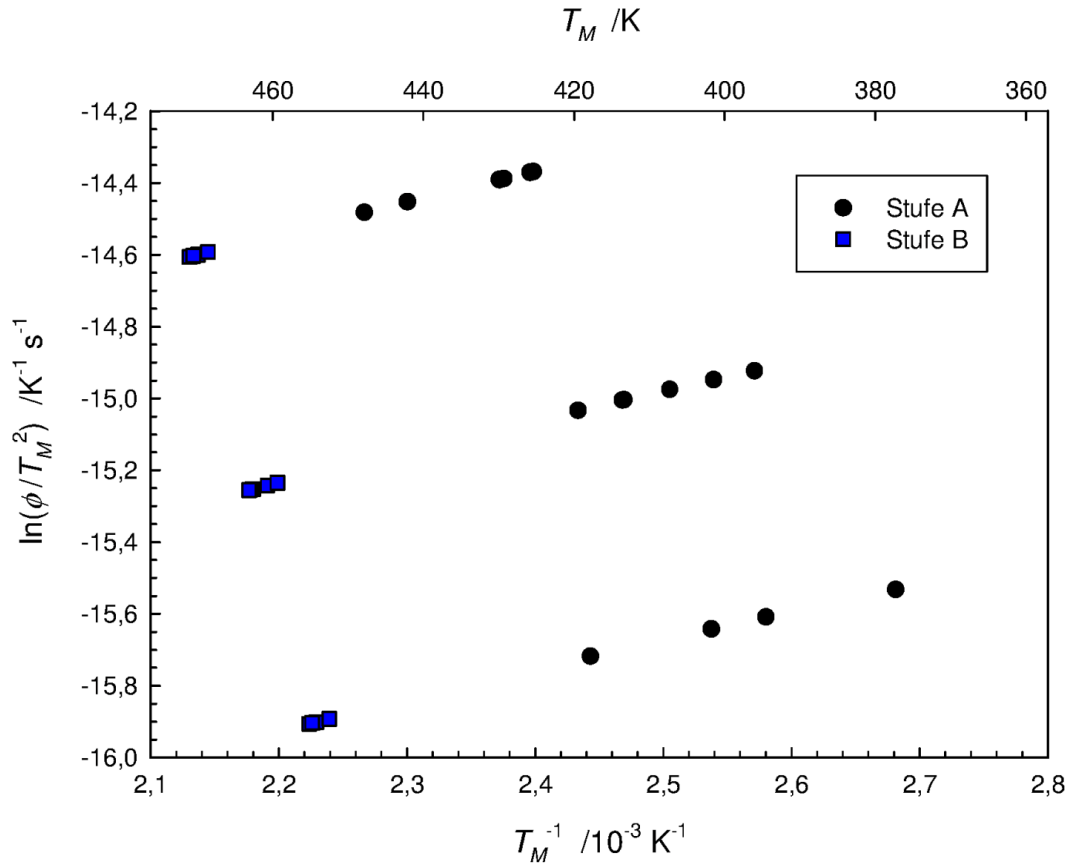


Abbildung 6.6: Vergleich der Kissinger-Analysen der ersten Ausheilstufe (Stufe A, schwarz, siehe Abbildung 6.5) und der zweiten Ausheilstufe (Stufe B, blau, siehe Abbildung 6.4) von Proben in axialer Orientierung.

änderung bei Raumtemperatur-verformtem Nickel $\frac{\Delta L}{L_0} = -4,1 \times 10^{-4}$. Diese Beobachtung setzt sich größtenteils auch bei den relativen Längenänderungen während der einzelnen Stufen fort.

In der Stufe A ist der mittlere Längenänderungsbetrag bei Stickstoffverformtem Nickel $\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_A = -1,7 \times 10^{-4}$ und bei Raumtemperatur-verformtem Nickel $\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_A = -1,6 \times 10^{-4}$. Die relative Längenänderung in der Stufe A ist somit annähernd identisch.

In der Stufe B erhält man eine Längenänderung von $\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_B = -2,4 \times 10^{-4}$ für bei 77 K verformtem bzw. eine Längenänderung von $\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_B = -1,8 \times 10^{-4}$ für bei 300 K verformtem Nickel. Während der Stufe C betragen die Längenänderungsbeträge $\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_C = -1,2 \times 10^{-4}$ nach Verformung unter flüssigem Stickstoff, sowie $\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_C = -0,7 \times 10^{-4}$ nach Verformung bei Raumtemperatur.

