

Boris R. Scherwitzl, BSc

**Dilatometrische Untersuchungen
freier Volumen in
submikrokristallinem Eisen nach
Hochverformung**

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Ingenieur

Masterstudium Technische Physik



Technische Universität Graz

Betreuer:

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

Graz, Februar 2012

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

EIDESSTÄTTLICHE 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)

Kurzfassung

Im Zuge dieser Masterarbeit wurden Proben von hochreinem Eisen stark plastisch verformt mit dem Ziel, das Ausheilvolumen von Leerstellen und anderen submikrokristallinen Defekten in Abhängigkeit von der Probenorientierung über differenz-dilatometrische Messungen zu untersuchen. Die Herstellung der Proben erfolgte über eine Torsion bei hohem Druck (HPT), welche sättigungsverformte Kornstrukturen bis weit in den submikrokristallinen Bereich liefert.

Proben axialer Orientierung zeigten im Laufe des linearen Aufheizprozesses eine breite S-förmige Stufe mit einer negativen relativen Längenänderung und einer mittleren Absolutkonzentration freier Volumen $\Delta V/V$ von $3,04 \times 10^{-3}$. Kissinger-Analysen der Reaktionsraten und Kinetik ergaben eine Aktivierungsenergie des Rekristallisationsvorganges Q von 0,75 eV und einen Frequenzfaktor A von $2,62 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Verglichen mit Eisen geringerer Reinheit wiesen die Ausheilkurven von Reineisen in axialer Richtung bei ähnlichen Kurvenformen eine Verschiebung zu kleineren Temperaturen auf, verbunden mit einer verminderten Aktivierungsenergie Q .

Die Messkurven tangential orientierter Proben zeigten einen dreistufigen Verlauf. Für die Heizraten 6 K/min, 3 K/min und 1,5 K/min wurde ein positiver Wert der relativen Längenänderung $\Delta l/l$ beobachtet, während dieser bei einer Heizrate von 0,75 K/min negativ war. In tangentialer Richtung vermessenes Eisen geringerer Reinheit zeigte im niedrigen Temperaturbereich eine deutlich geringere Längenzunahme $\frac{\Delta l}{l}$ als die Messungen bei Reineisen. Mögliche Ursachen für die Längenausdehnung im niedrigen Temperaturbereich sind der Abbau von Makroverzerrungen oder das anisotrope Ausheilen relaxierter Leerstellen. Allerdings lieferten die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen keine Hinweise auf eine anisotrope Kristallstruktur, die ursächlich mit dem anisotropen Leerstellenausheilen in Zusammenhang stehen könnten. Durch eine Kombination von dilatometrischen und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungsergebnissen konnte für Eisen ein Absolutwert des spezifischen Korngrenzenvolumens experimentell ermittelt werden ($\delta_{GB} = 51 \text{ pm}$).

Abstract

This master thesis aims to describe the changes in vacancy annealing volume and other crystallographic defects of severely plastically deformed iron of high purity upon annealing processes with varying heating rates. The sample preparation was made with high-pressure torsion, a method known to produce grain structures with saturated deformation in a sub-microcrystalline range.

Samples with axial orientation show negative relative length changes upon linear heating, the graphs consist of a single S-shaped annealing stage. The mean absolute concentration of free volumes $\Delta V/V$ is $3,04 \times 10^{-3}$. Differential thermal analysis of reaction rates and kinetics applying Kissingers method result in an activation energy of the recrystallization process Q of 0,75 eV and a frequency factor A of $2,62 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. The annealing curves in axial orientation of high purity iron and iron of lower purity are very similar in shape with a shift to lower temperatures and smaller activation energies for pure iron.

The graphs for tangentially orientated samples show three distinctive substages. The occurring length change $\Delta l/l$ is positive for heating rates of 6 K/min, 3 K/min and 1,5 K/min and negative for a heating rate of 0,75 K/min. Iron samples of lower purity show a significantly smaller length increase in the tangential direction for the low temperature regime compared to high purity iron. This dilatation in the low temperature stage can be caused either by a removal of macro-distortions or by an anisotropic annealing process of relaxed vacancies. Further investigations with scanning electron microscopy show no signs of an anisotropic crystallographic structure, which can be the cause of an anisotropic vacancy annealing. With a combination of dilatometric studies and scanning electron microscopy images, it was possible to determine the value of the specific grain boundary volume ($\delta_{GB} = 51 \text{ pm}$).

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Grundlagen und Stand der Forschung	9
2.1	Kristallbaufehler und Deformationsverhalten	9
2.1.1	Deformationsverhalten und Nanostrukturierung	11
2.2	Herstellung von Nanostrukturen über starke plastische Verformung	12
2.3	Freie Volumen in stark plastisch verformten Materialien	14
2.3.1	Bisherige Untersuchungen an Eisenproben	15
2.4	Kissinger-Analyse	16
3	Experimentelle Vorgehensweise	18
3.1	Probenherstellung mittels SPD-Methoden	18
3.1.1	High Pressure Torsion	19
3.2	Differenz-Dilatometrie	21
3.3	Temperatureichung	24
4	Herstellung der Proben	25
4.1	Rohmaterial	25
4.2	HPT-Verformung	28
4.3	Probenpräparation für differenz-dilatometrische Messungen	29

4.4	Probenpräparation für andere Messungen	35
5	Dilatometrische Untersuchungen	37
5.1	Experimentelle Vorgehensweise	37
5.1.1	Probeneinbau	37
5.1.2	Auswertung	39
5.2	Messserie I: Proben in axialer Richtung	42
5.3	Messserie I: Proben in tangentialer Richtung	47
5.4	Messserie I: Probe in radialer Richtung	49
5.5	Messserie II: Proben in axialer Richtung	50
5.6	Messserie II: Proben in tangentialer Richtung	54
5.7	Zusammenfassung der dilatometrischen Messergebnisse	56
5.8	Vergleichsmessungen an ARMCO-Fe Proben	58
5.9	Überlegungen zur Genauigkeit der dilatometrischen Messungen	61
6	Diskussion der Messergebnisse	64
6.1	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	64
6.2	Vergleich mit früheren Messungen an ARMCO-Fe	70
6.3	Kissinger-Analyse	73
6.4	Berechnung des spezifischen Korngrenzvolumens	74
6.5	Orientierungsabhängigkeit	75
7	Zusammenfassung	78
8	Anhang	82
8.1	Messung der spezifischen Wärmekapazität über Differenzkalorimetrie	82

1 Einleitung

Nanostrukturierte Materialien sind seit Jahren Gegenstand wissenschaftlicher Publikationen [1] und erlangen durch ihre attraktiven Anwendungspotentiale eine immer größer werdende Bedeutung. Metallische Werkstoffe werden dann als nanostrukturiert bezeichnet, wenn die charakteristischen Kristallitstrukturen Größenordnungen im Nanometerbereich erreichen und Grenzflächenerscheinungen einen derart großen Einfluss bekommen, dass sich ungewöhnliche und neuartige Eigenschaften sowie Festigkeitsgrade ergeben, die sich teils deutlich von jenen von grob strukturierten Materialien unterscheiden. Mit der Entwicklung neuer Methoden zur starken plastischen Deformation bot sich erstmals die Möglichkeit Nanomaterialien in massiver Ausführung herzustellen (Bulk-Nanomaterialien), die Gegenstand aktueller Forschung [2] und auch Schwerpunkt dieser Diplomarbeit sind. Durch die einzigartigen materialphysikalischen Eigenschaften wie der bis dato sehr ungewöhnlichen Kombination von guter Verformbarkeit und hoher Bruchfestigkeit [3] ergibt sich ein breites Anwendungspotential in vielen Bereichen der Technik und Medizin. Sehr feste und gleichzeitig leichte Werkstoffe sind in den immer häufiger werdenden Multifunktionsanwendungen eine sehr gefragte und seltene Eigenschaft.

Während sich anfangs die Herstellung von Strukturen mit charakteristischen Längen im Nanometerbereich mit herkömmlichen Methoden noch als schwierig erwies und mit Problemen behaftet war, so öffnete in den letzten Jahren die Entwicklung zweier neuar-

tiger und zueinander komplementärer Methoden die Tür zur Herstellung von massiveren Strukturen. Einerseits können einzelne Gebilde, die bereits nanoskalig vorliegen, zu massiveren Materialien hochgezüchtet werden, andererseits kann an grobkörnigen Festkörpern durch Deformationsmethoden unter geeigneten Bedingungen eine Strukturverfeinerung erzwungen werden. Letztere Methode kommt in der Form der „High-Pressure-Torsion“ in vorliegender Arbeit zum Einsatz [4]. Die über die HPT-Methode hergestellten Proben bieten den großen Vorteil verunreinigungsfrei zu sein und gute Werte für Duktilität und Phasenstabilität zu liefern. Neben einer Strukturverfeinerung treten in stark plastisch verformten Werkstoffen durch die hohe Anzahl von Gitterdefekten und Fehlorderungen so genannte freie Volumen auf. Freie Volumen verändern den Kristallaufbau und haben direkten Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des vorliegenden Materials [5]. Die durch die Verformung eingebrachten Defekte und die damit verbundenen freien Volumen können durch thermisch aktivierte Prozesse wieder ausheilen, was in einer makroskopisch messbaren Längen- bzw. Volumsänderung resultiert [6]. Jede Defektart besitzt hierbei ein charakteristisches Ausheilverhalten in einem bestimmten Temperaturbereich, wodurch eine Unterscheidung von nacheinander ablaufenden Ausheilprozessen in den Erholungskurven möglich wird.

In der nachfolgenden Arbeit wird die differenz-dilatometrische Untersuchung freier Volumen in hochreinem stark plastisch verformten Eisen erläutert. Es wurden Temperaturbehandlungen bei verschiedenen, jedoch stets konstanten Heizraten bis in einen Bereich von 775 K durchgeführt. Diese Messmethode bietet gegenüber anderen Zugängen den großen Vorteil, dass direkt der Absolutanteil freier Volumen durch das Ausheilen kristallographischer Defekte ermittelt werden kann. Neben einer direkten Messung des freien Volumens von Leerstellen, Versetzungen und Korngrenzen wird eine Zuweisung der unterschiedlichen Defekttypen zu einzelnen Bereichen der Ausheilkurve angestrebt.

2 Grundlagen und Stand der Forschung

2.1 Kristallbaufehler und Deformationsverhalten

[7, 8, 9]

Bei Betrachtung von metallischen Werkstoffen und anderen Festkörpern fällt auf, dass ein Großteil der physikalischen und chemischen Eigenschaften durch die periodische Anordnung der Atome bzw. Moleküle zu einer Kristallstruktur bestimmt wird. Neben der räumlichen Anordnung und Dimensionalität spielen die kurzreichweitigen interatomaren Kräfte zwischen Nachbaratomen eine entscheidende Rolle zur Definition von Materialeigenschaften.

Selbst für eine vorgegebene Kristallstruktur sind die Eigenschaften jedoch nicht zur Gänze bestimmt, da in der Realität schon aus thermodynamischen Gründen kein perfektes unendlich fortgesetztes Atomgitter bestehen kann. Reale Festkörper sind vielmehr mit einer unterschiedlich hohen Anzahl von Kristalldefekten versehen, die, je nach Dimensionalität, in mehrere Gruppen eingeteilt werden.

Punktdefekte

Punktdefekte bestehen aus Leerstellen und Zwischengitteratomen und stören den lokalen Kristallaufbau. Wegen der geringen Bildungsenthalpie und der damit verbundenen Entropieerhöhung im thermodynamischen Gleichgewicht sind für Temperaturen $T > 0$ K Leerstellen im Kristallgitter immer vorhanden und ohne äußere Verformungen der dominierende Kristallbaufehler. Bei Metallen liegt der Anteil an Leerstellen knapp unterhalb des Schmelzpunktes bei 10^{-3} bis 10^{-4} . Ein zunehmender Anteil von Leerstellen kann durch die Verzerrung des Kristallgitters makroskopisch messbare Volumsänderungen verursachen.

Versetzungen

Wird ein ideales Kristallgitter einer äußeren Kraft ausgesetzt, so können Scherspannungen auftreten, die groß genug sind, um Atomebenen gegeneinander verschieben zu können (plastischer Fluss). Eine Versetzung trennt hierbei einen der Scherspannung ausgesetztem Gleitbereich von dem unbeeinflusstem Gitter. Da im Laufe weiterer Verformungen nur ein kleiner Teil der Versetzungen bis an die Metalloberfläche wandert und dort verschwindet, ist ein Anstieg der inneren Spannungen in einem Material direkt proportional zur Versetzungsdichte ρ . Je höher diese ist, desto größer ist die aufzuwendende Arbeit und desto härter wird dadurch das Material (Materialhärtung durch Verformung).

Korngrenzen

Treten in einem Material Bereiche unterschiedlicher kristallographischer Orientierung, aber ansonsten gleicher Gitterstruktur, auf, so wird das Material als polykristallin und die dazwischenliegenden Trennbereiche als Korngrenzen bezeichnet. Die Atome sind in einer Korngrenze nicht so dicht gepackt wie im Inneren des Kristalls und auch die geometrische Anordnung von nächsten Nachbarn unterscheidet sich relativ zum restlichen Bereich.

2.1.1 Deformationsverhalten und Nanostrukturierung

Neben temperaturinduzierten Punktdefekten durch eine Entropieerhöhung im Kristall können Kristallbaufehler auch gezielt durch äußere Einflüsse in ein Material eingebracht werden. Das Verformungsverhalten eines Festkörpers wird anfangs durch einen linear ansteigenden elastischen Bereich bestimmt, der an der Fließgrenze in den plastischen Bereich übergeht und in der Bruchspannung endet [10, 11].

Wird ein homogener Kristall einer homogenen äußeren Dehnung ausgesetzt, so erfahren im Idealfall alle Atome des Kristalls die gleiche relative Auslenkung, was zu einem homogenen Anstieg der inneren Spannung im Gitter führt (elastisches Verformen). Damit plastische Verformungen auftreten können, ist das Vorhandensein von lokal unterschiedlichen Zugspannungen, hervorgerufen durch eine Störung des perfekten Kristallgitters durch lokale Defekte, nötig. Wird die Fließgrenze überschritten, so erfahren Gruppen von Atomen durch interne Gleitprozesse und Aufspaltungen in kleinere Gruppen eine irreversible relative Translation innerhalb der Körner. Die Verformung bleibt, anders als im elastischen Bereich, auch nach Entfernung der Spannung vorhanden.

Für alle in einem Kristall auftretenden inkohärenten Grenzflächen und andere Defekte ergibt sich eine deutliche Abweichung der Dichte und Anzahl nächstgelegener Nachbarn gegenüber dem umgebenen idealen Gitter. Gleiter [1] hatte nun die Idee, dass, sofern man ein Material, das zum Großteil aus inkohärenten Oberflächen (z.B. 50 vol.% Korngrenzen) besteht, herstellen könnte, signifikante Unterschiede in Struktur und Eigenschaften gegenüber einem grob kristallinen Kristall mit derselben chemischen Zusammensetzung zu erwarten sind.

2.2 Herstellung von Nanostrukturen über starke plastische Verformung

Für die Herstellung von Festkörpern mit Mikrostrukturen und Kristallitgrößen im Nanometerbereich (1-100nm) wurden im Laufe der letzten Jahre unterschiedlichste Methoden entwickelt. Mit herkömmlichen Verfahren konnten nur nanostrukturierte Materialien in sehr kleinen Dimensionen hergestellt werden, die allesamt sehr brüchig und schlecht zu handhaben waren. Durch die enge Verknüpfung von Herstellungsmethode und mikrostrukturellen Eigenschaften mussten Verfahren entwickelt werden, aus denen sich letztendlich zwei unterschiedliche Ansätze durchgesetzt haben. Neben dem Zugang, in dem nanostrukturierte Materialien aus einzelnen Atomen oder nanoskaligen Blöcken hochgezüchtet werden, erlangte vor allem die inverse Herangehensweise große Bedeutung. Hierbei werden grobkörnige Festkörper herangezogen und daraus mittels erheblicher Kornverfeinerung Nanostrukturen gebildet. Die am weitesten verbreitete und auch für diese Arbeit verwendete Möglichkeit zur Kornverfeinerung ist die „severe plastic deformation“ (SPD) [12, 13], wo nanostrukturierte Festkörper makroskopischer Größe über starke plastische Verformungen hergestellt werden. Mittels Hochverformung hergestellte Nanostrukturen bieten den großen Vorteil, dass bei der Herstellung, im Gegensatz zur Teilchenroute, keine Verunreinigungen in Korngrenzen eingebracht werden.

Stark plastisch verformte Materialien besitzen viele Vorteile. Trotz des hohen Anteils von Großwinkelkorngrenzen können gute Werte für Duktilität und Phasenstabilität garantiert werden. Die Proben sind massiv ('bulk nanostructured materials - BNM') und besitzen durch ihre hohe Reinheit und die verformungsinduzierten Gitterfehler ein verbessertes Diffusionsverhalten gegenüber unverformten Proben desselben Materials [14, 15, 16].

Zehetbauer et. al. [17] konnten durch Untersuchungen an Nickel- und Kupferproben

zeigen, dass für stark plastisch verformte Materialien eine sehr hohe Konzentration von Leerstellen auftritt, ähnlich groß wie die thermische Leerstellenkonzentration am Schmelzpunkt. Ein steigender Verformungsgrad und/oder ein erhöhter hydrostatischer Druck während des Verformungsvorganges ist direkt proportional mit einem Anstieg der Leerstellenkonzentration bis hin zur Bildung von Leerstellenanhäufungen, auch als Leerstellenagglomerate bezeichnet.

Pippan [18] erläuterte, dass die Strukturverfeinerung und die zunehmende Fehlorientierung zwischen benachbarten Körnern unabhängig vom Material und den Prozessparametern sind. Einzig die minimal erreichbare Strukturgröße und der zum Erreichen des Sättigungswertes benötigte Verformungsgrad unterscheiden sich je nach Werkstoff. Die Prozesstemperatur besitzt zwar keinen Einfluss auf die auftretende Fehlorientierung, bestimmt jedoch die kleinste erreichbare Strukturgröße. Für ARMCO-Eisenproben lag diese bei ca. 100 nm.

2.3 Freie Volumen in stark plastisch verformten Materialien

Metalle und deren Legierungen sind in der Lage ihre durch plastische Deformation eingebrachten strukturellen Schäden und die damit verbundenen Änderungen in ihren physikalischen und mechanischen Eigenschaften durch das Ausheilen von Kristalldefekten zu reparieren. Die Ausheilprozesse werden bei geeigneten thermischen Bedingungen aktiviert und benötigen einen Aufheizvorgang des verformten Materials. Führt man dilatometrische Untersuchungen während der thermischen Behandlung von massiven nanostrukturierten Materialien durch, so führt das Ausheilen der hohen Defektdichte und möglicherweise auch der Abbau von inneren Spannungen und Nicht-Gleichgewichtskorngrenzen zu signifikanten und experimentell messbaren Verzerrungen und Volumsänderungen des Kristallgitters. Es können indirekte Informationen über mikrostrukturelle Parameter wie Versetzungsdichte und Leerstellenkonzentration gewonnen werden.

Bei genauerer Betrachtung der Erholungskurven fällt auf, dass Erholungs- und Rekristallisationsprozesse in einem verformten Material in aufeinanderfolgenden Schritten ablaufen und als gut unterscheidbare Stufen sichtbar werden. In vielen Fällen kann jede Stufe eindeutig dem Ausheilvorgang einer bestimmten Defektart zugeordnet werden. Die gewählte Ausheiltemperatur besitzt einen großen Einfluss auf das mechanische Verhalten eines Festkörpers nach dem Erholungsvorgang.

Untersuchungen von Ausheil- und Rekristallisationsprozessen an nanostrukturiertem Nickel (99,99+% Reinheit) durch eine Kombination von Messungen mit einem hochenergetischem Positronenstrahl und einem sehr präzisen Differenz-Dilatometer [19] zeigten in einem Temperaturbereich von 325-475 K drei Stufen, die in nachfolgenden Untersuchungen dem Ausheilen von Leerstellen und isolierten Versetzungen (375-445 K) sowie

einem anschließenden starken Kornwachstum zugeordnet werden konnten.

2.3.1 Bisherige Untersuchungen an Eisenproben

Dieser Arbeit vorausgehend wurden von Oberdorfer et. al [5] bereits Messungen an nanostrukturierten HPT-verformten Eisenproben mit einer Reinheit von 99,8% durchgeführt. Elektronenmikroskopische Aufnahmen ergaben nach Eintreten der Sättigungsverformung eine durchschnittliche Kristallitgröße von 150 nm. Aus dem scheibenförmigen Material wurden längliche Proben mit van-Mises-Stresswerten von $\epsilon \approx 30$ herausgeschnitten und bei verschiedensten Heizraten dilatometrisch untersucht. Das thermisch aktivierte Ausheilen freier Volumen führte zu einer Volumsabnahme (Schrumpfen) der Probe, unabhängig von der linearen thermischen Expansion des Materials. Eine Unterteilung in unterschiedliche scharf definierte Prozessstufen, wie es für Nickel [19] der Fall war, konnte nicht beobachtet werden. Das insgesamt ausgeheilte Überschussvolumen $\frac{\Delta V}{V}$ betrug $1,9 \cdot 10^{-3}$ bei einer Aktivierungsenergie von ≈ 1 eV.

Die Messergebnisse deuten eindeutig darauf hin, dass die dilatometrisch beobachteten Ausheilvolumen nicht vollständig Versetzungsfehlern und Gleichgewichtskorngrenzen zugeordnet werden können, sondern vielmehr eine hohe Konzentration an Überschussvolumen z.B. in Form von Leerstellenagglomeraten oder Nichtgleichgewichtskorngrenzen in der nanokristallinen Struktur vorhanden sein muss.

2.4 Kissinger-Analyse

Zur weiteren Untersuchung und differentiellen thermischen Analyse von wärmebehandelten Proben führte der amerikanische Wissenschaftler Homer E. Kissinger in seinen Veröffentlichungen [20, 21] eine anschauliche Methode ein, die es ermöglicht, Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor eines Reaktionsprozesses unter wiederholter Messung bei verschiedenen Heizraten zu bestimmen. Ausgehend von der Annahme, dass ein Extremwert in der Temperaturableitung dem Punkt der maximalen Reaktionsrate des Ausheilprozesses entspricht, kann die Reaktionsrate eines thermischen Prozesses n -ter Ordnung mit

$$\frac{dx}{dt} = A \cdot (1 - x)^n \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (2.1)$$

dargestellt werden. $\frac{dx}{dt}$ stellt die Rate dar, mit der der bereits reagierte Anteil x zum Zeitpunkt t anwächst. R ist die Gaskonstante und T die Temperatur in Kelvin. Die Größen Q und A sind Materialkonstanten und werden allgemein als Aktivierungsenergie, die zum Eintreten eines thermisch aktivierten Prozesses überwunden werden muss, und Frequenzfaktor bezeichnet. Der Frequenzfaktor mit dem Ausdruck $e^{-\frac{Q}{RT}}$ multipliziert ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit des Stattfindens der Reaktion.

Bei konstanter Erhöhung der Temperatur T wird die Reaktionsrate $\frac{dx}{dt}$ nach gewisser Zeit ihr Maximum (Peaktemperatur T_m) erreichen und anschließend, durch Erschöpfung des Ausgangsstoffes, gegen Null abfallen. Zur Bestimmung dieses Maximums kann die Ableitung von Gleichung 2.1 Null gesetzt werden,

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{d}{dt} \left(A \cdot (1 - x) \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \right) \quad (2.2)$$

$$\stackrel{!}{=} 0 \quad (2.3)$$

was mit der Definition der Heizrate

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

zur Gleichung

$$\frac{Q\phi}{RT_m^2} = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT_m}} \quad (2.5)$$

und nach Umformung zu

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

führt. Gleichung 2.6 ist unabhängig von der Ordnung der Reaktion n .

Wird diese Messung wiederholt mit unterschiedlicher Heizrate und fixierten restlichen Parametern durchgeführt, so verschiebt sich, unter der Voraussetzung einer gleichbleibenden Aktivierungsenergie Q , die Peaktemperatur T_m . Bei Vorliegen der Kinetik gemäß Gleichung 2.1 erhält man bei einer graphischen Darstellung von $\ln(\phi/T_m^2)$ über $1/T_m$ Geraden, aus deren Steigung ($-Q/R$) die Aktivierungsenergie des Prozesses bestimmt werden kann. Der Frequenzfaktor A kann bei bekannter Aktivierungsenergie Q aus der Gleichung 2.5 berechnet werden.

Vergleicht man Literaturwerte von Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor bei Untersuchungen mit konstanten Heizraten mit isothermen Untersuchungen, so werden für den Fall eines linearen Aufheizvorganges meist zu niedrige Werte festgestellt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Messung der Probenoberfläche erfolgt und durch den graduellen Verlauf entlang des Probenquerschnitts nicht die wahre Temperatur im Probeninneren erfasst. In einem späteren Kapitel wird eine Temperaturkorrektur eingeführt, die diese Fehlerquelle umgehen kann.

3 Experimentelle Vorgehensweise

3.1 Probenherstellung mittels SPD-Methoden

Wird eine Herstellung von massiven nanostrukturierten Materialien mit großen Verformungsgraden und daraus resultierenden hohen inneren Spannungen gewünscht, so stellt die bereits zuvor beschriebene SPD-Methode einen vielversprechenden Zugang dar. Mit zunehmendem Verformungsgrad verringert sich die Strukturgröße der Probe. Übersteigt im Laufe der Verformung der von-Mises-Wert, der für die Beschreibung innerer Spannungen in der Kristallstruktur herangezogen wird, die materialabhängige Sättigungsgrenze, so wird die Erzeugung von neuen Kristalldefekten durch parallel ablaufende in-situ Ausheilprozesse kompensiert. Dieser Grenzwert [18] bestimmt die minimale Strukturgröße, die in einem Material mittels SPD erzeugt werden kann.

Durch das steigende Interesse an nanostrukturierten Materialien wurde in den letzten Jahren und Jahrzehnten eine Vielzahl von Methoden entwickelt, die SPD-Verformungen in diesem Ausmaß ermöglichen. Bisher übliche plastische Verformungsprozesse, oft auch als thermomechanische Prozesse (TMP) bezeichnet, erwiesen sich als ungeeignet, da bei den nötigen Arbeitstemperaturen bereits dynamische Rekristallisationsprozesse auftreten und eine weitere Strukturverfeinerung verhindern. Nach einer Reihe von Experimenten mit pulverförmigen Materialien kristallisierten sich letztendlich Equal Channel

Angular Pressing (ECAP) und High Pressure Torsion (HPT) als besonders geeignete Methoden zur Herstellung von massiven Nanomaterialien heraus.

Equal Channel Angular Pressing

Bei der Ende der 1980er-Jahre entwickelten Methode des „Equal Channel Angular Pressings“ [12, 13] werden massive Rohlinge des zu verformenden Materials durch einen winkligen Kanal gepresst, wodurch große Verformungsgrade bei gleichbleibendem Probenquerschnitt möglich werden. Proportional zum erreichten Dehnungsgrad tritt eine Strukturverfeinerung auf, die bei wiederholtem Anwenden entsprechend optimiert werden kann.

3.1.1 High Pressure Torsion

Die in dieser Arbeit zur Anwendung kommende SPD-Technik wird als „High Pressure Torsion“ (kurz: HPT) [12, 13, 4] bezeichnet. Das Ausgangsmaterial wird scheibenförmig zugeschnitten und zwischen zwei massive Stempel gelegt. Die Verformung erfolgt durch Drehung der Stempel gegeneinander bei sehr hohen axialen Drücken von mehreren GPa. Bedingt durch die Probenaufnahme in den Stempeln muss man von einem „quasi-hydrostatischen“ Druck ausgehen. Für eine infinitesimale Rotation $d\theta$ um den Abstand dl beim Radius r ergibt sich somit eine Scherung $d\gamma$ von

$$d\gamma = \frac{dl}{h} = \frac{rd\theta}{h} \quad (3.1)$$

mit h der Probendicke.

Nimmt man weiters an, dass die Dicke der Probe unabhängig vom Verformungswinkel θ ist, so ergibt sich durch Integration und Beachtung der Beziehung $\theta = 2\pi N$ mit N als

Anzahl der durchgeführten Umdrehungen

$$\gamma = \frac{2\pi N \cdot r}{h}. \quad (3.2)$$

Der dazu äquivalente van-Mises-Dehnungswert lautet

$$\epsilon = \frac{\gamma}{\sqrt{3}}. \quad (3.3)$$

Berücksichtigt man die Abnahme der Probendicke während der Verformung, so ergibt sich, nach einigen mathematischen Vereinfachungen, die in der Praxis häufig benutzte Beziehung von

$$\epsilon = \ln\left(\frac{2\pi N \cdot r \cdot h_0}{h^2}\right) \quad (3.4)$$

wobei h_0 und h die Anfangs- und Enddicke der Probe bezeichnen. Nach einer gewissen Anzahl von Umdrehungen N , abhängig vom verwendeten Probenmaterial, wird eine Sättigungsverformung erreicht [18], die durch gleichbleibende Dehnungswerte über den gesamten Probenquerschnitt, selbst bei Punkten in unmittelbarer Nähe zum unverformten Mittelpunkt, charakterisiert ist. Aufgrund der Unterdrückung von Rissbildung durch den hohen Anpressdruck zwischen Stempel und Probe ist die HPT-Methode für eine große Bandbreite von Materialien und Temperaturbereichen geeignet.

Die für diese Arbeit benötigten Proben wurden an einer Apparatur verformt, die am Erich-Schmid-Institut der Montanuniversität Leoben entwickelt wurde. Zwei große Stempel pressen von oben und unten auf die zu verformende Probe und verursachen durch Drehung in entgegengesetzte Richtungen plastische Deformationen im Material. Die Besonderheit dieser neuentwickelten HPT-Anlage liegt darin, dass es erstmals möglich ist, HPT-verformte Proben von bis zu 30 mm Durchmesser und 10 mm Höhe zu erhalten. Alle Verformungen erfolgten bei Raumtemperatur und Umgebungsluft.

3.2 Differenz-Dilatometrie

Wurde eine Probe mit der HPT-Methode verformt, so erhält sie eine große Anzahl von submikrokristallinen Defekten. Es entsteht im Vergleich zur idealen Kristallstruktur des entsprechenden Materials ein Volumenzuwachs, hervorgerufen durch das so genannte Überschussvolumen der eingebrachten Kristallbaufehler wie Leerstellen, Versetzungen, Korngrenzen, Agglomerate etc. Wird dieses Material einer Wärmebehandlung von mehreren hundert Grad Celsius ausgesetzt, so wird eine Ausheilung von Leerstellen sowie eine Abnahme der Korngrenzen durch stetiges Korngrößenwachstum beobachtet. Das zuvor eingebrachte Überschussvolumen verschwindet durch die Ausheilung und die Probe erfährt eine makroskopisch messbare (irreversible) Volumsänderung, die zusätzlich zur reversiblen linearen thermischen Ausdehnung abläuft.

Nimmt man an, dass der Prozess der Volumenzu- bzw. -abnahme gleichmäßig in alle Richtungen, d.h. isotrop, abläuft, so kann die Kenngröße der Volumsänderung $\frac{\Delta V}{V}$ direkt aus einer Messung der Längenänderung in eine einzige Richtung $\frac{\Delta l}{l}$ abgeleitet werden:

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \cdot \frac{\Delta l}{l}. \quad (3.5)$$

Bei einem differentiellen Aufbau werden die Mess- und die Referenzprobe senkrecht auf eine Plattform gestellt, mit zwei Schubstangen aus Quarzglas oben und unten fixiert und in die Probenkammer geschoben (siehe Abbildung 5.1). Anschließend werden über einen Differentialtransformator (engl.: linear variable differential transformer, LVDT) Längenänderungen mit einer Auflösung bis zu 10 nm detektiert und als elektrisches Signal ausgegeben. Dies funktioniert über einen beweglichen ferromagnetischen Weicheisenkern, der die Kopplung zwischen einer mittig gelegenen Primärspule und zwei an den Außenseiten symmetrisch angelegten Sekundärspulen verändert (siehe Abbildung 3.1).

Legt man an der Primärspule eine Wechselspannung mit gleichbleibender Amplitude an, so heben sich, sofern sich der Kern in der Mittel- bzw. Nullpunktlage befindet, die Spannungen durch die entgegengesetzt angelegten Sekundärspulen auf und es entsteht kein Ausgangssignal. Bei einer Auslenkung des Kerns durch eine relative Längenänderung der beiden Proben zueinander, entsteht aufgrund magnetischer Kopplungsvorgänge ein Ausgangssignal, dessen Phasenlage von der Bewegungsrichtung und dessen Amplitude von der Bewegungslänge abhängig ist.

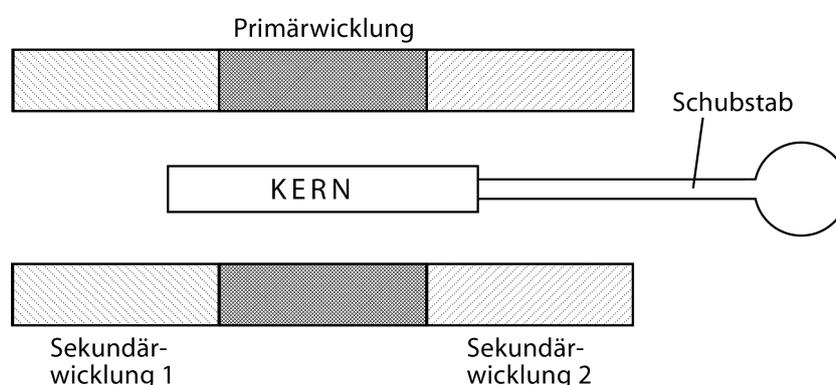


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines Differentialtransformators.

Linseis L75V 500LT

Das am Institut für Materialphysik der TU Graz eingesetzte Differential-Dilatometer (siehe Abbildung 3.2) stammt von der Firma Linseis und trägt die Bezeichnung L75V 500LT. Laut Herstellerangaben kann in einem Temperaturbereich von 95 bis 775 K bei einer Auflösung von 10 nm und einer Reproduzierbarkeit von 150 nm gemessen werden. Obwohl prinzipiell eine Messung verschiedenster Proben und Aggregatzustände möglich ist, können beim verwendeten Aufbau aufgrund der Form und Beschaffenheit der Quarzstempel nur feste Proben verwendet werden. Neben einer vernachlässigbar kleinen Probenbelastung von 0,25 bis 0,5 N bietet das Gerät zusätzlich den Vorteil eines hochauflösenden

induktiven Wegaufnehmers, der für eine hohe Stabilität und gute Reproduzierbarkeit sorgt. Der maximale Probendurchmesser sollte 7,0 mm und die maximale Probenlänge 20 mm nicht überschreiten.

Eine lineare Aufheizung bei konstanter Heizrate bietet den großen Vorteil, dass der Einschwingvorgang wegfällt und dadurch eine gute zeitliche Auflösung garantiert werden kann.

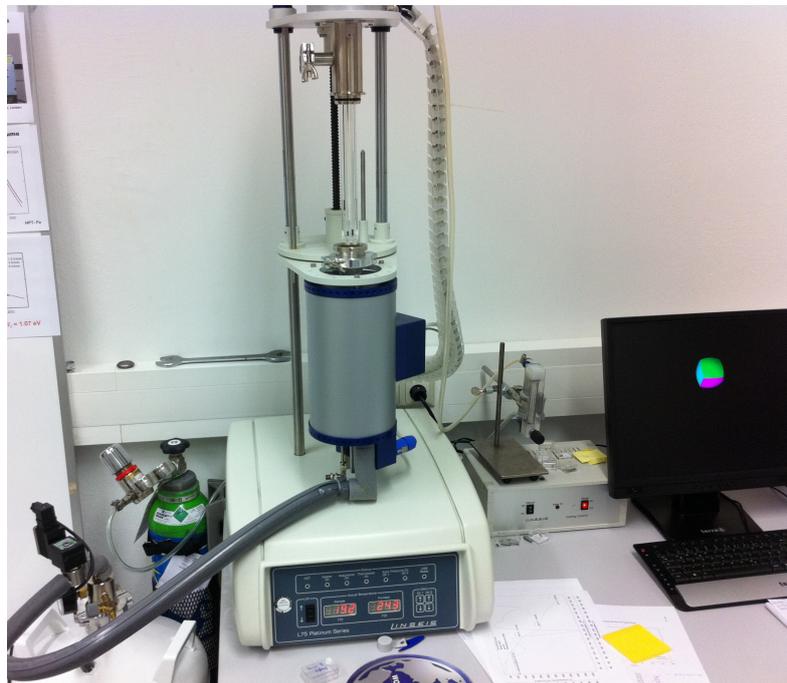


Abbildung 3.2: L75V 500LT Dilatometer (im geöffneten Zustand) der Firma Linseis mit Mess-PC (rechts) und Argon- bzw. Stickstoffanschlüssen (links).

3.3 Temperatureichung

Da beim verwendeten Dilatometer die Temperaturbestimmung in der Ofenkammer durch ein Thermoelement erfolgt, wird die Temperatur genau genommen nur an der Probenoberfläche gemessen. Es muss jedoch davon ausgegangen werden, dass diese durch einen Temperaturgradienten infolge begrenzter Wärmeleitung in der Probe, abhängig von der verwendeten Heizrate, von der Temperatur im Probeninneren abweicht.

Im Rahmen der Bakkalaureatsarbeit von K. Unger [22] wurde eine Messserie durchgeführt, bei der der dilatometrisch gut sichtbare Scheitelpunkt an der Curie-Temperatur von Nickel (631,4 K) herangezogen wurde. Die Differenz ΔT zwischen gemessener Temperatur und dem tatsächlichen Curie-Punkt wurde für verschiedene Heizraten bestimmt und ist in folgender Tabelle 3.1 dargestellt.

Heizrate [K/min]	Temperaturkorrektur ΔT [K]
6	- 5,7
3	- 2,9
1,5	- 1,4
0,75	- 0,7

Tabelle 3.1: Notwendige Temperaturkorrektur für verschiedene Heizraten [22].

Mit den so ermittelten Werten kann die apparaturbedingte Temperaturverschiebung von der heizratenbedingten Verschiebung der kinetischen Prozesse getrennt werden. Damit ist es nun möglich, verlässliche kinetische Parameter von Prozessen zu bestimmen, deren charakteristische Temperaturen mit der Heizrate variieren.

4 Herstellung der Proben

4.1 Rohmaterial

Sämtliche in dieser Arbeit gemessenen Proben stammen aus einem einzigen Eisenstab (Durchmesser $d = 19,1$ mm) mit einer Reinheit von 99,98% laut Herstellerangaben (ChemPur GmbH, siehe Tabelle 4.1).

Al	14,0	Na	0,3
B	2,7	Nb	0,4
C	9,0	Ni	25,0
Ca	0,4	O	37,0
Cl	1,0	P	4,9
Co	42,0	S	5,0
Cr	4,5	Si	23,0
Cu	1,2	Sr	0,1
Ga	0,6	Ta	10,0
Ge	0,5	Ti	0,7
Mn	1,4	V	0,3
Mo	0,7	Zn	0,2
N	2,0		

Tabelle 4.1: Anteil von Verunreinigungen im Fe-Ausgangsmaterial (alle Angaben in Massen-ppm).

Um dieses Probenmaterial auf die für die HPT-Verformung notwendigen Abmessungen zu bringen ($\varnothing 30$ mm), mussten einzelne Scheiben der Stange vorher gestaucht werden.

Die notwendige Anfangshöhe der Scheiben vor dem Stauchungsvorgang berechnet sich wie folgt:

$$h_2 = \frac{d_1^2}{d_2^2} \cdot h_1$$

erforderliche Höhe

$$h_1 = \mathbf{11 \text{ mm}}$$

$$\Rightarrow h_2 = \mathbf{27,4 \text{ mm}}$$

Nach dem Absägen einer Probe der entsprechenden Höhe und dem anschließenden Stauchungsvorgang, wurde in einem ersten Versuch eine makroskopisch deutlich sichtbare Rissbildung über die gesamte Probenoberfläche sichtbar, die jedwede weitere Bearbeitung und Verformung verhinderte. Auch eine Unterteilung des Stauchvorgangs in mehrere Stufen mit zwischenzeitlicher thermischer Defektausheilung in einem Vakuumofen mit Kühlfalle bei einer Temperatur von etwa 1000 K für die Dauer von 60 Minuten (siehe Abbildung 4.1) führte nicht zum Erfolg.

Letztendlich wurden zwei weitere Proben vom Ausgangsstab abgesägt und anschließend im Ofen unter gleichen Bedingungen geglüht. Durch Ausgasvorgänge verschlechterte sich das Vakuum im Laufe des Glühprozesses von anfangs $2,0 \cdot 10^{-7}$ mbar auf einen Wert von $6 \cdot 10^{-6}$ mbar. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass, aufgrund des Apparataufbaus, die beiden Proben nicht symmetrisch bzw. homogen auf der Probenhalterung aus Wolfram auflagen und durch die unterschiedlich große Kontaktfläche verschieden stark geglüht wurden.