Eine Auftragung der Längenänderungen der Stufe A über dem Probenalter zeigt eine klare Tendenz (siehe Abbildung 6.7a): die Längenänderung sinkt mit zunehmendem Probenalter von ca. $\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_A = -2 \times 10^{-4}$ auf ca. $\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_A = -1,5 \times 10^{-4}$ ab.

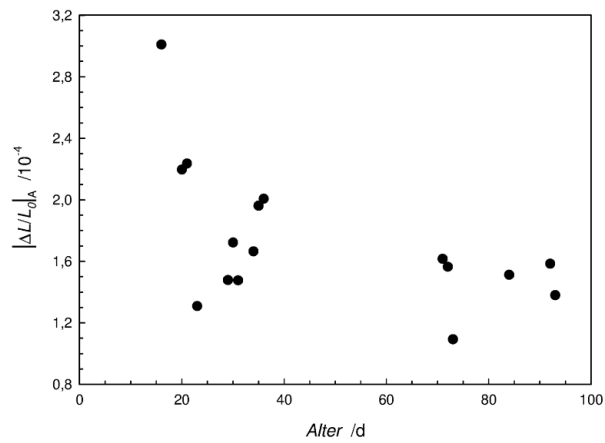
Auch in der Stufe B (Abbildung 6.7b) kann ein ähnliches Verhalten beobachtet werden, die Stufe C (Abbildung 6.7c) verhält sich nur andeutungsweise auf diese Art. Generell kann man feststellen, dass die Schwankungen in den Längenänderungen mit der Zeit abnehmen.

6.4 Korngrenzüberschussvolumen

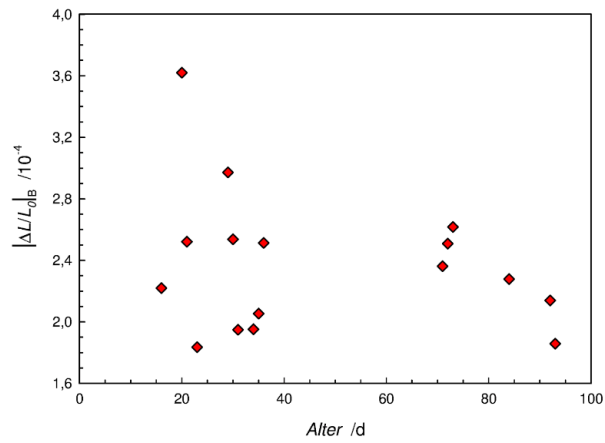
Aus den Längenänderungen, in Kombination mit den Mikrostrukturdaten, lässt sich, unter der Annahme, dass die Längenänderung in den Stufen B und C lediglich auf Kornwachstum beruht, das Korngrenzüberschussvolumen e_{GB} bestimmen. In diesem Fall ist davon auszugehen, dass der irreversible Längenverlust der Proben durch das Verschwinden von Korngrenzen bzw. dem damit verbundenen Überschussvolumen entsteht.

Nach Oberdorfer et al [35] kann man bei bekannten Korngrößen der defektfreien Proben vor und nach der Rekristallisation das Überschussvolumen berechnen nach:

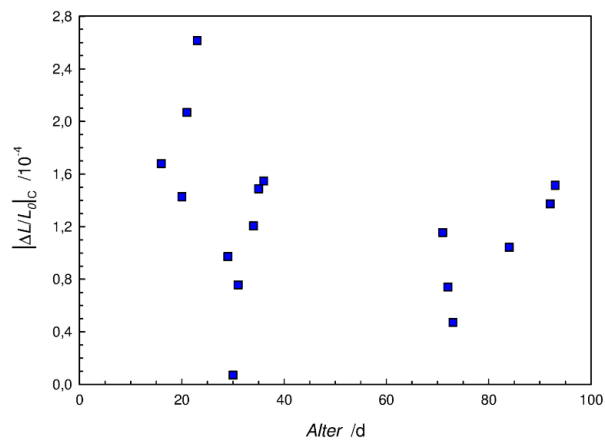
$$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{Rx} = 3 \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{Rx} = 3 e_{GB} \left(\frac{1}{d_i} - \frac{1}{d_f}\right) \quad (6.1)$$



(a) Stufe A



(b) Stufe B



(c) Stufe C

Abbildung 6.7: Auftragung der Beträge der relativen Längenänderungen (a) der Stufe A, (b) der Stufe B und (c) der Stufe C als Funktion des Alters der jeweiligen Probe zum Zeitpunkt der Messung.

dabei bezeichnet d_i die Korngröße vor und d_f diejenige nach der Rekristallisation, $\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{Rx}$ ist die relative Längenänderung während der Stufe B.