Die Problematik der Rissbildung während des Zusammenstauchens wurde in der dritten Probenserie nun so gelöst, dass beide Reineisenproben mit einem festsitzendem Ring aus ARMCO-Eisen (Außendurchmesser 30 mm) ummantelt wurden, der jedwede Art

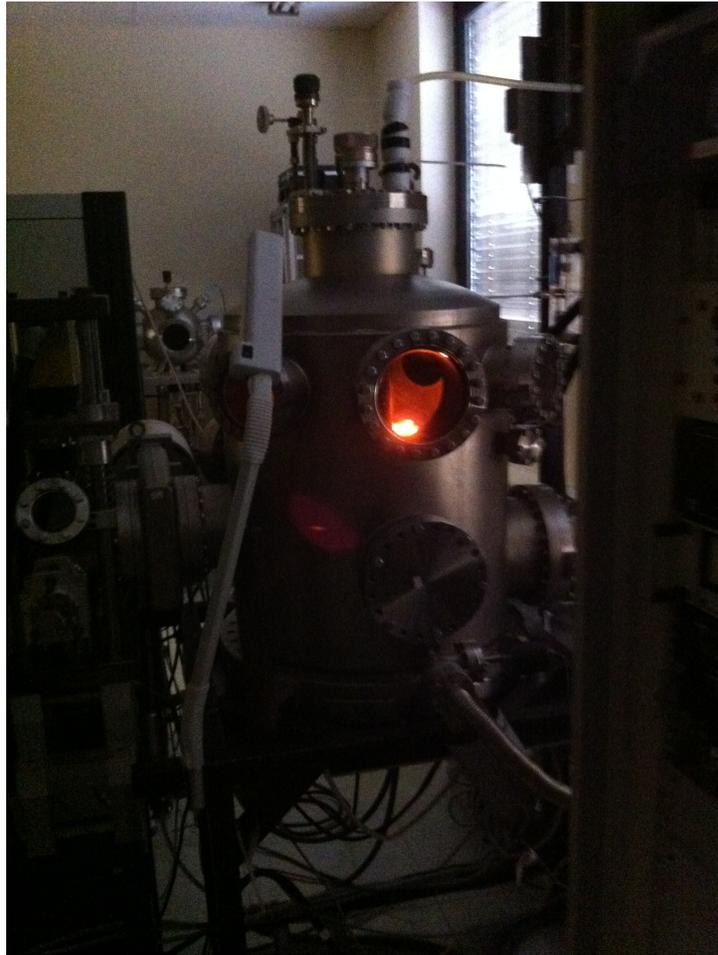


Abbildung 4.1: Vakuumofen am Institut für Materialphysik der TU Graz während des Glühvorganges zweier Proben bei etwa 1000 K.

von Materialfluss nach außen so gut wie möglich verhindern sollte, da der Durchmesser des inneren Reineisenteils während der Stauchung annähernd gleich bleibt. Um Schlupf zwischen Probe und HPT-Stempeln zu unterdrücken, wurde die Oberflächenrauigkeit der Probe durch Sandstrahlen erhöht.

4.2 HPT-Verformung

Die präparierten Scheiben aus Reineisen (siehe Kap. 4.1) wurden bei einem angelegten Druck von 3 GPa und einer Geschwindigkeit von 4,5 Umdrehungen pro Stunde verformt¹. Der Verformungsgrad wurde mit zehn vollen Umdrehungen so hoch gewählt, dass eine Sättigung der Defektbildung garantiert ist [23]. Laut Literatur [24] tritt diese bei ARMCO-Eisen bei einem von-Mises-Dehnungswert von

$$\epsilon = \frac{2 \cdot r \cdot \pi \cdot n}{h \cdot \sqrt{3}} \quad (4.1)$$

$$\approx 16 \quad (4.2)$$

auf, wobei r den Probenradius, h die Probenhöhe und n die Anzahl der Umdrehungen bezeichnet.

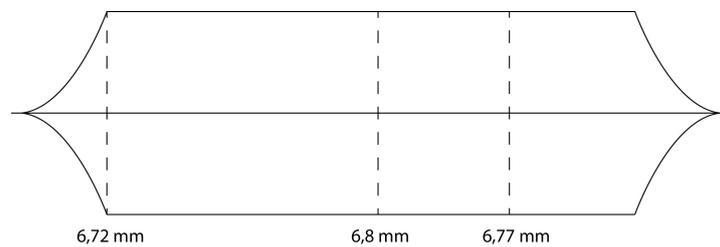


Abbildung 4.2: Probenhöhe längs des Querschnitts (Durchmesser $d=30$ mm) nach der HPT-Verformung.

Nach Ende des Prozesses lag eine leicht gewölbte Probe mit einer maximalen Höhe von 6,8 mm und einer minimalen Höhe von 6,72 mm vor (siehe Abbildung 4.2).

¹Prozessdatum 02.02.2011

4.3 Probenpräparation für differenz-dilatometrische Messungen

Aus den HPT-Rohlingen wurden Messproben mit wassergekühlten Feinmechaniksägen herausgeschnitten. Eine der verwendeten Sägen war mit einer Siliziumcarbid Trennscheibe (Montanuniversität Leoben), die andere mit einer Diamanttrennscheibe (Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Graz, Dicke des Sägeblättes $d = 0,32$ mm) ausgestattet. Es wurden Proben unterschiedlicher Orientierung herausgesägt (siehe Abbildung 4.4 und Tabelle 4.3). Da einerseits die differenz-dilatometrischen Messergebnisse mit kleinerer Probengrundfläche genauer werden, andererseits jedoch eine lotrechte Ausrichtung der Proben im Dilatometer sicherzustellen ist, wurde beim Heraussägen ein Probenquerschnitt von in etwa 2×2 mm gewählt.

Wie in Abbildung 4.3 dargestellt, werden mit axial, tangential und radial stehende, in Radiusrichtung liegende bzw. in Tangentenrichtung liegende Stifte bezeichnet.

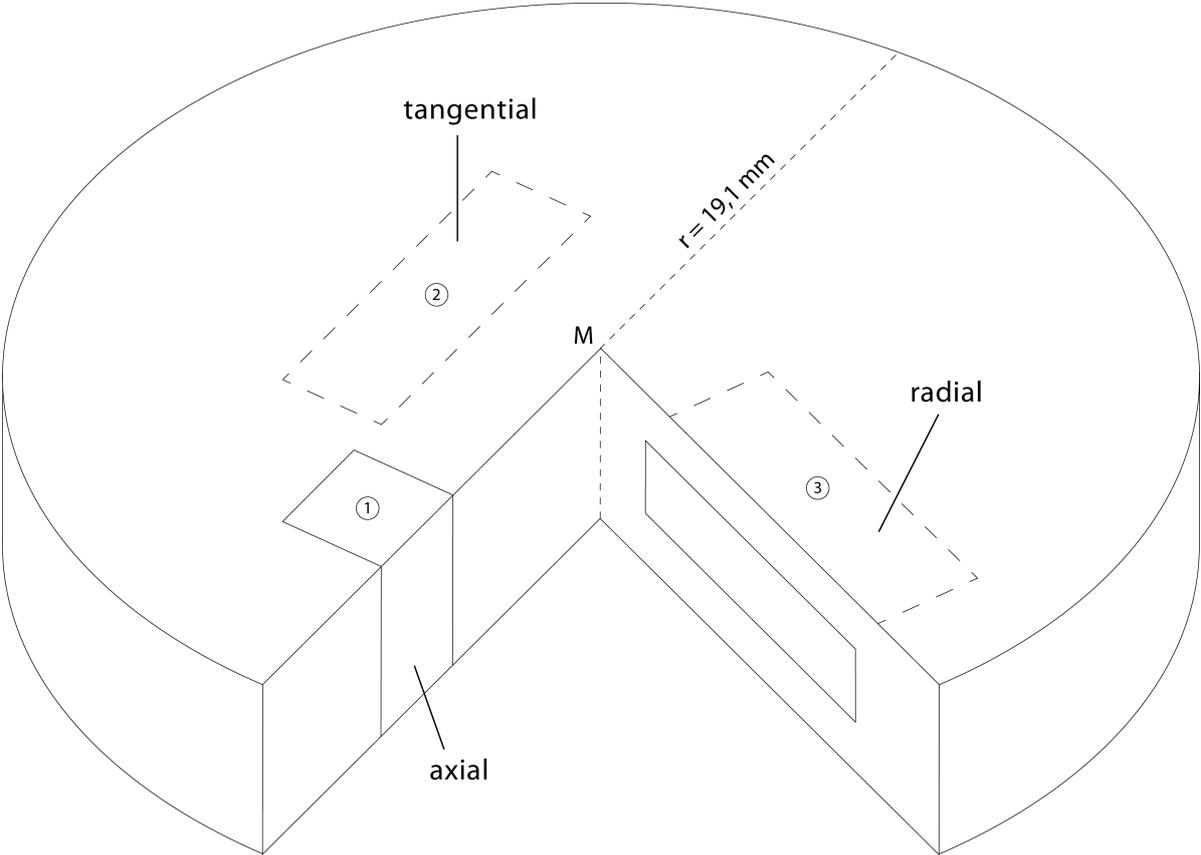
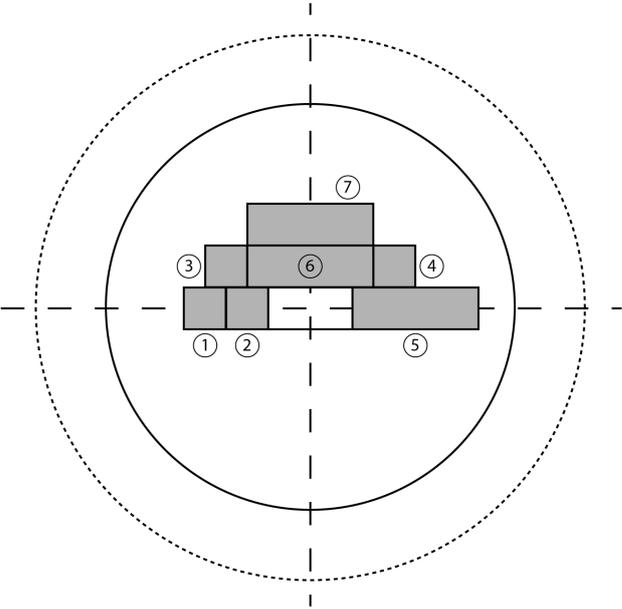


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der untersuchten Probenorientierungen.

a) Scheibe I



b) Scheibe II

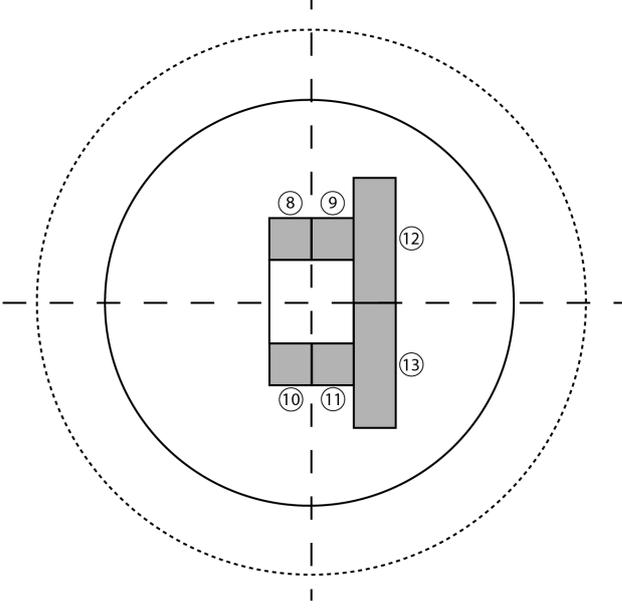


Abbildung 4.4: Schematische Draufsicht der beiden HPT-verformten Scheiben mit den Positionen und Orientierungen der verwendeten Dilatometerproben: ①-④, ⑧-⑪ axiale Proben, ⑤ radiale Probe, ⑥ ⑦ ⑫ ⑬ tangentielle Proben.

a) Scheibe I

	Bezeichnung	Nr. (Abb. 4.4)	Probenlänge [mm]
axial 1	I-A1	1	$6,74 \pm 0,01$
axial 2	I-A2	2	/
axial 3	I-A3	3	$6,76 \pm 0,01$
axial 4	I-A4	4	$6,84 \pm 0,01$
tangential 1	I-T1	7	$7,52 \pm 0,01$
tangential 2	I-T2	6	$7,56 \pm 0,01$
radial 1	I-R1	5	$6,67 \pm 0,01$
Referenz	/	/	$6,75 \pm 0,01$

b) Scheibe II

axial 5	II-A5	9	$6,76 \pm 0,01$
axial 6	II-A6	11	$6,76 \pm 0,01$
axial 7	II-A7	8	$6,73 \pm 0,01$
axial 8	II-A8	10	$6,78 \pm 0,01$
tangential 3	II-T3	12	$6,81 \pm 0,01$
tangential 4	II-T4	13	$6,64 \pm 0,01$

Tabelle 4.3: Bezeichnung und Länge aller verwendeten Probenstifte.

Der als Referenz herangezogene Probenstift stellt das weiß markierte Mittelstück in Abbildung 4.4 dar. Diese Referenzprobe wurde vor Beginn der Messungen bis zu einer Temperatur von 775 K bei einer Heizrate von 6 K/min ausgeheilt.

Um Kontaminationen durch äußere Einflüsse so gering als möglich zu halten, wurde beim Heraussägen aller Probenstifte darauf geachtet, dass diese komplett aus dem Inneren der HPT-verformten Reineisenscheibe stammen. Die Ober- und Seitenflächen, die direkten Kontakt zur Probenaußenfläche hatten und der Sandstrahlung ausgesetzt waren, wurden händisch um ca. 0,5 mm abgeschliffen.

Durch die händische Justierung während des Sägevorganges und die etwas gewölbte Form der Probe konnte von einer Planparallelität der Seitenflächen bei den Probenstiften grundsätzlich nicht ausgegangen werden. In Querrichtung hatte dies auf das Messer-

gebnis keinen Einfluss, in Längsrichtung mussten jedoch die beiden an den Glasstempeln anliegenden Oberflächen nachgeschliffen werden, um die hohe Genauigkeit des Dilatometers aufrecht zu erhalten und eine gewisse Stabilität während des Messvorganges zu garantieren. Dazu wurde eine Seitenfläche des Probenstiftes ausgewählt und durch Einritzen markiert. Nach anschließender Fixierung mit Superkleber in einem eigens dafür vorgesehenen Probenhalter (siehe Abbildung 4.5) wurde zunächst die Grundfläche mit feinem Schleifpapier abgeschliffen und der Kleber anschließend durch Ultraschall abgelöst. Dieser Vorgang wurde, unter Beachtung der eingeritzten Markierung, für die Deckfläche wiederholt. Die Planparallelität wurde dann als zufriedenstellend akzeptiert, wenn bei einer Auf- und Abwärtsbewegung der Probe zwischen den Glasstempeln im Dilatometer keine für das freie Auge sichtbare Wackelbewegung mehr auftrat. Eine zusätzliche optische Überprüfung erfolgte durch eine Fixierung in einer Mikrometerschraube längs der langen Kante. Lag die Probe nicht an beiden Seiten homogen am Bolzen der Mikrometerschraube an, so war ein erneuter Schleifvorgang notwendig.

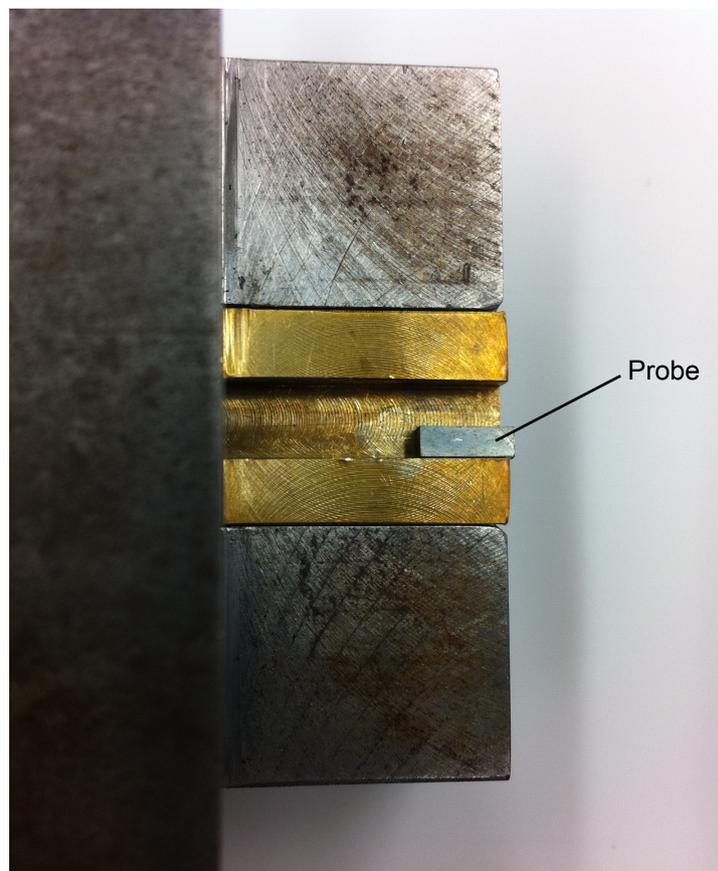


Abbildung 4.5: Probenhalterung zum planparallelen Abschleifen von Grund- und Deckfläche der mit Superkleber fixierten Dilatometerproben.

Da eine differenz-dilatometrische Messung Längenänderungen bis in den Nanometerbereich detektieren kann, ist eine genaue Längenmessung des zu messenden Stiftes von großer Bedeutung. Hierzu wurde sowohl eine Messung mit einer Schiebelehre als auch mit einer Mikrometerschraube (Messfehler $\pm 0,01$ mm) durchgeführt.

4.4 Probenpräparation für andere Messungen

Zur weiteren Analyse und zum besseren Verständnis wurden ergänzend zu den dilatometrischen Untersuchungen Differential Scanning Calorimetry oder kurz DSC-Messungen als auch Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Der Vollständigkeit halber wird hier kurz auf die dafür benötigten Probenpräparationen eingegangen.

Da bei einer DSC-Messung thermodynamische Parameter gemessen und daraus die spezifische Wärmekapazität C_p berechnet wird, hat die Orientierung der Probe auf das Ergebnis keinen Einfluss. Wie in Abbildung 4.6 sichtbar, wurde hierfür ein axialer Stift mit 2x2 mm Grundfläche circa 6 mm vom Mittelpunkt der Probenscheibe entfernt herausgesägt und daraus ein Mittelstück von ca. 1 mm Höhe freigelegt. Durch den großen Abstand zum Scheibenmittelpunkt konnte ein Verformungsgrad ϵ weit über der Sättigungsverformung und somit eine gute Vergleichbarkeit mit den dilatometrischen Messungen garantiert werden.

Für die Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop wurde, wie in Abbildung 4.6 sichtbar, ein axialer Stift aus der Probenscheibe herausgeschnitten, woraus vier kleinere Proben mit einer Höhe von 1,7 bis 1,75 mm präpariert wurden. Um Aussagen über die Entwicklung von Korngrößen und Kornform treffen zu können, wurde eine Probe im unbehandelten Zustand belassen, während die drei übrigen Proben einer unterschiedlichen Temperaturbehandlung unterzogen wurden. Da wiederum von einer Oberflächenkonta-

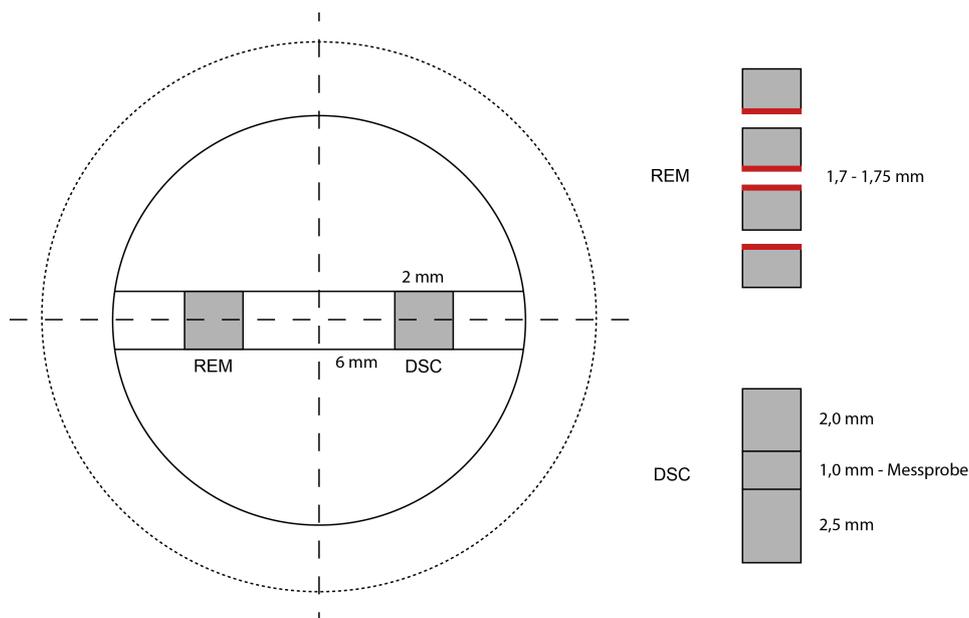


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der Positionen und Abmessungen der Proben für DSC und REM-Untersuchungen (betrachtete Oberflächen rot markiert).

mination auszugehen war, wurden die nach außen ragenden Flächen der obersten und untersten Probe farbig markiert und nicht für die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen herangezogen.

5 Dilatometrische Untersuchungen

5.1 Experimentelle Vorgehensweise

5.1.1 Probeneinbau

Vor der Untersuchung wurden alle Proben gereinigt. Danach wurde die zu messende Probe gemeinsam mit einer vollständig ausgeheilten Referenzprobe desselben Materials stehend zwischen einer Probenplattform und zwei Stempeln in das Differenzdilatometer eingebaut (Abbildung 5.1). Die verwendete Apparatur bietet den Vorteil, dass die Probenstifte keine fix vorgegebenen Abmessungen aufweisen müssen. Die verwendeten Stifte wiesen eine Ausdehnung in Messrichtung von ca. 6-7 mm, quer zur Messrichtung eine annähernd quadratische Grundfläche mit Seitenlängen von 2-3 mm auf.

Der Anpressdruck, den die Stempel auf die Eisenstifte ausüben, kann vom Gerät über die Funktion des so genannten automatischen Nullabgleichs eingestellt werden und bietet eine zusätzliche Kontrollmöglichkeit für die Planparallelität der Probenoberflächen und den ordnungsgemäßen Einbau. Um Oxidationen an den Probenoberflächen zu unterdrücken, wurden die Messungen unter Argon-Atmosphäre bei Standarddruck mit einer maximalen Durchflussrate von 5 l/h durchgeführt. Vor den Messungen erfolgte eine fünfzehnminütige Spülung der Apparatur mit etwa 50 Litern Argon. Um korrekte Messergeb-



Abbildung 5.1: Positionierung von Referenz- (links) und der Messprobe (rechts) zwischen den Glasstempeln bei geöffnetem Dilatometer.

nisse und Grafiken zu erhalten, ist es von entscheidender Bedeutung im Messprogramm *WIN – DL* die zuvor bestimmten korrekten Ausgangslängen des Probenstiftes und der Referenzprobe bis auf 0,01 mm genau anzugeben.

Zu Beginn jeder Messung wurde das Messsystem auf 275 K abgekühlt und für zehn Minuten bis zum Beginn des linearen Aufheizens gehalten. Dieser Schritt ist notwendig, um nach dem Einschwingen einen klar definierten und reproduzierbaren Ausgangspunkt für die Messreihe zu gewährleisten. Anschließend startet die Längenmessung und der lineare Aufheizvorgang auf die vorgegebene Zieltemperatur von 725 bzw. 775 K setzt ein. Der Abkühlvorgang nach Erreichen der Maximaltemperatur wurde bei allen Versuchen mit einer Heizrate von 20 K/min durchgeführt. Dies ist der höchste Wert, den die Apparatur

problemlos bewerkstelligen kann.

5.1.2 Auswertung

Für die Auswertung und graphische Darstellung der Messkurven wurde das Softwareprogramm *TA – WIN* des Dilatometer-Messtandes verwendet. In der vorliegenden Arbeit wurde die Differenz der relativen Längenänderungen von Referenz- und Messprobe als Funktion der Temperatur bzw. der Zeit dargestellt. Auf diese Weise wird die thermische Ausdehnung eliminiert, wenn man davon ausgeht, dass die thermische Ausdehnung von Mess- und Referenzprobe identisch sind.

Änderungen der Längendifferenz mit der Temperatur beruhen auf irreversiblen Ausheilungsprozessen in der Probe, der auftretende Hub ist entsprechend der Richtung der Längenänderung positiv (Wachstum) oder negativ (Schrumpfung). Die Differenzkurve kann durch äußere Einflüsse und nicht zu vermeidende kleinere Vibrationen aus der Umgebung verschieden stark verrauscht sein. Der Grad der Verrauschung schwankt mit der Heizrate und ist für hohe Heizraten relativ gering, was auch in der Beispielkurve für eine Heizrate von 6 K/min in Abbildung 5.2 sichtbar ist.

Abbildung 5.2 zeigt auch, dass zusätzlich zur Differenzkurve eine Darstellung der ersten Temperaturableitung in den Illustrationen gewählt wurde. Die Messkurve wurde mit einer kubischen Splinefunktion so stark geglättet, dass einerseits die Ableitung eine optisch möglichst glatte Kurve ergibt, die unverrauschte Kurve jedoch andererseits nicht zu stark von der ursprünglichen Messkurve abweicht.

Anmerkung: Die Signalglättung wurde nur zur Bildung der Ableitung herangezogen, die Differenzkurven sind alle im Original dargestellt.

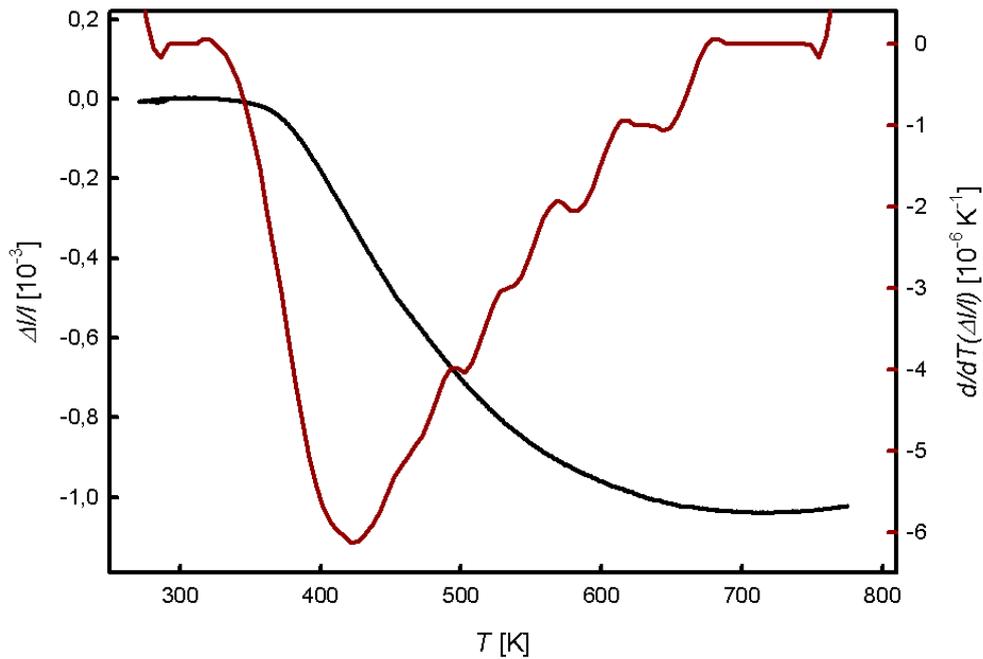


Abbildung 5.2: Beispiel einer differenz-dilatometrischen Messkurve $\frac{\Delta l}{l}$ in Abhängigkeit der Temperatur T (schwarz) und deren erste Temperaturableitung (rot).

Jeder Scheitelpunkt in der ersten Ableitung der Differenzkurve nach der Temperatur zeigt bei konstanter Heizrate die Temperatur an, an der die Reaktionsrate der Ausheilprozesse ein Maximum erreicht.

In Abbildung 5.3 ist deutlich die Irreversibilität der durch Ausheil- und Rekristallisationsprozesse verursachten Volumsänderungen sichtbar. Die anfangs parallel verlaufenden Kurven der Längenänderungen $\frac{\Delta l}{l}$ von Referenz- und Messprobe (schwarz) trennen sich zu Beginn des ersten Aufheizvorganges und durchlaufen nach diesem Punkt nahezu parallel den restlichen ersten und den kompletten zweiten Temperaturzyklus. Entsprechend zeigt die Differenzkurve, in rot dargestellt, einen einzelnen dominanten Peak, gefolgt von einem anschließend nahezu konstanten Verlauf. Wie später eingehender erläutert wird, ist bei Reineisen nach Ende des Aufheizvorganges bei 725-775 K ein Großteil der eingebrachten Defekte verschwunden und die Proben sind damit vollständig ausgeheilt.

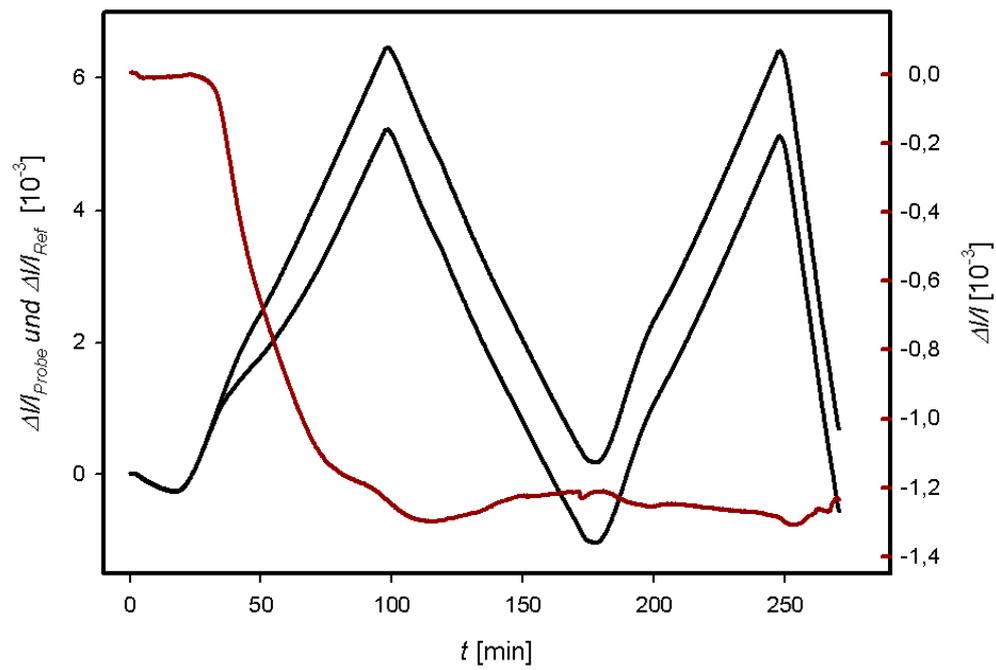


Abbildung 5.3: Darstellung des Probenverhaltens bei zwei aufeinanderfolgenden Aufheizvorgängen bei einer Heizrate von 6 K/min. In schwarz sind die rein thermische Längenänderung der Referenzprobe $\frac{\Delta l}{l}|_{\text{Ref}}$ und die Längenänderung der Messprobe $\frac{\Delta l}{l}|_{\text{Probe}}$ dargestellt, in rot deren Differenz $\frac{\Delta l}{l} = \frac{\Delta l}{l}|_{\text{Probe}} - \frac{\Delta l}{l}|_{\text{Ref}}$.

5.2 Messserie I: Proben in axialer Richtung

Für die erste Messserie wurden insgesamt vier Probenstifte in axialer, zwei in tangentialer und einer in radialer Richtung, sowie eine Referenzprobe aus der ersten HPT-verformten Reineisenscheibe verwendet (siehe Abbildung 4.4). Die differenz-dilatometrische Vermessung erfolgte bei unterschiedlich hohen Heizraten. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird die Bezeichnung der einzelnen Probenstifte in der Form **I-A1** abgekürzt. Dabei bezeichnet die römische Ziffer I bzw. II die Probenserie, der Buchstabe A, T oder R die Orientierung der Probe (axial, tangential, radial) und die nachfolgende Zahl die Nummerierung. In nachfolgender Tabelle 5.1 ist für jede Probe dieser Messserie der zugehörige Verformungsgrad laut Gleichung 3.3 und die verwendete Heizrate aufgelistet.

Bezeichnung	Verformungsgrad	Heizrate [K/min]
I-A1	40 ± 2	6
I-A2	24 ± 2	6
I-A3	>30	3
I-A4	>30	1,5
I-T1	34 ± 2	6
I-T2	19 ± 2	3
I-R1	31 ± 2	6

Tabelle 5.1: Bezeichnung, Verformungsgrad $\epsilon =$ und Heizrate aller Proben aus Messserie I (vergleiche auch Abbildung 4.4 und Tabelle 4.3).

Wie die dilatometrischen Messkurven zeigen, erfolgt das irreversible Ausheilen von freiem Volumen in den axialen Proben über einen weiten Temperaturbereich von 275 bis 775 K.

Für eine Heizrate von 6 K/min wird eine gesamte relative Längenänderung von

$$\left. \frac{\Delta l}{l} \right|_{\text{ges}} = -1,02 \times 10^{-3} \quad (\text{I-A1})$$

(Abbildung 5.4) und für 3 K/min ein Wert von

$$\left. \frac{\Delta l}{l} \right|_{\text{ges}} = -0,98 \times 10^{-3} \quad (\mathbf{I-A3})$$

(Abbildung 5.5) ermittelt.

Eine Unterteilung der Messkurve in mehrere Stufen bzw. Plateaus, wie es bei einer differenz-dilatometrischen Messung von Nickel [19] und anderen Materialien möglich ist, kann für axiale Fe-Proben nicht erfolgen. Die Hintergründe dazu werden in einem späteren Kapitel noch ausführlicher erläutert, es deutet jedoch vieles auf das simultane Ablaufen mehrerer Ausheil- und Rekristallisationsprozesse hin, die möglicherweise eine unterschiedliche Heizratenabhängigkeit besitzen.

Betrachtet man die Ableitungen $d(\frac{\Delta l}{l})/dT$ für die Messungen bei 6 K/min bzw. bei 3 K/min (siehe Abbildung 5.4 und Abbildung 5.5), so ist auch im Falle der Temperaturableitungen nur eine Stufe erkennbar. Das Extremum in der Ableitung gibt jene Temperatur an, an der die Reaktionsrate ihr Maximum erreicht. Welche Art von submikrokristallinen Defekten in diesem Bereich bevorzugt ausheilen bzw. ob bereits Kornwachstum stattfindet, kann durch die differenz-dilatometrischen Messkurven allein nicht eruiert werden.

Mit zunehmender Heizrate verschiebt sich das Minimum in der Ableitung von 398 K (3 K/min) zu der höheren Temperatur von 424 K (6 K/min). Es fällt auf, dass die Temperatur des Extremwertes der Ableitung (412 K) für die Heizrate 1,5 K/min zwar wie erwartet niedriger ist als bei 6 K/min (424 K), aber andererseits höher als bei 3 K/min (398 K). Bemerkenswert ist ferner, dass mit abnehmender Heizrate die gesamte Längenänderung $\left. \frac{\Delta l}{l} \right|_{\text{ges}}$ geringfügig abnimmt (vgl. Übersicht in Abbildung 5.7). Für die mit

einer Heizrate von 1,5 K/min vermessende Probe beträgt diese

$$\left. \frac{\Delta l}{l} \right|_{\text{ges}} = -0,86 \times 10^{-3} \quad (\text{I-A4})$$

(Abbildung 5.6).

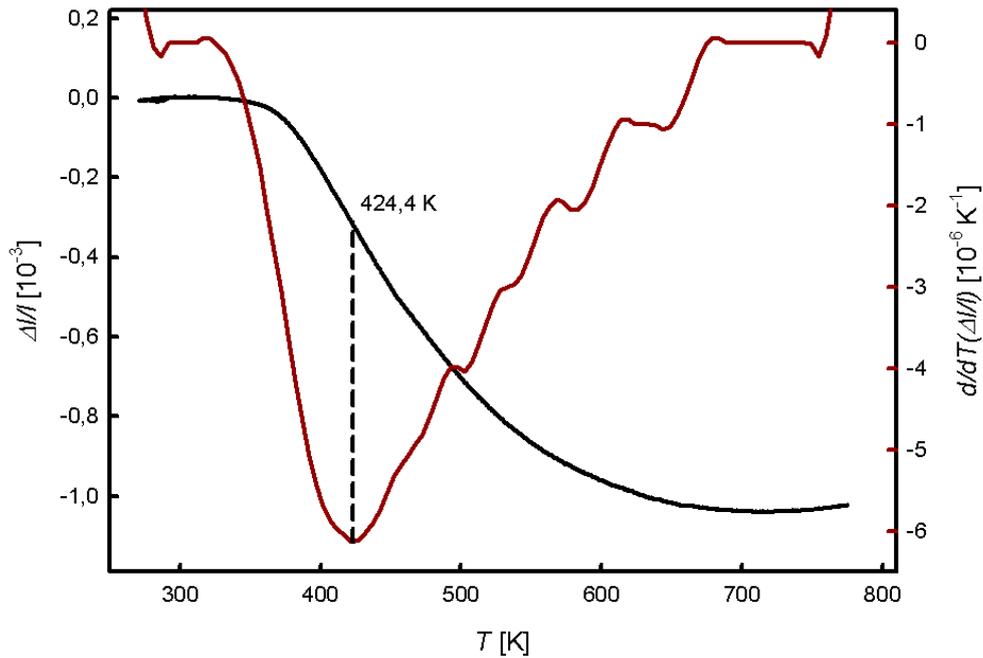


Abbildung 5.4: Dilatometrische Differenzkurve $\frac{\Delta l}{l}$ über Temperatur T für die axiale Probe **I-A1** bei einer Heizrate von 6 K/min. Die rechte Ordinate bezieht sich auf die erste Temperaturableitung (rote Kurve).

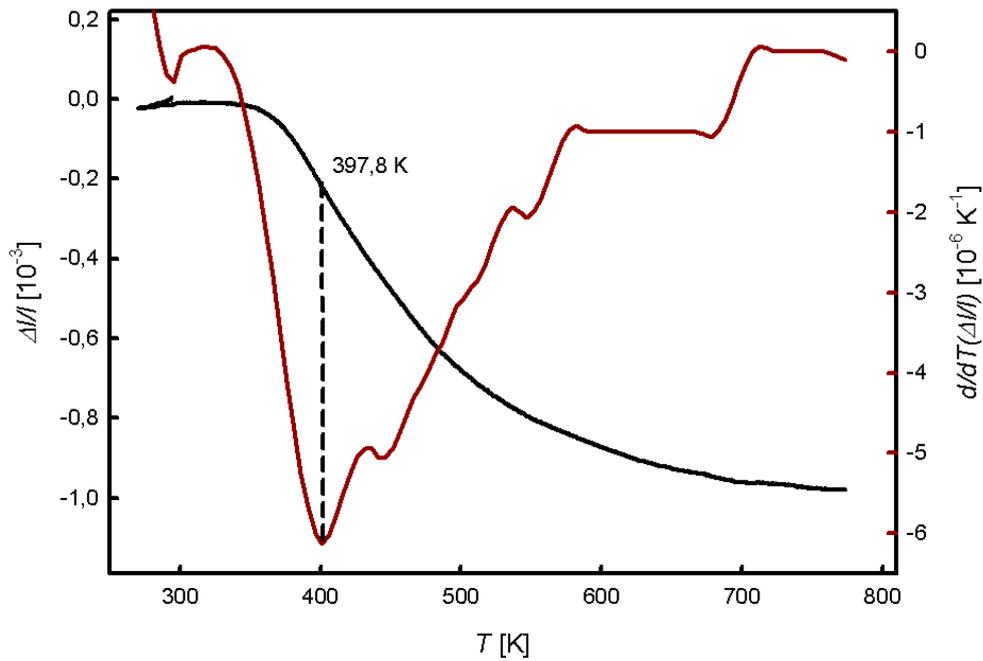


Abbildung 5.5: Dilatometrische Differenzkurve $\frac{\Delta l}{l}$ über Temperatur T für die axiale Probe **I-A3** bei einer Heizrate von 3 K/min. Die rechte Ordinate bezieht sich auf die erste Temperaturableitung (rote Kurve).