Für Nickel, welches bei Raumtemperatur HPT-verformt wurde, konnten, je nach den Werten, die für die Berechnung herangezogen werden, Korngrenzüberschussvolumina von ca. $e_{GB} = 30$ pm bis ca. $e_{GB} = 60$ pm ermittelt werden. Bei unter Stickstoff-Kühlung verformtem Nickel beobachtet man größere Längenänderungen in der Stufe B, bei gleichzeitig größeren Körnern, was gleichbedeutend ist mit weniger Korngrenzen. Aus diesen Daten werden nun Werte von ca. $e_{GB} = 70$ pm bis ca. $e_{GB} = 80$ pm berechnet.

Wenn die Stufe C mit einbezogen wird, erhält man für das Überschussvolumen Werte bis ca. $e_{GB} = 100$ pm. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass in den Stufen B und besonders C nicht nur Kornwachstum auftritt, sondern dass noch weitere Defekte wie z.B. Versetzungen oder stabile Leerstellencluster, die erst bei höheren Temperaturen ausheilen, dem Kornwachstum überlagert sind. Ein Ausheilen dieser Defekte wäre mit einem irreversiblen Längenverlust verbunden.

6.5 Anisotropes Ausheilverhalten

Von besonderem Interesse war die Frage nach der Anisotropie, die HPT-verformtes Nickel bzw. Eisen [27] beim Ausheilen zeigen. Eine mögliche, naheliegende Erklärung für das Längenwachstum während der Stufe A wären Eigenspannungen in der Probe, welche durch die Verformung oder durch die Probenvorbereitung eingebracht werden. Dies könnte eine Verbiegung der Probe bewirken. Das Verschwinden der Spannungen während des Aufheizens könnte eine Zunahme der Länge vortäuschen.

Dagegen spricht allerdings, dass XRD-Untersuchungen keinen Hinweis auf Spannungen lieferten [27]. Auch spricht dagegen, dass durch das Abätzen der Oberfläche keine erkennbare Änderung in der Form der Differenzkurven beobachtet wurde

(siehe Abbildung 5.13). Da die angeätzte Probe nach dem Ätzen nicht mehr weiter bearbeitet wurde, ist davon auszugehen, dass durch die Probenvorbereitung keine messbaren Spannungen eingebracht wurden. Sollten tatsächlich makroskopische Eigenspannungen, die durch die Verformung entstehen, in den Proben vorliegen, hat ein Materialabtrag an der Oberfläche keinen Einfluss darauf.

Eine alternative Erklärung für den Anisotropie-Effekt wäre ein anisotropes Ausheilen von Leerstellen. Durch die Elongation der Körner sollten Leerstellen in tangentialen Proben bevorzugt senkrecht zur Längsachse zu den Korngrenzen diffundieren und dort ausheilen, da der Diffusionspfad in dieser Richtung kürzer ist. Demnach müsste die Längenabnahme, die mit dem Ausheilen der Leerstellen verbunden ist, in diesen Proben in Stufe A geringer ausfallen bzw. gar nicht beobachtbar sein.

Mit jeder Leerstelle ist allerdings auch eine Gitterrelaxation verbunden (siehe Abbildung 2.3), in tangentialen Proben würde also eine Kombination aus Ausheilen der Leerstellen (was in dieser Richtung wenig beiträgt) und Aufhebung der Relaxation (was in allen Richtungen voll beiträgt) gemessen werden. So könnte eine Längenzunahme durch das Wiederbesetzen von Leerstellen erklärt werden.

Da bei, unter Stickstoffkühlung verformten, HPT-Proben die Formanisotropie (Elongation) geringer ist als bei normal verformten, müsste eigentlich ein geringerer Anisotropie-Effekt gemessen werden. Das ist allerdings nicht der Fall, tatsächlich wird sogar ein bis zu doppelt so großer Effekt beobachtet (siehe Abbildung 6.8).