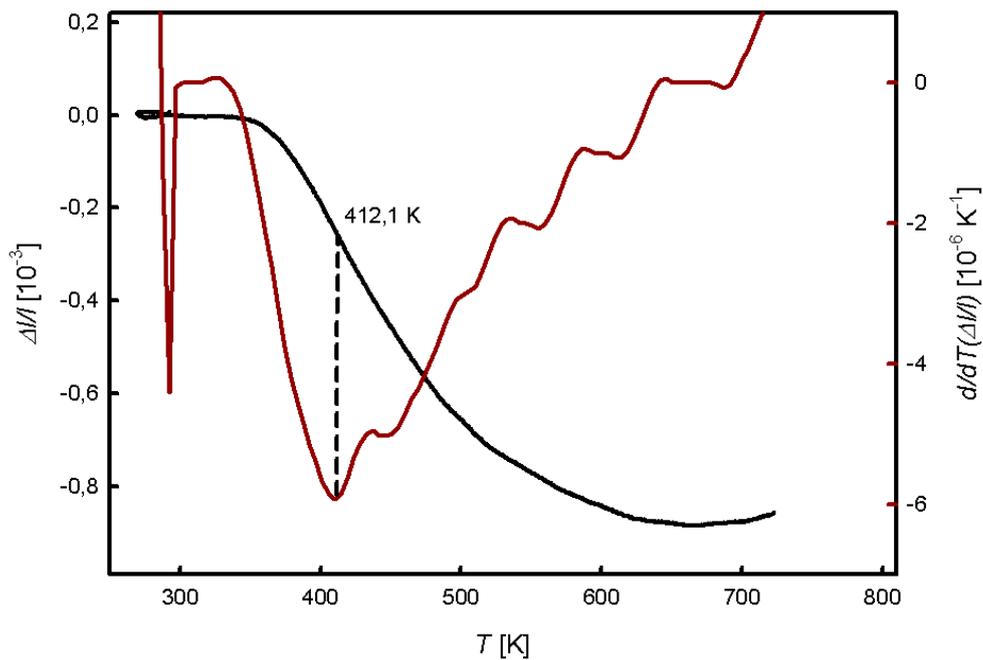


Abbildung 5.6: Dilatometrische Differenzkurve $\frac{\Delta l}{l}$ über Temperatur T für die axiale Probe **I-A4** bei einer Heizrate von 1,5 K/min. Die rechte Ordinate bezieht sich auf die erste Temperaturableitung (rote Kurve).

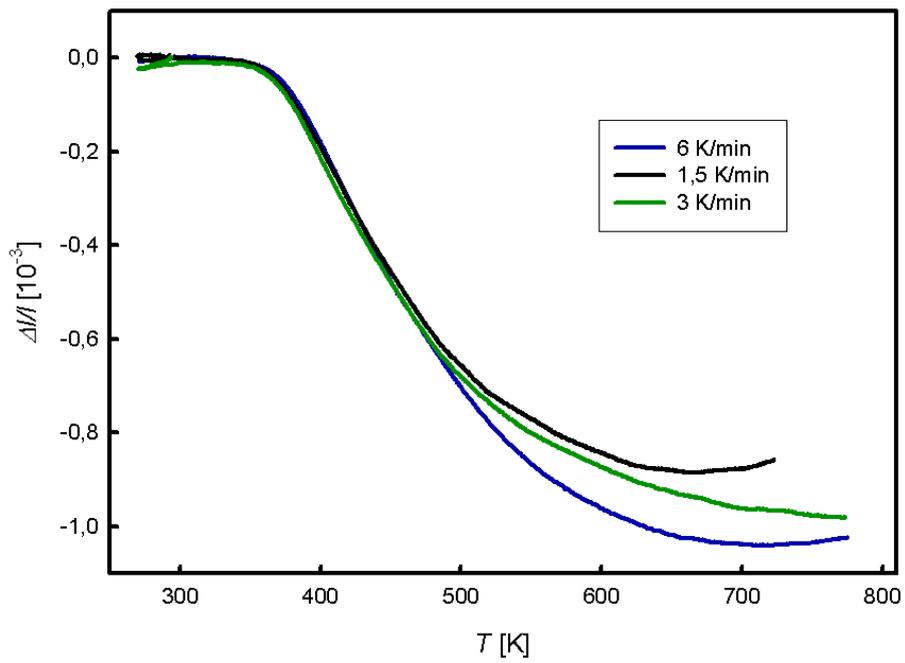


Abbildung 5.7: Vergleich der dilatometrischen Differenzkurven $\frac{\Delta l}{l}$ über der Temperatur T für verschiedene Heizraten für die axialen Proben **I-A1**, **I-A3** und **I-A4** (vgl. Abb. 5.4 - 5.6).

5.3 Messserie I: Proben in tangentialer Richtung

Die Proben in tangentialer Richtung zeigen ein deutlich anderes Verhalten bei der Längenänderung im Vergleich zu den entsprechenden Proben in axialer Richtung. Nach einem anfänglichen schnellen und steilen Prozess in positiver Richtung (Längenzunahme), welcher im folgenden als Prozess A bezeichnet wird, erfährt die Kurve bei 500-525 K eine Richtungsänderung und verläuft bis zu einer Temperatur von ca. 650 K ähnlich steil nach unten (Prozess B). Im hohen Temperaturbereich wird letztendlich ein weiteres Wachstum der Probe beobachtet (Prozess C), was in einer positiven Gesamtlängenänderung von

$$\left. \frac{\Delta l}{l} \right|_{\text{ges}} = 0,24 \times 10^{-3} \quad (\text{I-T1})$$

bei 6 K/min und

$$\left. \frac{\Delta l}{l} \right|_{\text{ges}} = 0,26 \times 10^{-3} \quad (\text{I-T2})$$

bei 3 K/min resultiert.

Bei der geringen Heizrate (3 K/min, Abb. 5.9) liegt das Maximum der Messkurve am Ende von Prozess A bei niedrigerer Temperatur (511 K) im Vergleich zur höheren Heizrate (525 K bei 6 K/min, Abb. 5.8). Zudem ist für 3 K/min die Amplitude des Prozesses B kleiner. Betrachtet man weiters das in einem niederen Temperaturbereich auftretende Maximum der Ableitungskurven, so verschiebt sich dieses von 425 K (6 K/min) zu einem Wert von 409 K (3 K/min). Die Ableitungsminima sind für beide Kurven mit Werten von 575 K (6 K/min) bzw. 576 K (3 K/min) nahezu ident.

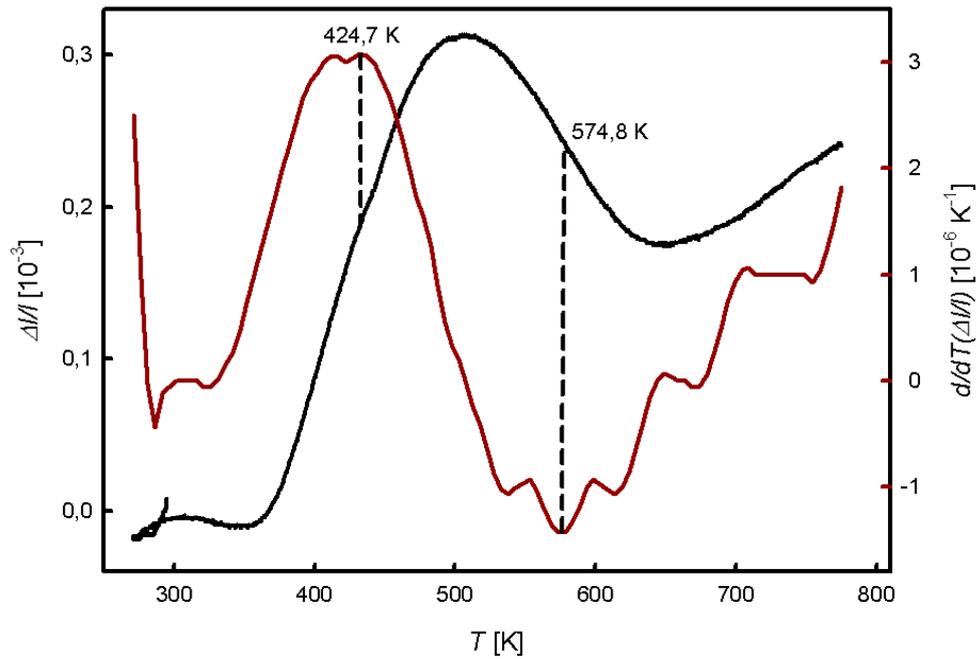


Abbildung 5.8: Dilatometrische Differenzkurve $\frac{\Delta l}{l}$ über Temperatur T für die tangentiale Probe **I-T1** bei einer Heizrate von 6 K/min. Die rechte Ordinate bezieht sich auf die erste Temperaturableitung (rote Kurve).

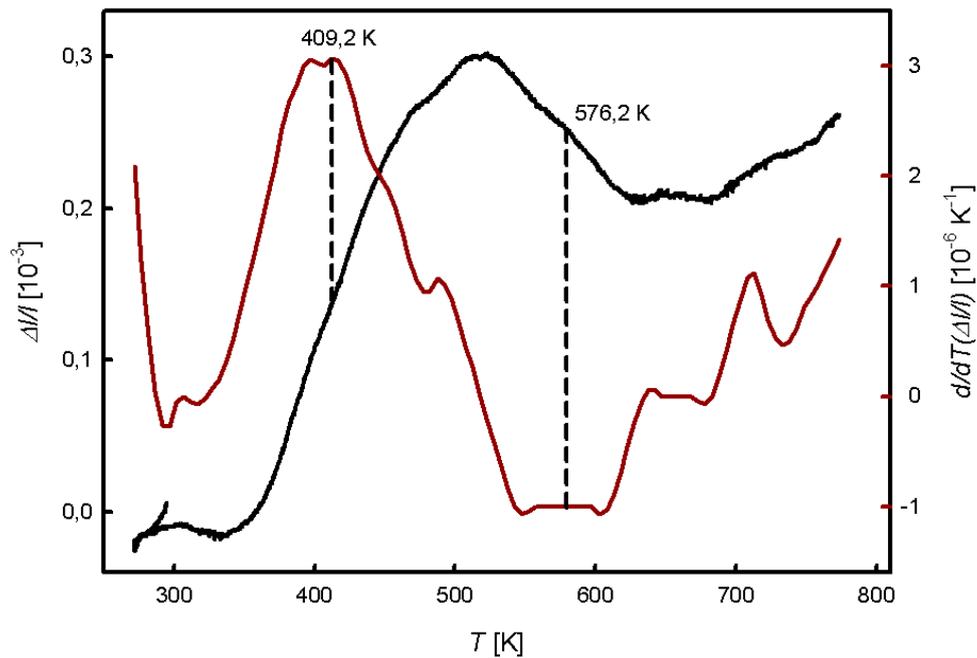


Abbildung 5.9: Dilatometrische Differenzkurve $\frac{\Delta l}{l}$ über Temperatur T für die tangentiale Probe **I-T2** bei einer Heizrate von 3 K/min. Die rechte Ordinate bezieht sich auf die erste Temperaturableitung (rote Kurve).

5.4 Messserie I: Probe in radialer Richtung

Die Messkurve des bei einer Heizrate von 6 K/min vermessenen radial herausgeschnittenen Stiftes (siehe Abbildung 5.10) besitzt einen Verlauf, der sich von den in Kap. 5.2 und 5.3 beschriebenen axialen und tangentialen Kurven unterscheidet. Neben einem sehr frühen Beginn bei etwa 300 K können drei Stufen in den Temperaturbereichen 300-395 K, 395-475 K und 475-675 K unterschieden werden. Auch die erste Temperaturableitung zeigt mehrere Extremstellen, wobei die beiden Minima bei 335 und 525 K und das Maximum bei 429 K angesiedelt sind.

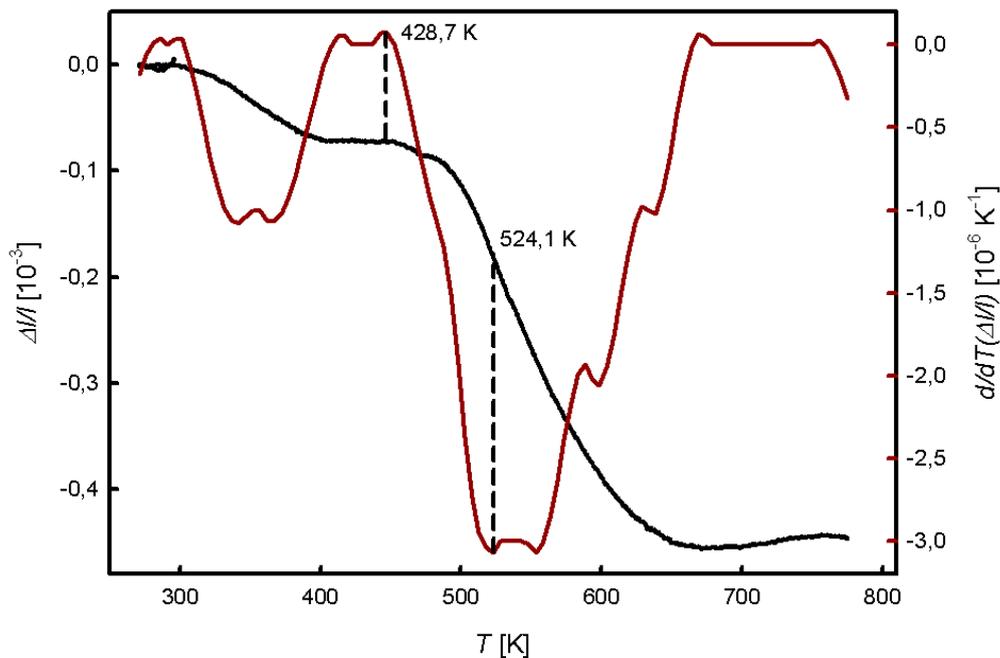


Abbildung 5.10: Dilatometrische Differenzkurve $\frac{\Delta l}{l}$ über Temperatur T für die radiale Probe **I-R1** bei einer Heizrate von 6 K/min. Die rechte Ordinate bezieht sich auf die erste Temperaturableitung (rote Kurve).

5.5 Messserie II: Proben in axialer Richtung

Für die nächste Messserie wurden aus der zweiten HPT-Probenscheibe vier axiale und zwei tangentielle Stifte herausgesägt (siehe Abbildung 4.4) und wiederum bei unterschiedlichen Heizraten differenz-dilatometrisch vermessen. Für die Untersuchung der axialen Stifte aus dieser Messserie, welche sich vor allem im Probenalter gegenüber jenen aus Kap. 5.2 unterscheiden, wurden wiederum Heizraten von 6 K/min (Abb. 5.11), 3 K/min (Abb. 5.12) und 1,5 K/min (Abb. 5.13), sowie zusätzlich die Heizrate von 0,75 K/min (Abb. 5.14), gewählt. Die Probenbezeichnung erfolgte analog zu Kapitel 5.2.

Bezeichnung	Verformungsgrad	Heizrate [K/min]
II-A5	22 ± 2	6
II-A6	22 ± 2	3
II-A7	22 ± 2	1,5
II-A8	22 ± 2	0,75
II-T3	24 ± 2	1,5
II-T4	24 ± 2	0,75

Tabelle 5.2: Bezeichnung, Verformungsgrad und Heizrate aller Proben aus Messserie II (vergleiche auch Abbildung 4.4 und Tabelle 4.3).

Bei diesen Messungen erkennt man gegenüber den entsprechenden Messungen aus der ersten Serie (Abbildung 5.4, 5.5 und 5.6) einen ähnlichen Kurvenverlauf mit nahezu gleichem Gesamthub. Im Gegensatz zur Messserie I wird in der zweiten Messserie eine systematische Verschiebung des Extremwertes zu höheren Temperaturen mit steigender Heizrate beobachtet.

Diese Verschiebung der Differenzkurven zu höheren Temperaturen bei zunehmenden Heizraten kann in dieser Serie durch eine gemeinsame Darstellung der Messkurven für alle vier Heizraten in einem Plot nahezu makellos demonstriert werden (siehe Abbildung 5.15). Dies stellt eine gute Basis zur Bestimmung von Aktivierungsenergie und

Frequenzfaktor des Rekristallisationsprozesses mittels Kissinger-Analyse dar, deren Ergebnisse in einem späteren Kapitel diskutiert werden.

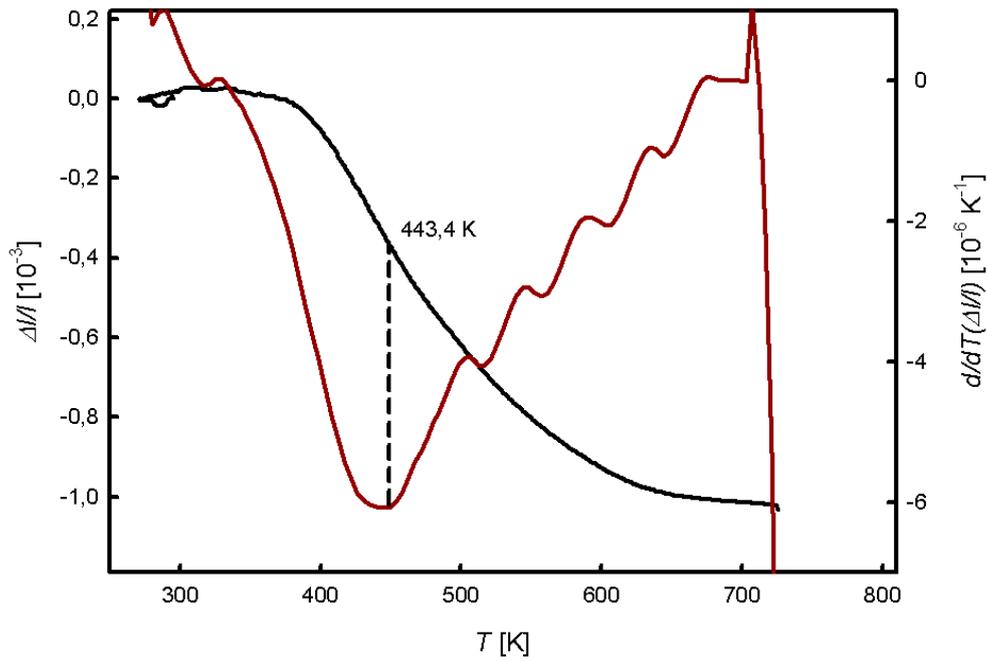


Abbildung 5.11: Dilatometrische Differenzkurve $\frac{\Delta l}{l}$ über Temperatur T für die axiale Probe **II-A5** bei einer Heizrate von 6 K/min. Die rechte Ordinate bezieht sich auf die erste Temperaturableitung (rote Kurve).

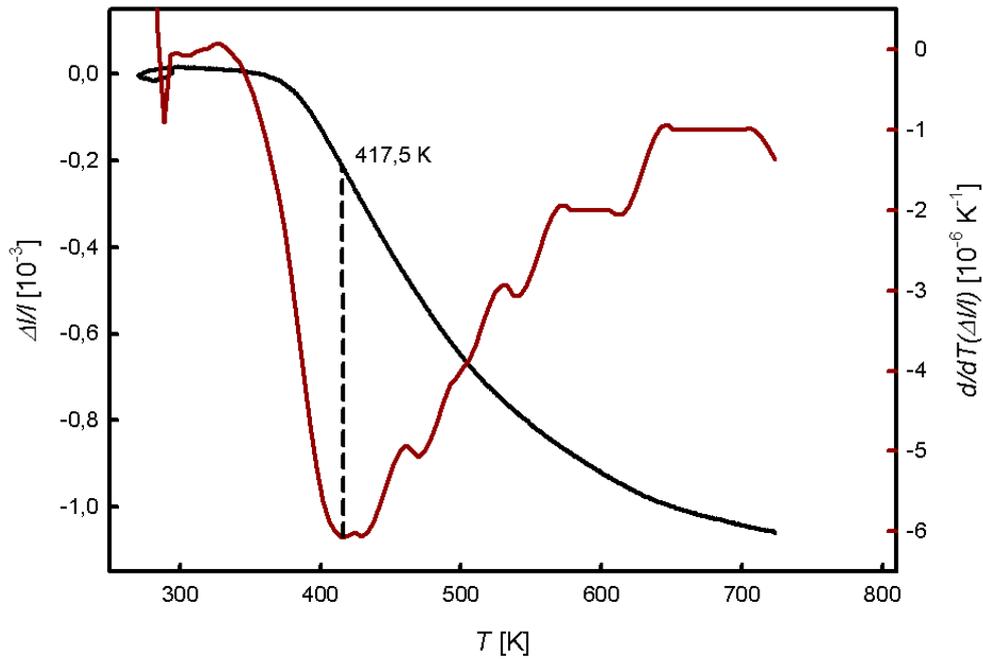


Abbildung 5.12: Dilatometrische Differenzkurve $\frac{\Delta l}{l}$ über Temperatur T für die axiale Probe II-A6 bei einer Heizrate von 3 K/min. Die rechte Ordinate bezieht sich auf die erste Temperaturableitung (rote Kurve).

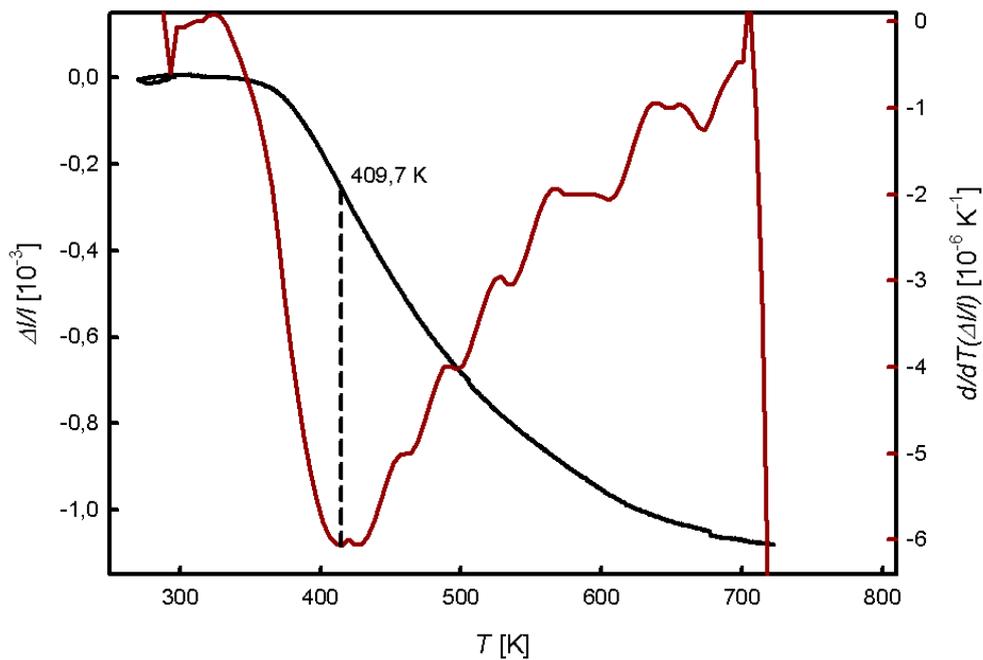


Abbildung 5.13: Dilatometrische Differenzkurve $\frac{\Delta l}{l}$ über Temperatur T für die axiale Probe II-A7 bei einer Heizrate von 1,5 K/min. Die rechte Ordinate bezieht sich auf die erste Temperaturableitung (rote Kurve).

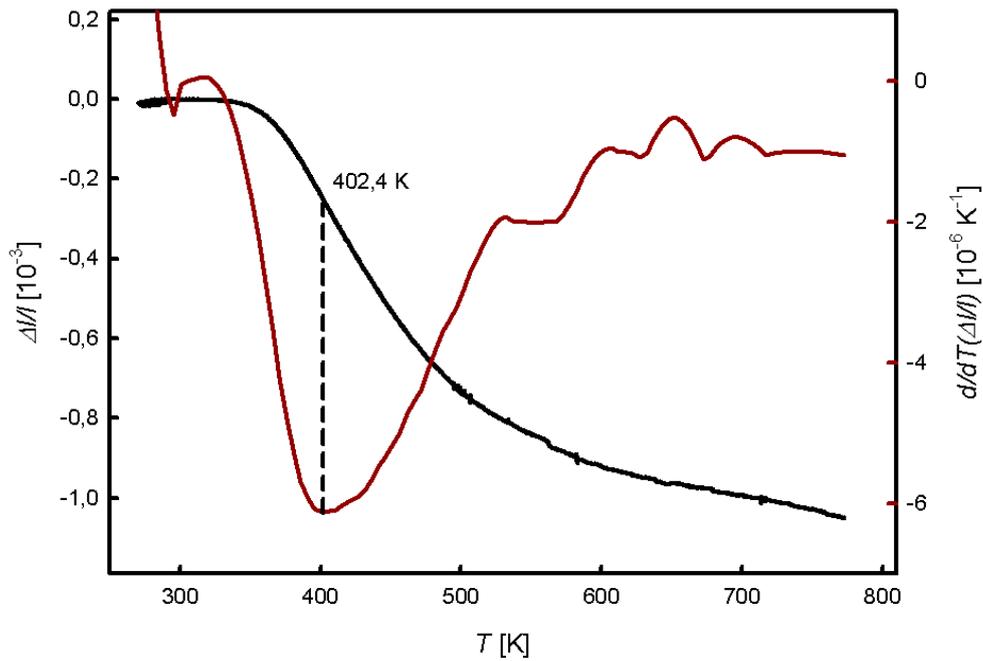


Abbildung 5.14: Dilatometrische Differenzkurve $\frac{\Delta l}{l}$ über Temperatur T für die axiale Probe **II-A8** bei einer Heizrate von 0,75 K/min. Die rechte Ordinate bezieht sich auf die erste Temperaturableitung (rote Kurve).

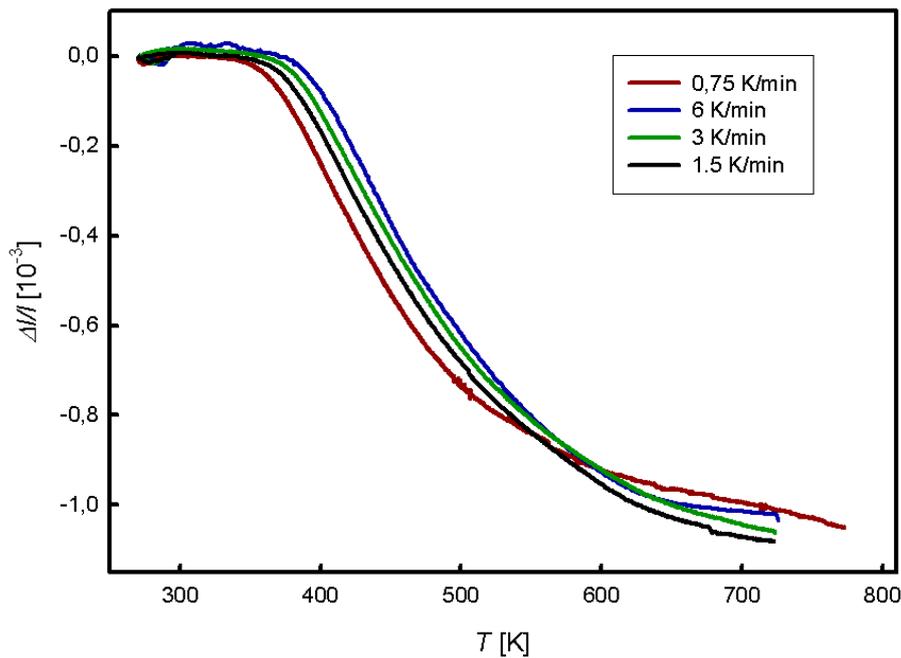


Abbildung 5.15: Vergleich der dilatometrischen Differenzkurven $\frac{\Delta l}{l}$ über der Temperatur T für verschiedene Heizraten für die axialen Proben **II-A5**, **II-A6**, **II-A7** und **II-A8** (vgl. Abb. 5.11 - 5.14).

5.6 Messserie II: Proben in tangentialer Richtung

Die zwei tangential herausgesägten Probenstifte aus der zweiten HPT-verformten Probe besitzen eine ausgeprägte Orientierungsabhängigkeit analog zu den Proben aus Messserie I. Es wurden Messungen bei Heizraten von 1,5 K/min (siehe Abbildung 5.16) und 0,75 K/min (siehe Abbildung 5.17) durchgeführt. Bei genauerer Betrachtung der Kurve in Abbildung 5.16 ist zu erkennen, dass diese ebenso wie die beiden Kurven für höhere Heizraten in den Abbildungen 5.8 und 5.9 eine Probenverlängerung bis zu einem Temperaturbereich von ca. 500 K, gefolgt von einer Kontraktion aufweist. Die Gesamtlängenänderung ist in allen drei Fällen positiv. Der Unterschied zu den vorherigen Messkurven besteht darin, dass trotz der deutlicheren Signalverrauschung in der Temperaturableitung im Bereich von ca. 370 K ein erstmalig auftretender Peak nach unten zu erkennen ist. Weiters steigt die $\frac{\Delta l}{l}$ -Kurve im hohen Temperaturbereich nicht wie in Messserie I an (Probenausdehnung), sondern bleibt ab ca. 615 K konstant (Abbildung 5.16) bzw. sinkt weiter ab (Abbildung 5.17).

Die bei 0,75 K/min vermessene Probe (Abbildung 5.17) weicht von den mit höheren Heizraten durchgeführten Messungen komplett ab und zeigt einen deutlich kleineren Hub im niedrigen Temperaturbereich, gefolgt von einem starken Abfall ohne weitere erkennbare Plateaus. Als einzige tangential vermessene Kurve wird eine negative Gesamtlängenänderung, eine Kontraktion der Probe, um etwa 0,02 % sichtbar. Die Ursachen für diesen besonderen Kurvenverlauf sind unklar und können wegen der fehlenden Möglichkeit einer Kontrollmessung nicht vollständig eruiert werden. Es ist jedoch anzunehmen, dass aufgrund der langen Messdauer Diffusionsprozesse einen höheren Stellenwert in der Bewegung von Kristalldefekten hatten und die Messkurve stärker beeinflussten.

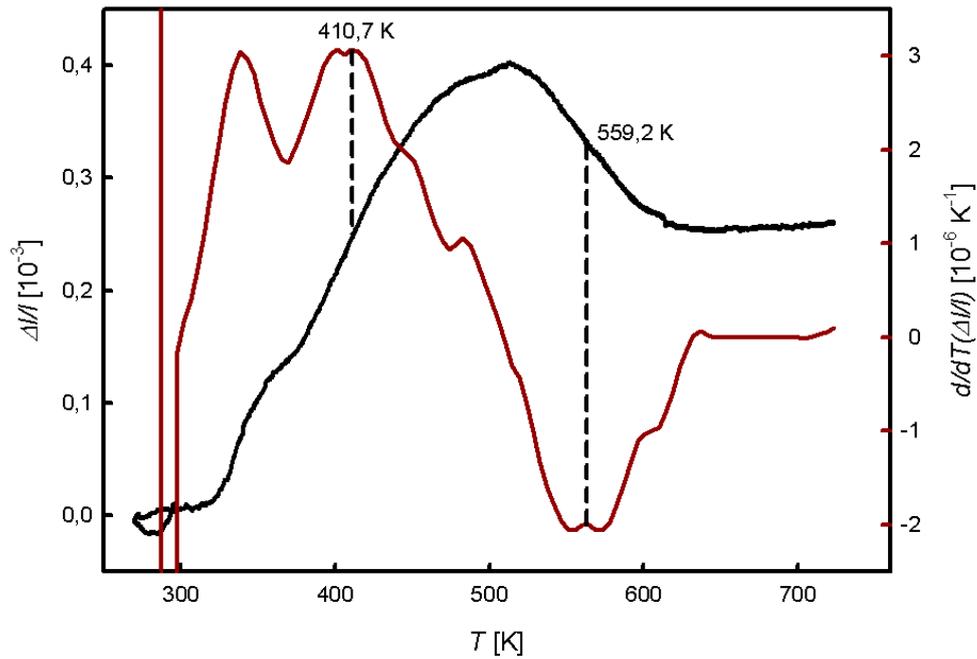


Abbildung 5.16: Dilatometrische Differenzkurve $\frac{\Delta l}{l}$ über Temperatur T für die tangentielle Probe **II-T3** bei einer Heizrate von 1,5 K/min. Die rechte Ordinate bezieht sich auf die erste Temperaturableitung (rote Kurve).

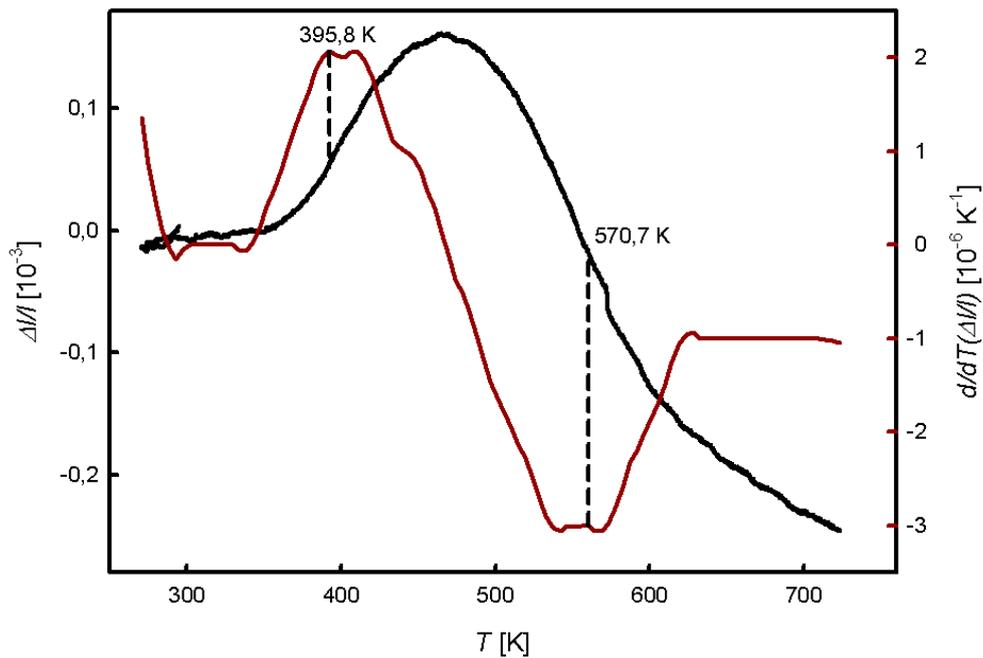


Abbildung 5.17: Dilatometrische Differenzkurve $\frac{\Delta l}{l}$ über Temperatur T für die tangentielle Probe **IT-T4** bei einer Heizrate von 0,75 K/min. Die rechte Ordinate bezieht sich auf die erste Temperaturableitung (rote Kurve).

5.7 Zusammenfassung der dilatometrischen Messergebnisse

In nachfolgender Tabelle sind alle Messergebnisse für die verschiedenen Probenorientierungen zusammengefasst.

	ϕ [K/min]	Probe	ϵ	$\frac{\Delta V}{V}_{ges}$ [10^{-3}]	$\frac{\Delta V}{V}$ [10^{-3}]
axial	6	I	40 ± 2	-1,022	-3,066
	3	I	>30	-0,980	-2,940
	1,5	I	>30	-0,857	-2,571
	6	II	22 ± 2	-1,033	-3,099
	3	II	22 ± 2	-1,062	-3,186
	1,5	II	22 ± 2	-1,082	-3,246
	0,75	II	22 ± 2	-1,050	-3,150
	tangential	6	I	34 ± 2	0,240
3		I	19 ± 2	0,262	0,785
1,5		II	24 ± 2	0,261	0,782
0,75		II	24 ± 2	-0,245	-0,736
radial		6	I	31 ± 2	-0,448

Die sehr ähnlichen Werte der Gesamtvolumensänderung $\frac{\Delta V}{V}$, sowohl für axiale als auch für tangential vermessene Proben, deuten auf eine gute Reproduzierbarkeit hin. Nach einer Mittelwertbildung erhält man als durchschnittliche Werte

$$\overline{\frac{\Delta V}{V}}_{axial} = 3,04 \times 10^{-3} \quad (5.1)$$

für axiale und

$$\overline{\frac{\Delta V}{V}}_{tang} = 0,76 \times 10^{-3} \quad (5.2)$$

für tangentliche Proben, sofern der Ausreißer bei einer Heizrate von 0,75 K/min nicht

beachtet wird.

Wie bereits zuvor erwähnt, ist besonders der Umstand, dass bei axialen Proben eine Volumsabnahme (negativer Wert) und bei tangentialen Proben eine Volumszunahme (positiver Wert) auftritt, beachtenswert.

5.8 Vergleichsmessungen an ARMCO-Fe Proben

Alle bisher in diesem Kapitel erläuterten Messungen wurden an HPT-verformten Eisenproben mit einem Reinheitsgrad von 99,98+% durchgeführt. An derselben Anlage wurden von Bernd Oberdorfer [25] zuvor bereits differenz-dilatometrische Messungen in axialer Richtung von ARMCO-Eisen mit einem angegebenen Reinheitsgrad von 99,8+% vorgenommen. Die Hauptmotivation einer Durchführung zusätzlicher Messungen an ARMCO-Fe besteht in der Frage, ob dort ebenso eine charakteristische Orientierungsabhängigkeit der Messkurven zu beobachten ist. Diese Fragestellung wurde im Laufe der Untersuchungen von B. Oberdorfer noch nicht behandelt.

Zuallererst wurde aus dem die Reineisenprobe umschließenden ARMCO-Eisenring ein axialer Stift mit einem deutlich im Sättigungsbereich liegendem Verformungsgrad ($\epsilon > 40$) herausgeschnitten und mit denselben Methoden wie zuvor präpariert und vermessen. Wie man am Vergleich der Messkurve in Abbildung 5.18 mit einer äquivalenten Kurve aus dem Inneren (Abbildung 5.4) sieht, liegt ein nahezu identischer Kurvenverlauf ohne sichtbare Abweichungen vor. Der Beginn des Ausheilprozesses liegt bei 350 K und ist in einem signifikant niedrigeren Temperaturbereich angesiedelt, als von B. Oberdorfer in seinen Messungen beobachtet. Als mögliche Erklärung kann man den Materialfluss nach außen während der HPT-Verformung heranziehen, der eine immer stärker werdende Vermischung des Reineisens mit dem Umgebungsmaterial zur Folge hatte.

Als zweiter Schritt wurde ein aus einer älteren ARMCO-Eisen-Messserie stammender und noch unausgeheilter Materialblock herangezogen und daraus ein Stift in tangentialer Richtung mit 2x2 mm Grundfläche und ca. 7 mm Länge herausgesägt. Für die differenz-dilatometrische Vermessung stand eine bereits mehrfach ausgeheilte ARMCO-Eisenprobe als Referenz zur Verfügung. Wie am Ergebnis in Abbildung 5.19 sichtbar,

ist keine zu den Reineisenproben analoge Orientierungsabhängigkeit gegeben. Es wird ein breiter Peak mit einer Substruktur in einem Temperaturbereich von 400-600 K beobachtet. Die Kurvenform ist ähnlich der radial vermessenden Reineisenprobe (vgl. Abbildung 5.10), wenngleich eine Verschiebung zu beträchtlich höheren Temperaturen vorliegt.

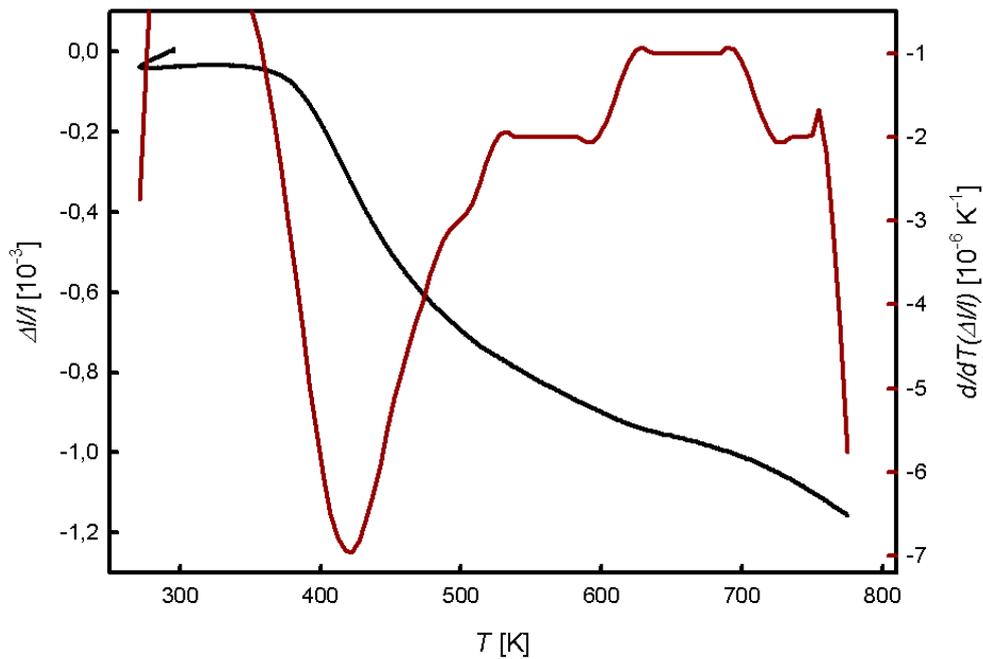


Abbildung 5.18: Dilatometrische Differenzkurve $\frac{\Delta l}{l}$ über Temperatur T für eine aus ARMCO-Eisen herausgeschnittene axiale Probe bei einer Heizrate von 6 K/min. Die rechte Ordinate bezieht sich auf die erste Temperaturableitung (rote Kurve).