Um einen so großen Effekt zu verursachen, wäre eine Gitterrelaxation von ca. 50 % nötig, was aber unwahrscheinlich ist. Da die Stärke des Anisotropie-Effektes, je nach Verformungsgrad (siehe Abbildung 5.13), unterschiedlich ist, müsste man weiterhin annehmen, dass entweder die Gitterrelaxation vom Verformungsgrad abhängt, oder die Leerstellenkonzentration zwischen den Proben drastisch schwankt (dies müsste man dann auch in axialen Proben erkennen).

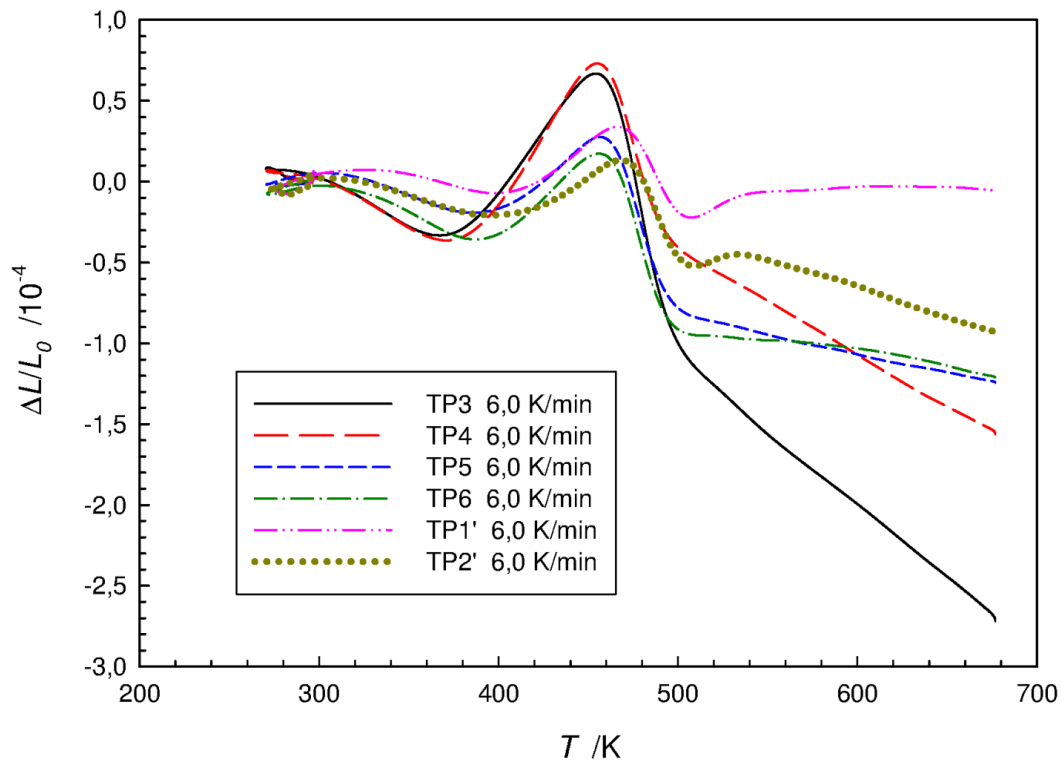


Abbildung 6.8: Dilatometrische Differenzkurven der Proben in tangentialer Orientierung mit einer Heizrate von $\Phi = 6,0 \text{ K min}^{-1}$ (TP-Proben). Aufgetragen ist die irreversible, relative Längenänderung als Funktion der Temperatur bei Verformungsgraden von $\varepsilon = 30$ (durchgezogen, langgestrichelt, strich-doppelpunktiert und gepunktet) und $\varepsilon = 25$ (kurzgestrichelt und strich-punktiert). Die Proben TP1' und TP2' (strich-doppelpunktiert und gepunktet) stammen aus der Arbeit von Steyskal [11] und wurden bei Raumtemperatur verformt.

Sollte nun tatsächlich eine anisotrope Leerstellendiffusion der Verursacher des Anisotropie-Effektes sein, dann kann die Form der Körner nicht der Hauptgrund für ebendiese anisotrope Diffusion sein. Es besteht immer noch die Möglichkeit, dass bei der Verformung eine Textur oder Vorzugsrichtung in die Mikrostruktur eingebracht wird, welche zu einer bevorzugten Leerstellendiffusion in axialer und radialer Richtung führt.

6.6 Reversibler thermischer Ausdehnungskoeffizient

Im Zuge der Arbeiten stellte sich die Frage, ob die Defekt- und Mikrostruktur einen Einfluss auf die reversible, lineare thermische Ausdehnung hat. Wäre dies der Fall, müssten infolgedessen die Ergebnisse dieser, sowie früherer Arbeiten entsprechend korrigiert werden.

Für die Proben im verformten Zustand („as-received“) ergibt sich ein Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{AR} = (13,20 \pm 0,30) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Nach dem Glühen bis ca. 440 K sollten die Proben wenig bis gar keine Defekte mehr aufweisen („recovered“), in diesem Zustand wird ein Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{RC} = (13,28 \pm 0,29) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ gemessen. Vollständig rekristallisierte Proben („recrystallized“) weisen einen Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha_{RX} = (13,39 \pm 0,33) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ auf und stimmen somit gut mit dem Literaturwert von $13,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [36] überein. Die angeführten Werte sind jeweils Mittelwerte aus 8 bzw. 16 Messungen (siehe Tabelle 6.1).

Wie zu sehen ist, liegen alle drei Werte, α_{AR} , α_{RC} und α_{RX} innerhalb der jeweiligen Standardabweichung der Messung, welche ca. 2% beträgt, es kann daher kein tatsächlicher Unterschied in den Ausdehnungskoeffizienten beobachtet werden. Auffällig ist allerdings, dass der Ausdehnungskoeffizient der nanokristallinen Probe in 7 von 8 Fällen niedriger ist als die der rekristallisierten Probe. Dieses Verhalten widerspricht jenen Messungen, wonach Korngrenzen einen höheren Ausdehnungskoeffizienten besitzen und demnach der Ausdehnungskoeffizient nanokristalliner Metalle höher sein müsste als der grobkristalliner [20, 21].

Wenn die erhaltenen Werte in Gleichung (2.9) eingesetzt werden, kann festgestellt werden, dass die Korngrenzen tatsächlich sogar einen negativen Ausdehnungskoeffizienten besitzen müssten, um eine derartige Abweichung zu erzeugen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Mikrostruktur keinen messbaren Einfluss auf die erhaltenen Ergebnisse hat.

Tabelle 6.1: Reversible, lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten von drei Nickelproben. Der Index AR („as-received“) bezeichnet eine nanostrukturierte, defektreiche Probe. Der Index RC („recovered“) bezeichnet eine nanostrukturierte, defektfreie Probe. Der Index RX („recrystallized“) bezeichnet eine grobkörnige, defektfreie Probe.

Messung	α_{AR} / $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	α_{RC} / $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	α_{RX} / $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
1		13,47	13,60
2		12,61	12,77
3		12,92	13,18
4		13,11	13,14
5		13,52	13,59
6		13,45	13,69
7		13,49	13,66
8		13,63	13,55
9	13,31	13,20	
10	13,11	13,76	
11	12,94	13,15	
12	13,16	13,08	
13	12,91	13,18	
14	12,92	13,09	
15	13,73	13,49	
16	13,54	13,35	

6.7 Offene Fragen, mögliche Erklärungen und Ausblick

Der Einfluss des Probenalters auf die relativen Längenänderungen in der Stufe A ist bei Proben, welche bei 77K verformt wurden, größer als bei Proben, welche bei 300 K verformt wurden (siehe Abbildung 6.7). Da in dieser Stufe Erholung auftritt, ist davon auszugehen, dass durch Tieftemperaturverformung dynamische Erholung behindert wird und damit eine höhere Leerstellenkonzentration nach der Verformung vorliegt.

Die Tatsache, dass in der Stufe C noch ein „beträchtliches“ Defektvolumen ausheilt, deutet darauf hin, dass dafür stabile Defekte verantwortlich sind, wie z. B. Versetzungsringe oder Leerstellencluster, die erst bei höheren Temperaturen ausheilen. Besagte Leerstellencluster könnten sich schon bei Raumtemperatur bzw. während der Stufe A bilden, in der sie nicht messbar wären, da sich die Leerstellen nur umordnen und daher das freie Volumen der Leerstellen erhalten bleiben würde.

Das Ausheilen oder Verschwinden solcher Leerstellencluster könnte zum Teil auch durch den Rekristallisationsprozess (der Stufe B) ausgelöst werden. Das würde erklären, warum in der Stufe B, unabhängig von der Orientierung, ein größerer Wert für die relative Längenänderung beobachtet wird als bei Proben, welche bei 300 K verformt wurden. Allein durch das Ausheilen von Korngrenzen lassen sich die Längenänderungen in dieser Stufe nicht erklären.