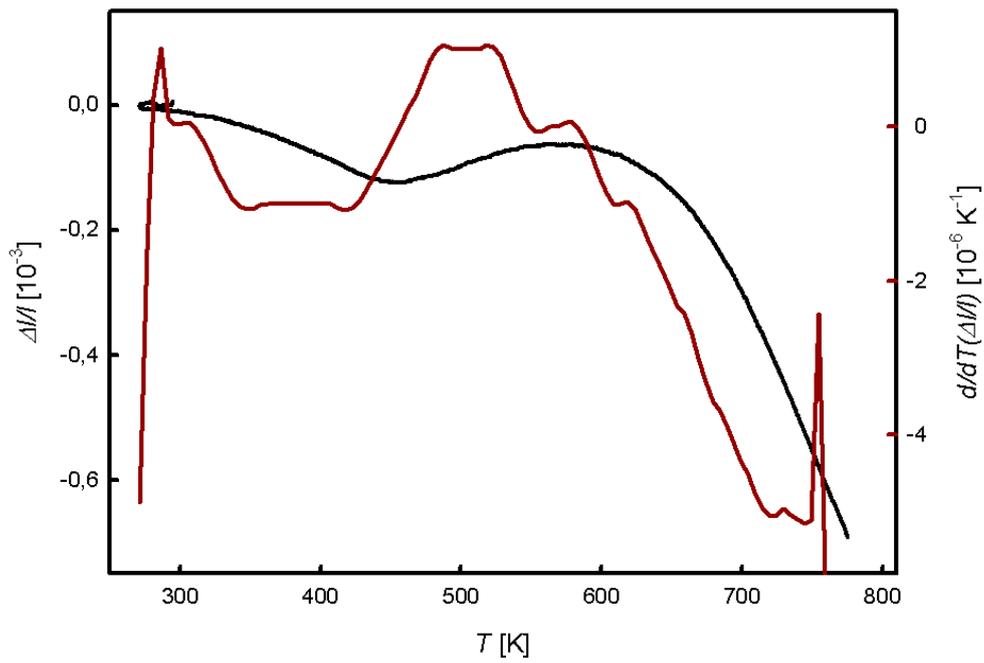


Abbildung 5.19: Dilatometrische Differenzkurve $\frac{\Delta l}{l}$ über Temperatur T für eine aus ARMCO-Eisen herausgeschnittene tangentielle Probe bei einer Heizrate von 6 K/min. Die rechte Ordinate bezieht sich auf die erste Temperaturableitung (rote Kurve).

5.9 Überlegungen zur Genauigkeit der dilatometrischen Messungen

Alle in dieser Arbeit durchgeführten Messungen und die daraus extrahierten Kurven sind, wie bei physikalischen Experimenten üblich, nicht als exakte Daten zu betrachten, sondern unterliegen einer gewissen Anzahl von Messfehlern und Ungenauigkeiten, sowohl systematischer als auch statistischer Natur.

Laut Datenblatt des Herstellers besitzt das verwendete Dilatometer eine Messgenauigkeit von ± 150 nm. Um diese Angaben nachzuprüfen, wurde eine Messung bei leerer Probenkammer (heruntergefahrene Stempel) mit einer Heizrate von 6 K/min durchgeführt. Die Differenzkurve der beiden Messsignale ist für einen Temperaturbereich von 275-675 K in Abbildung 5.20 aufgetragen. Bei idealen Messbedingungen und vollständiger Reproduzierbarkeit sollte diese Kurve entlang der Nullpunktlinie verlaufen. Im gemessenen Fall wird eine maximale Abweichung von knapp 150 nm beobachtet, einem identischen Wert wie im Datenblatt des Herstellers angegeben.

Für alle axialen Messungen der zweiten HPT-verformten Probe beträgt der Mittelwert des Gesamthubes

$$\overline{\frac{\Delta l}{l_{\text{ges, ax}}}} = 1,06 \times 10^{-3}$$

was bei einer mittleren Probenlänge von rund 6,75 mm einer Längenänderung durch Ausheil- und Rekristallisationsprozesse von ca. 7 μm entspricht. Die maximale Abweichung von 150 nm beträgt damit ca. 2% des mittleren Gesamthubes dieser Messserie.

Für die Ermittlung des systematischen Messfehlers des Differenz-Dilatometers wurden zwei zeitlich aufeinanderfolgende Messungen der Referenzprobe am selben Messstempel durchgeführt. In Abbildung 5.21 ist eine Gegenüberstellung der gemessenen relativen

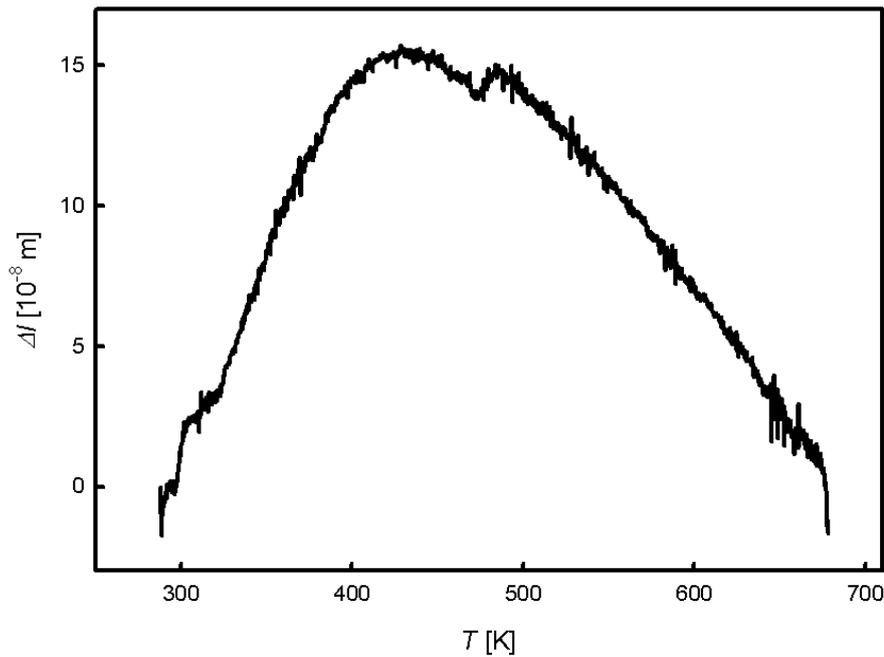


Abbildung 5.20: Dilatometrische Messkurve einer Leermessung bei einer Heizrate von 6 K/min. Es ist die Differenz der gemessenen Längenänderungen zwischen linkem und rechtem Probenstempel Δl als Funktion der Temperatur T aufgetragen.

Längenänderungen, jeweils bei einer Heizrate von 6 K/min aufgenommen, dargestellt. Man erkennt, dass der maximale Unterschied bei -6×10^{-5} liegt, was bei einer Probenlänge von 6,75 mm einem Wert von ca. 400 nm bzw. 3,8% des mittleren Gesamthubes der axialen Proben entspricht.

Vergleicht man die beiden Testmessungen, so fällt auf, dass die Reproduzierbarkeit (Abbildung 5.20) um einen Faktor 2-3 schlechter ist als die apparatbedingte Unsicherheit (Abbildung 5.21), was den großen Nutzen und Vorteil einer Differenzmessung demonstriert. Durch die gleichzeitige Messung von Referenz- und Messprobe werden viele äußere Einflüsse und Schwankungen eliminiert bzw. so gering wie möglich gehalten. Idealerweise sollten bei lotrechter Probenausrichtung und keilfreier ebener Auflage einzig die Grenzflächeneinflüsse zwischen den Probenstiften, den Stempeln und der Probenplattform von Bedeutung sein.

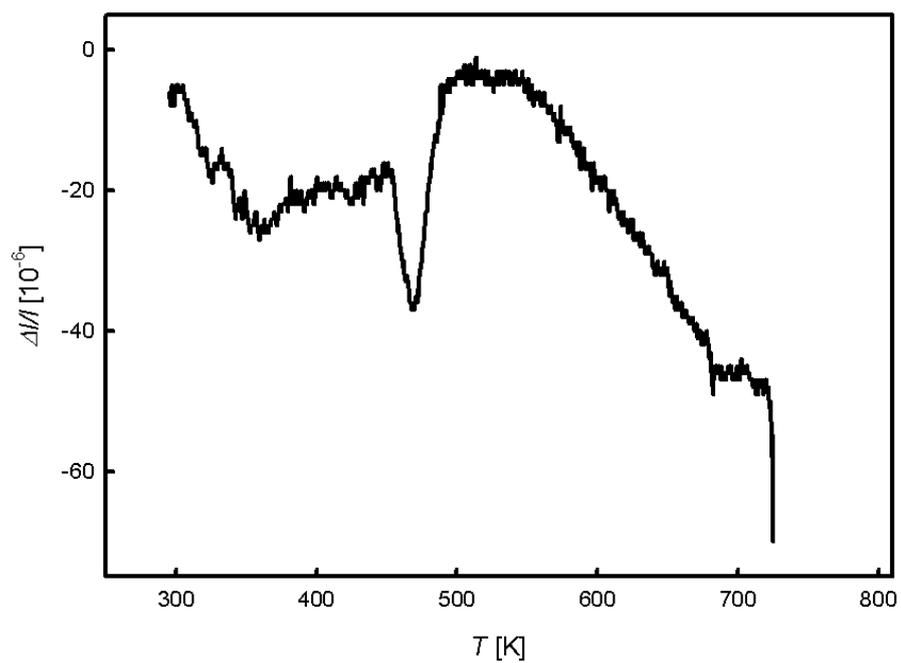


Abbildung 5.21: Differenzkurve zweier zeitlich aufeinanderfolgender Messungen an ein- und derselben Referenzprobe bei einer Heizrate von 6 K/min.

6 Diskussion der Messergebnisse

Differenz-dilatometrische Messungen an hochreinem HPT-verformten Eisen zeigen für stehend (axial) herausgeschnittene Stifte in einem Temperaturbereich von 275 bis 775 K eine gleichmäßig verlaufende Stufe mit negativem Hub (Probenverkürzung), während für liegend (tangential) herausgeschnittene Stifte in diesem Temperaturbereich eine Unterteilung in drei Ausheilstufen A, B und C erfolgt (Abbildung 6.1). Wie im Folgenden erläutert wird, können erwähnte Stufen einer Kombination aus Leerstellen- und Versetzungsausheilung mit Relaxation und Elimination von Korngrenzen (A), einem einsetzenden Rekristallisationsvorgang mit leichtem Kornwachstum (B) und einem starken Kornwachstumsprozess (C) zugeordnet werden.

6.1 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Zur genaueren Identifikation der in den unterschiedlichen Ausheilstufen ablaufenden Prozesse wurden für eine Probe mit einem Verformungsgrad von $\epsilon \approx 40$ rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von DI B. Oberdorfer angefertigt. Die Probe wurde dazu, wie bereits in Kapitel 4.4 erläutert, in axialer Richtung aus dem Ausgangsmaterial herausgesägt und mit drei Schnitten in kleinere Proben unterteilt, deren Grenzflächen eine Draufsicht in tangentialer Richtung ermöglichen (vgl. Abbildung 4.6). Zur Untersuchung

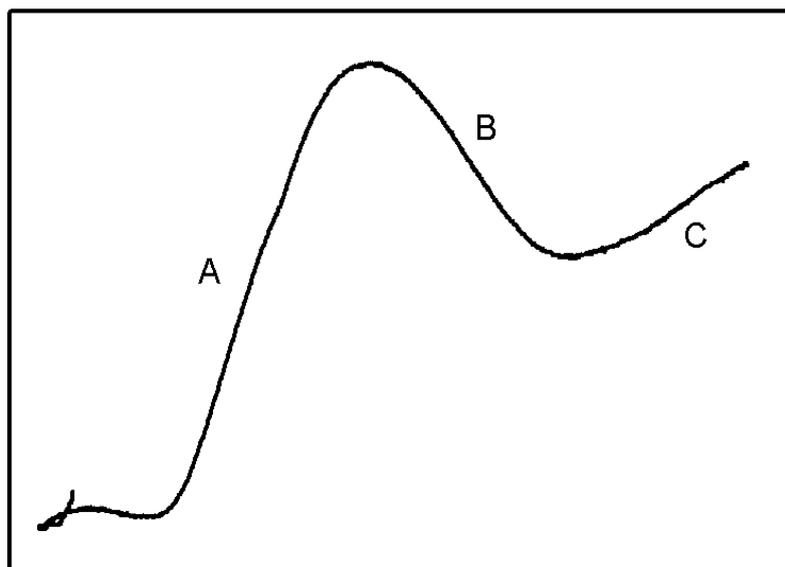


Abbildung 6.1: Unterteilung der Messkurve **I-T1** in die drei Ausheilstufen Leerstellenausheilung (A), Rekristallisation (B) und Kornwachstum (C).

der Mikrostruktur an den markierten Punkten der dilatometrischen Messkurven wurden die Proben im Dilatometer bis zu einer gewünschten Zieltemperatur aufgeheizt und anschließend rasch abgekühlt. Durch die Trägheit des Ofens und die damit verbundene hohe Reaktionszeit von Temperaturänderungen in der Ofenkammer wurde der Umkehrpunkt um 5-10 K niedriger gewählt als die gewünschte Zieltemperatur. Erfahrungsgemäß lieferte dies korrekte Zieltemperaturen. Auf diese Weise konnte verhindert werden, dass in einem höheren Temperaturbereich stattfindende Prozesse auftreten.

Abbildung 6.2 zeigt eine Übersicht der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen mit den dazugehörigen signifikanten Punkten der Dilatometer-Messkurve in tangentialer Richtung. Links oben in Abbildung 6.2 ist die Mikrostruktur des Ausgangszustandes bei einer 20.000-fachen Vergrößerung sichtbar. Man erkennt Körner ohne markante Formanisotropie und Mikrostrukturen ohne markante Texturen. Der mittlere Korndurchmesser

wurde mit der Flächenmethode [26] zu einem Wert von

$$d_0 = 340 \text{ nm}$$

bestimmt.

Das Bild 2 rechts oben zeigt eine Aufnahme bei 10.000-facher Vergrößerung am Ende der ersten Ausheilstufe (509 K). Die mittlere Korngröße beträgt

$$d_1 = 520 \text{ nm}$$

Folglich hat im Temperaturbereich von Prozess A eine Zunahme der Korngröße um 50% stattgefunden. Unter Einbeziehung von Messergebnissen ähnlicher Metalle kann der Schluss gezogen werden, dass im Ausheilbereich A durch das bereits signifikante Kornwachstum verschiedenartige Ausheilprozesse ablaufen: Versetzungsumordnungen, Relaxation und Elimination von Korngrenzen, das Ausheilen von Punktdefekten bzw. Leerstellenagglomeraten in den Kristalliten, usw.

Das dritte Bild links unten stellt die Kornstruktur bei gleicher Vergrößerung am Ende der zweiten Ausheilstufe (Prozess B) bei einer Temperatur von 650 K dar. Die Körner sind mit einer mittleren Korngröße von

$$d_2 = 1,08 \text{ }\mu\text{m}$$

auf die doppelte Größe gegenüber Bild 2 angewachsen. Der beginnende Rekristallisationsvorgang wird durch das Verschwinden der kleinen Körner und das starke Wachstum der größeren Körner deutlich.

Im letzten Bild (Nr. 4) ist die Aufnahme einer vollständig ausgeheilten Probe bei 2000-

facher Vergrößerung zu erkennen. In der Prozessstufe C fand massives Kornwachstum statt, was zu einer mittlere Endkorngröße von

$$d_3 = 5,5 \mu\text{m}$$

führte.

Eine Darstellung der dazugehörigen Korngrößenverteilungen in Abbildung 6.3 zeigt eine Gleichverteilung der Korngrößen für die Zustände 1, 2 und 4 und eine andeutungsweise bimodale Verteilung für den Zustand 3. In den ersten beiden Stufen ist dabei ein Kornwachstum von 50% zu erkennen, die Korngrößenverteilungen liegen in einem Bereich von 100-800nm mit der größten Häufigkeit bei jeweils 300-400nm. Die Histogrammverteilungen für 650 K und 775 K sind durch die geringe Anzahl an Körnern bei den entsprechenden elektronenmikroskopischen Aufnahmen statistisch etwas ungenauer, das zuvor erwähnte deutliche Kornwachstum im Ausheilbereich C ist nichtsdestotrotz deutlich zu erkennen.

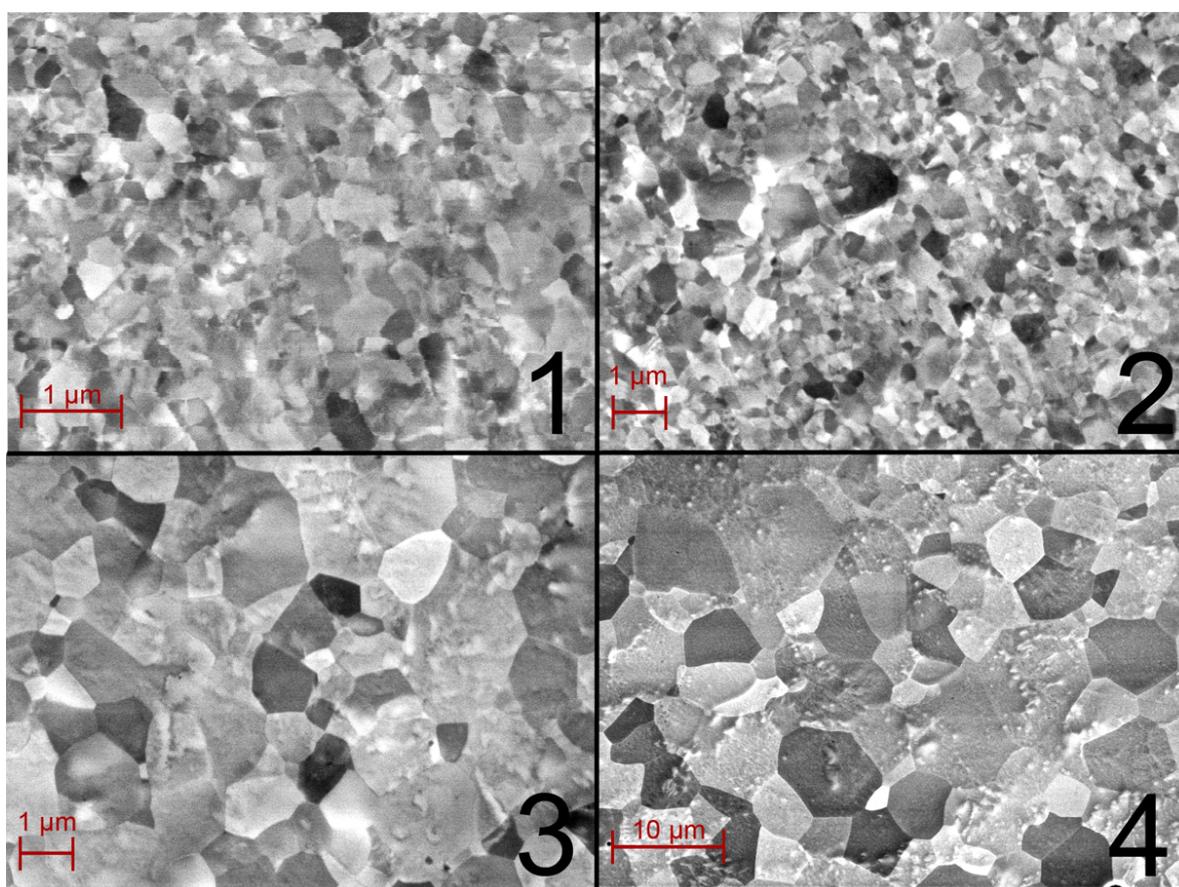
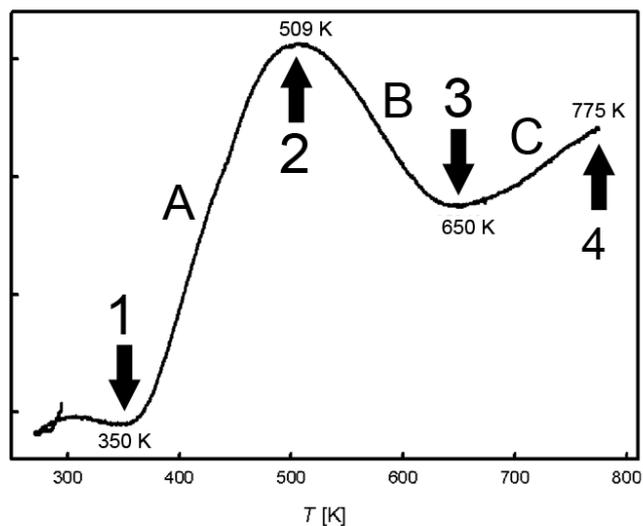


Abbildung 6.2: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen für spezifische Punkte der Messkurve (oben). In der ersten Ausheilstufe A zwischen unbehandelter Probe (1) und 509 K (2) ist ein Kornwachstum von 50% zu erkennen. In Prozessstufe B bis zu einer Temperatur von 650 K (3) tritt leichtes Wachstum auf, welches in Stufe C jedoch massiv stärker wird.