Der verstärkte Anisotropie-Effekt, der alleine wohl nicht nur aus einer Leerstellenrelaxation zu erklären ist, könnte auch durch ein anisotropes Ausheilen von Versetzungen hervorgerufen werden. Das könnte auch erklären, warum die Längenzunahme in der Stufe A erst bei einer Temperatur von ca. 360 K beginnt und warum bei niedrigeren Temperaturen bereits eine Längenabnahme, also das Ausheilen von freiem Volumen, beobachtet werden kann. Sollte der Anisotropie-Effekt tatsäch-

lich auf ein anisotropes Ausheilen von Leerstellen zurückzuführen sein, könnte der Grund dafür in einer möglichen Textur der Körner liegen.

Hinsichtlich der, bei dieser Verformung erhaltenen, Mikrostruktur sei noch auf die Verformungsrate der Verformung hingewiesen. Die Tieftemperaturverformung dieser Probe wurde mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 0,4 rpm durchgeführt, während die Verformung bei 300 K mit einer Geschwindigkeit von 0,07 rpm [11] durchgeführt wurde. Die Tieftemperaturverformung von Rathmayr und Pippan wurde immerhin bei einer Geschwindigkeit von 0,2 rpm durchgeführt [29]. Inwieweit die sechsfach bzw. doppelt so hohen Verformungsraten einen Einfluss auf die Mikrostruktur, die erzeugten Defekte und deren Konzentration haben, bleibt noch zu klären.

Zur Klärung der noch offenen Fragen müssten weitere HPT-Verformungen an Nickel unter unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt werden, z.B. HPT-Verformung bei 77 K mit niedrigerer Verformungsrate. Auch Variationen der Probenpräparation bezüglich der Lage der Dilatometerproben in der HPT-verformten Scheibe müssten durchgeführt werden, um nur einige mögliche zu nennen. Ein Verkippen der Probe durch, beim Aufheizen ausheilende, Eigenspannungen ließe sich durch Anwenden der Methode der Laserdilatometrie, die auch am Institut vorhanden ist, beobachten, da das Verkippen zum Verlust der Planparallelität der Probengrundflächen führen würde.

7 Zusammenfassung

In einer früheren Diplomarbeit an diesem Institut wurden die Defekte und deren Ausheilverhalten in hochreinem Nickel untersucht, das bei 300 K HPT-verformt wurde. In dieser Diplomarbeit wurden die Untersuchungen an Nickel mit gleicher Reinheit fortgesetzt, wobei diesmal die HPT-Verformung bei 77 K durchgeführt wurde. Ziel der Tieftemperaturverformung war es, eine Probe mit kleineren Körnern zu erzeugen, wodurch die Effekte, die bei einer „konventionell“ verformten Probe beobachtet werden können, noch verstärkt werden sollten. Es zeigte sich jedoch, dass die neue Probe nicht nur größere, sondern auch rundere Körner aufweist als die „konventionell“ verformte.

Das Ausheilen der Defekte während linearen Aufheizens bis 670 K kann in drei Bereiche unterteilt werden: in einer ersten Stufe, der Stufe A, wird mit einer relativen Längenänderung von $\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_A = -1,7 \times 10^{-4}$ ein um 6 % höherer Wert als für „konventionelle“ Proben gemessen. Das mit dieser Längenänderung verbundene freie Volumen konnte bereits durch das Ausheilen von Leerstellen und Versetzungen erklärt werden.

Die Stufe B wurde durch die elektronenmikroskopischen Aufnahmen als die Stufe der Rekristallisation identifiziert, für diese Stufe wäre eigentlich zu erwarten, dass die Proben ein geringeres freies Volumen enthalten, da weniger Korngrenzen vorhanden sind. Es wird allerdings mit $\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_B = -2,4 \times 10^{-4}$ eine um 33 % höhere Längenänderung gemessen, daher wird klar, dass diese Stufe auch noch das Ausheilen anderer Defekte beinhaltet.

In der Stufe C, nach der Rekristallisation, wird mit $\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_C = -1,2 \times 10^{-4}$ ein Wert der sogar um 71 % höher liegt gemessen. Wodurch genau das frei werdende Volumen in dieser letzten Ausheilstufe zustande kommt, ist noch unklar: es findet immer noch Kornwachstum statt, v. a. in nanokristallinen Restbereichen, es müssen aber auch noch andere, langsame Prozesse stattfinden. Zusammen ergibt alles eine relative Längenänderung von $\frac{\Delta L}{L_0} = -5,4 \times 10^{-4}$.

Die Kinetik der Rekristallisationsstufe (Stufe B) kann sehr gut mithilfe der Kissinger-Analyse beschrieben werden, man erhält so für die Rekristallisation eine Aktivierungsenergie von $Q = 1,14 \text{ eV}$, ein Wert, der so zu erwarten war. Die Rekristallisationstemperaturen, also die Temperaturen, bei denen die Rekristallisationsrate am höchsten ist, liegen unabhängig von der Heizrate unterhalb der Temperaturen der bei 300 K verformten HPT-Nickelproben.

Weiterhin wurde im Bereich der Messgenauigkeit, der thermische Ausdehnungskoeffizient von Nickel in Abhängigkeit von Korngröße und Defektkonzentration gemessen, dabei konnten keine signifikanten Unterschiede ermittelt werden. Daher ist davon auszugehen, dass etwaige Unterschiede im Ausdehnungskoeffizienten im Hinblick auf die Messgenauigkeit vernachlässigbar sind und keinen Einfluss auf die Messergebnisse haben.

Ein unerwartetes Ergebnis lieferte der Vergleich von axialen und tangentialen Proben: bei „konventionell“ HPT-verformten Nickel wurde ein eindeutiger Anisotropieeffekt gemessen. Obwohl die Körner der aktuellen Proben deutlich runder und daher weniger anisotrop sind, trat jedoch teilweise ein noch stärkerer Effekt der Anisotropie beim Ausheilen der Defekte zwischen axial und tangential orientierten Proben auf. Da ein Vergleich von angeätzten und unbehandelten tangentialen Proben keinen Unterschied bei diesem Anisotropieeffekt lieferte, sollten Eigenspannungen als Grund für die Anisotropie nicht in Frage kommen. Weitere Forschung in dieser Richtung ist daher nötig.

Danksagung

Viele Personen haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Mein Dank geht daher an:

Assoc.Prof. Dipl.-Phys. Dr.rer.nat. Wolfgang Sprengel

für die stets freundliche und kompetente Betreuung.

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

für die Unterstützung bei der Interpretation der Ergebnisse.

Dipl.-Ing. Dr.techn. Bernd Oberdorfer

für die Einführung in die vielen Arbeitsschritte im Labor.

Dipl.-Ing. Eva-Maria Steyskal

für die Einweihung in die Arbeitsweisen während ihrer Masterarbeit.

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Reinhard Pippan

für die Möglichkeit die Verformung am ESI Leoben durchzuführen.

Dipl.-Ing. Peter Kutleša

für die eigentliche Durchführung der Verformung.

Dipl.-Ing. Dr.mont. Anton Hohenwarter

für die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop.

Sowie den restlichen Personen des Instituts für Materialphysik für die freundliche Aufnahme in ihren Kreis.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Gleiter: *Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure*, Acta Materialia **48** (2000) 1-29
- [2] C. C. Koch: *Optimization of strength and ductility in nanocrystalline and ultrafine grained metals*, Scripta Materialia **49** (2003) 657-662
- [3] 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
- [4] V. Latysh, G. Krallics, I. Alexandrov, A. Fodor: *Application of bulk nanostructured materials in medicine*, Current Applied Physics **6** (2006) 262-266
- [5] Q. Wei, K. T. Ramesh, E. Ma, L. J. Keschkes, R. J. Dowding, V. U. Kazykhanov, R. Z. Valiev: *Plastic flow localization in bulk tungsten with ultrafine microstructure*, Applied Physics Letters **86** (2005) 101907
- [6] R. Z. Valiev, I. P. Semenova, W. Latysh, H. Rack, T. C. Lowe, J. Petruzelka, L. Dluhos, D. Hrusak, J. Sochova: *Nanostructured Titanium for Biomedical Applications*, Advanced Engineering Materials **10** (2008) B15-B17
- [7] F. A. Mohamed: *Micrograin Superplasticity: Characteristics and Utilization*, Materials **4** (2011) 1194-1223
- [8] H. Gleiter: *Nanocrystalline materials*, Progress in Materials Science **33** (1989) 223-315
- [9] R. B. Figueirado, T. G. Langdon: *Using Severe Plastic Deformation for the Processing of Advanced Engineering Materials*, Materials Transactions **50** (2009) 1613-1619

- [10] Y. Saito, N. Tsuji, H. Utsunomiya, T. Sakai, R. G. Hong: *Ultra-fine grained bulk aluminum produced by accumulative roll-bonding (ARB) process*, Scripta Materialia **39** (1998) 1221-1227
- [11] E.-M. Steyskal: *Untersuchung freier Volumen in submikrokristallinem Nickel mit der Methode der Dilatometrie*, Masterarbeit, Institut für Materialphysik, Technische Universität Graz (2010)
- [12] Anonymer Autor: *International Union of Crystallography – Report of the Executive-Committee for 1991*, Acta Crystallographica Section A **48** (1992) 922-946
- [13] G. Gottstein: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2007
- [14] H. E. Kissinger: *Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis*, Journal of Research of the National Bureau of Standards **57** (1956) 217-221
- [15] E. O. Hall: *The deformation and ageing of mild steel : III Discussion of results*, Proceedings of the Physical Society of London Section B **64** (1951) 747-753
- [16] N. J. Petch: *The cleavage strength of polycrystals*, Journal of the Iron and Steel Institute **174** (1953) 25-28
- [17] H. Van Swygenhoven, M. Spaczer, A. Caro, D. Farkas: *Competing plastic deformation mechanisms in nanophase metals*, Physical Review **B 60** (1999) 22-25
- [18] A. H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, H. Gleiter: *On the validity of the Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials*, Scripta Metallurgica **23** (1989) 1679-1684
- [19] R. O. Simmons, R. W. Balluffi: *Measurements of Equilibrium Vacancy Concentrations in Aluminum*, Physical Review **117** (1960) 52-61
- [20] K. Zhang, I. V. Alexandrov, R. Z. Valiev, K. Lu: *The thermal behavior of atoms in ultrafine-grained Ni processed by severe plastic deformation*, Journal of Applied Physics **84** (1998) 1924-1927

- [21] Y. Kuru, M. Wohlschlägel, U. Welzel, E. J. Mittemeijer: *Crystallite size dependence of the coefficient of thermal expansion of metals*, Journal of Applied Physics **90** (2007) 243113
- [22] M. R. Fitzsimmons, E. Burkel, S. L. Sass: *Experimental Measurement of the Thermal Displacive Properties of a Large-Angle Twist Grain Boundary in Gold*, Physical Review Letters **61** (1988) 2237-2240
- [23] T. Turi, U. Erb: *Thermal expansion and heat capacity of porosity-free nanocrystalline materials*, Materials Science and Engineering **A204** (1995) 34-38
- [24] S. G. Wang, R. J. Huang, Y. Mei, K. Long, L. F. Li, Z. D. Zhang: *The linear thermal expansion of bulk nanocrystalline Al and SS304 at low temperature*, Physica **B 406** (2011) 2758-2762
- [25] R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev, I. V. Alexandrov: *Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation*, Progress in Materials Science **45** (2000) 103-189
- [26] A. P. Zhilyaev, T. G. Langdon: *Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and application*, Progress in Materials Science **53** (2008) 893-979
- [27] B. Oberdorfer: *Atomic Free Volume in Bulk Nanocrystalline Metals studied by Dilatometry and Positron Annihilation*, Doktorarbeit, Institut für Materialphysik, TU Graz (2012)
- [28] 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
- [29] G. B. Rathmayr, R. Pippan: *Influence of impurities and deformation temperature on the saturation microstructure and ductility of HPT-deformed nickel*, Acta Materialia **59** (2011) 7228-7140
- [30] T. G. Langdon: *Processing of ultrafine-grained materials using severe plastic deformation: potential for achieving exceptional properties*, Revista de Metalurgica **44** (2008) 556-564

- [31] 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
- [32] Linseis: *Manual DIL L75VX Platinum Series*
- [33] K. Unger: *Bestimmung der Curie-Temperatur von Nickel zur heizratenunabhängigen Kalibrierung eines Differenz-Dilatometers*, Bakkalaureatsarbeit, Institut für Materialphysik, TU Graz (2010)
- [34] P. Ehrhart, P. Jung, H. Schultz, H. Ullmaier: *Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology; Group III: Crystal and Solid State Physics; Volume 25 Atomic Defects in Metals New Series*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1991
- [35] 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
- [36] W. M. Haynes, T. J. Bruno, D. R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics; Section 12: Properties of Solids; Thermal and Physical Properties of Pure Metals* 90th Edition, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton 2009