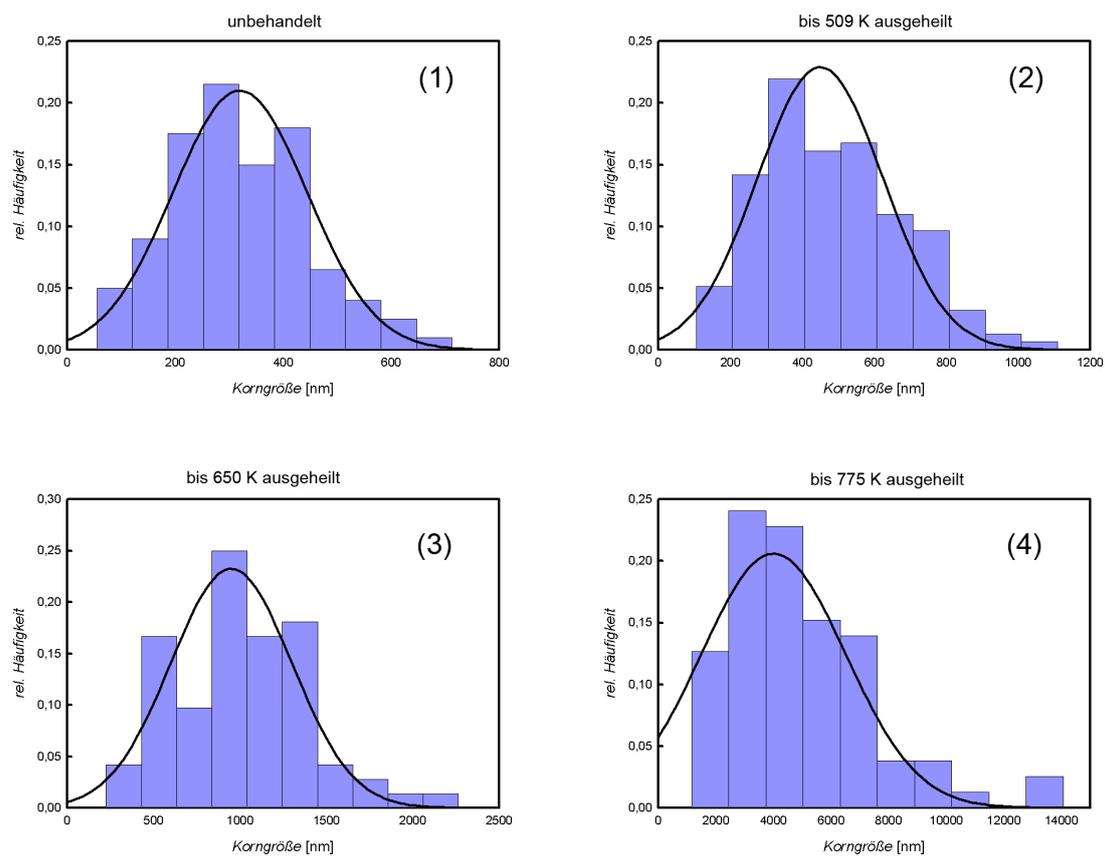


Abbildung 6.3: Kristallitgrößenverteilungen mit überlagerten Gaußkurven ermittelt aus rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen für die ausgewählten Probenzustände gemäß Abb. 6.2.

6.2 Vergleich mit früheren Messungen an ARMCO-Fe

Im Rahmen der laufenden Doktorarbeit von B. Oberdorfer [25] wurde bereits eine Reihe von dilatometrischen Untersuchungen an axialen ARMCO-Eisenproben durchgeführt. Vergleicht man diese mit den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen (siehe Abbildungen 6.4 - 6.7), so fallen einige signifikante Unterschiede auf.

Abgesehen von einem kurzem Plateau zu Beginn des Ausheilprozesses von ARMCO-Eisen in Abb. 6.4, wahrscheinlich auf äußere Einflüsse während des Messvorganges zurückzuführen, sind für die Heizraten von 6 K/min, 3 K/min und 1,5 K/min alle Kurven durch einen S-förmigen Verlauf ohne Substruktur charakterisiert. Bei den Messkurven des reineren Eisens tritt ein deutlich größerer Gesamthub und eine Verschiebung um bis zu 100 K zu niedrigeren Temperaturen auf. Dies deutet darauf hin, dass ein geringerer Grad an Verunreinigungen einen signifikanten Einfluss auf die Messkurven ausübt.

Anders verhält es sich in dieser Hinsicht bei der Heizrate von 0,75 K/min (Abbildung 6.7). Hier zeigt das ARMCO-Eisen einen steileren Verlauf mit größerem Gesamthub bei ähnlicher Anfangstemperatur.

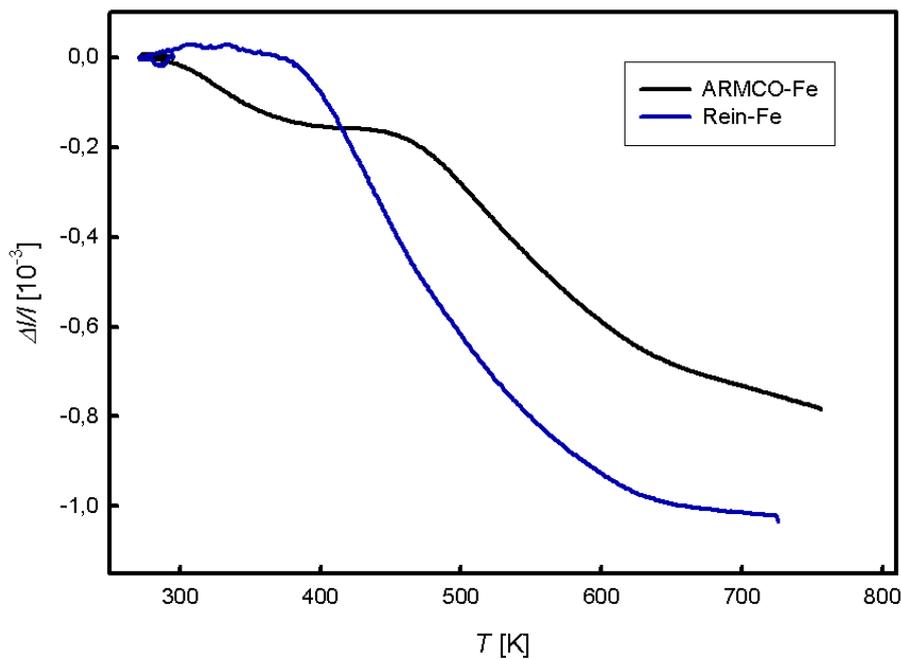


Abbildung 6.4: Gegenüberstellung der Dilatometerkurven in axialer Richtung von ARMCO-Eisen [25] (schwarz) und der Reineisenprobe **II-A5** (blau) bei einer Heizrate von 6 K/min.

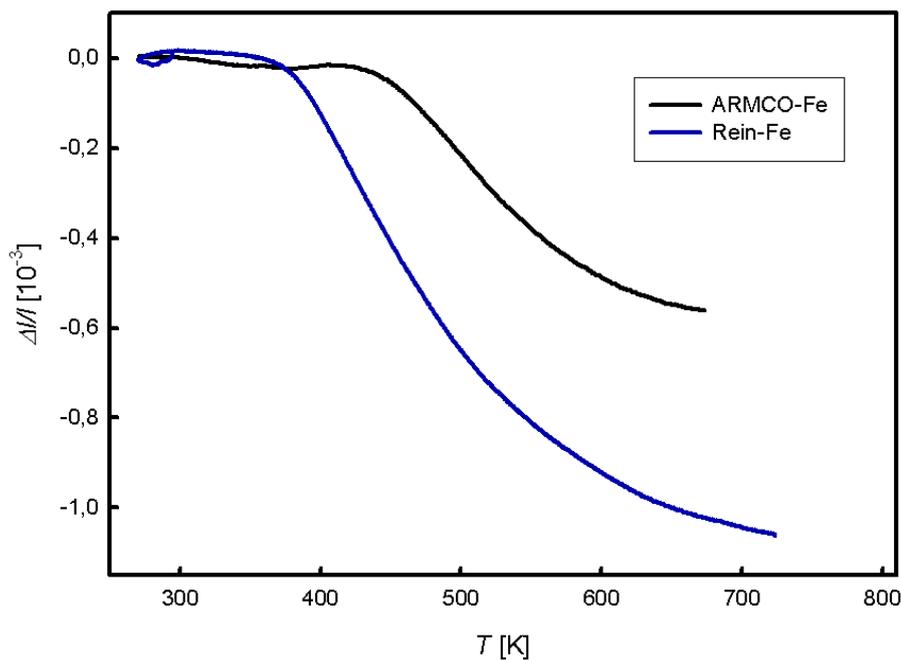


Abbildung 6.5: Gegenüberstellung der Dilatometerkurven in axialer Richtung von ARMCO-Eisen [25] (schwarz) und der Reineisenprobe **II-A6** (blau) bei einer Heizrate von 3 K/min.

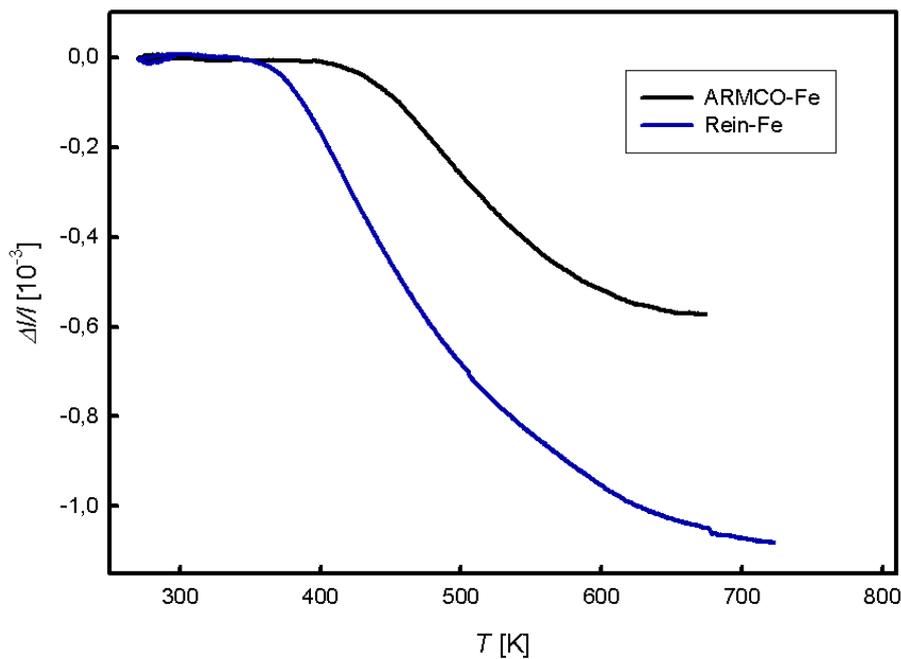


Abbildung 6.6: Gegenüberstellung der Dilatometerkurven in axialer Richtung von ARMCO-Eisen [25] (schwarz) und der Reineisenprobe **II-A7** (blau) bei einer Heizrate von 1,5 K/min.

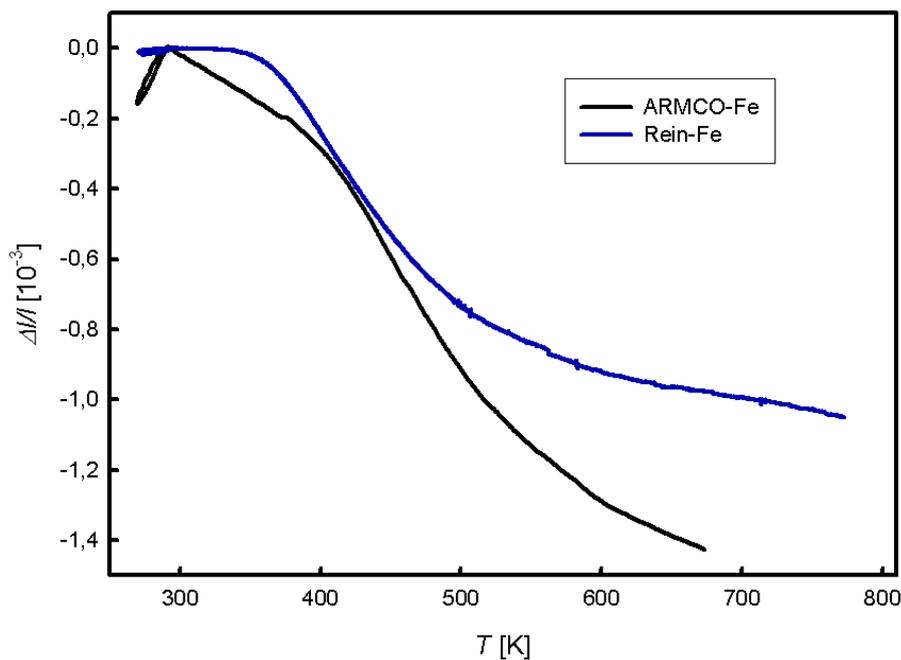


Abbildung 6.7: Gegenüberstellung der Dilatometerkurven in axialer Richtung von ARMCO-Eisen [25] (schwarz) und der Reineisenprobe **II-A8** (blau) bei einer Heizrate von 0,75 K/min.

6.3 Kissinger-Analyse

Es wird erwartet, dass sich die Umwandlungsprozesse mit zunehmender Heizrate zu höheren Temperaturen verschieben. Aus der Verschiebung kann gemäß Kissinger-Analyse die Aktivierungsenergie für den Prozess ermittelt werden, unter der Voraussetzung, dass die Umwandlung durch einen einzigen thermisch aktivierten Vorgang beschrieben werden kann. Dieser Sachverhalt ist vor allem bei der Gegenüberstellung aller axialer Messkurven der zweiten Probenreihe (siehe Abbildung 5.15) gut sichtbar und ermöglicht die Durchführung einer Kissinger-Analyse zur Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Frequenzfaktors. In Abbildung 6.8 sind die Temperaturen der maximalen Umwandlungs-

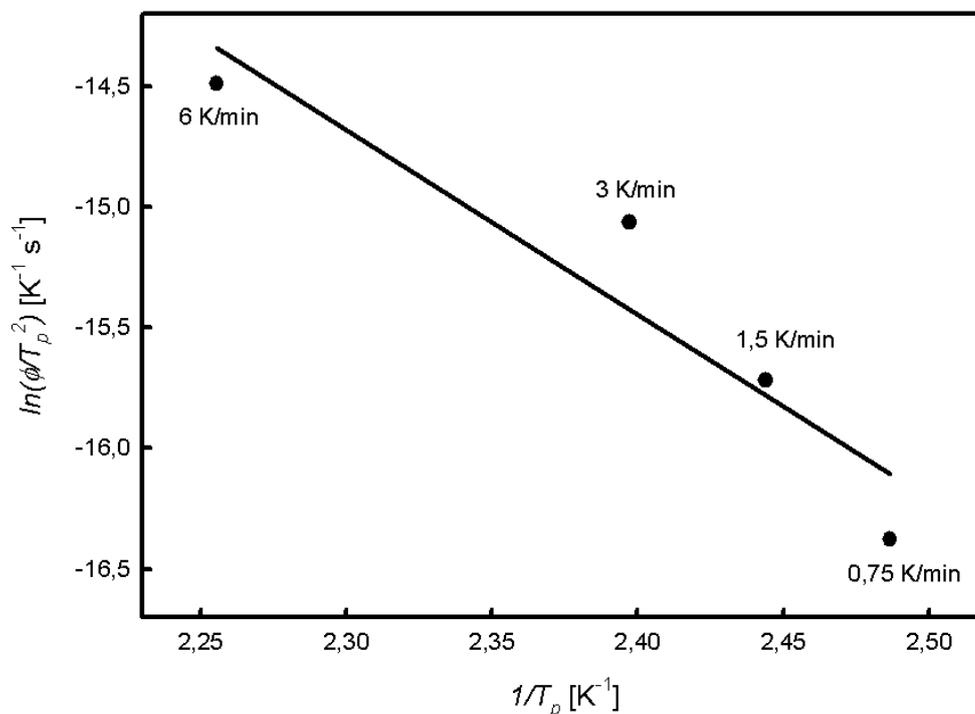


Abbildung 6.8: Kissinger-Analyse des Maximums der ersten Temperaturableitung für axiale Proben der zweiten Messserie.

rate gemäß Kissinger-Analyse für die erwähnte Probenreihe aufgetragen. Die Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt eine Aktivierungsenergie für den Rekristallisationsprozess

in Eisen bei Sättigungsverformung von

$$Q = 0,75 \text{ eV}$$

zusammen mit einem Frequenzfaktor A von

$$A = 2,62 \times 10^6 \text{ s}^{-1}.$$

Der hier für Reineisen gefundene Wert von 0,75 eV ist etwas geringer als die Aktivierungsenergie von 1 eV, die von B. Oberdorfer et al. [5] für ARMCO-Fe aus dilatometrischen Untersuchungen abgeleitet wurde.

6.4 Berechnung des spezifischen Korngrenzvolumens

Eine weitere wichtige Größe kann unter Einbeziehung sowohl der dilatometrischen als auch der elektronenmikroskopischen Ergebnisse erhalten werden: das spezifische Korngrenzvolumen δ_{GB} . Kennt man sowohl die mittlere Korngröße vor ($d_1 = 1,01 \mu\text{m}$) bzw. nach ($d_2 = 4,90 \mu\text{m}$) der Rekristallisation bzw. der Prozessstufe C (650 - 775 K, vgl. Kap. 6.1) als auch die relative Längenänderung $\frac{\Delta l}{l}$ in diesem Bereich, so kann man der Messkurve aus Gleichung

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{GB} = \left(3 \cdot \frac{\Delta l}{l}\right) = 3 \cdot \delta_{GB} \left(\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2}\right) \quad (6.1)$$

unter Verwendung des Rekristallisationshubes der axialen Probe **I-A1** in der Prozessstufe C von

$$\left.\frac{\Delta l}{l}\right|_{650-775 \text{ K}} = 39 \times 10^{-6} \quad (\text{I-A1})$$

ein flächengemittelt spezifisches Korngrenzenvolumen von

$$\delta_{GB_A} = 53 \text{ pm}$$

bzw. ein durchmessergemittelt spezifisches Korngrenzenvolumen von

$$\delta_{GB_d} = 51 \text{ pm}$$

bestimmen. Flächengemittelt bedeutet in diesem Fall, dass zuerst der Mittelwert aller Kornflächen bestimmt, daraus, unter der Annahme kreisförmiger Körner, der zugehörige Durchmesser berechnet und dieser in Gleichung 6.1 eingesetzt wird. Für den durchmessergemittelten Wert wurde aus der Fläche jedes einzelnen Kornes der Durchmesser berechnet und anschließend erst eine Mittelwertbildung durchgeführt.

Der hier erhaltene Wert steht in guter Übereinstimmung mit röntgendiffraktometrischen [27] und hochaufgelösten elektronenmikroskopischen Analysen [28] an konventionell verformtem Eisen, die auf spezifische Korngrenzenvolumen von 19-70 pm führen.

6.5 Orientierungsabhängigkeit

Ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit bestand darin, zu untersuchen, ob es Orientierungsabhängigkeit der Ausheilkurven von HPT-verformten Eisenproben gibt. Axial orientierte Proben zeigen eine Längenabnahme in einer einzigen großen Stufe (siehe z.B. Abbildung 5.11), während tangential orientierte Proben zu dreistufigen Messkurven mit einer positiven Gesamtlängenänderung führen (siehe z.B. Abbildung 5.8). Die genauen Ursachen dieses Sachverhaltes sind zu jetzigem Zeitpunkt noch Gegenstand aktueller Forschungen, an dieser Stelle sollen jedoch mögliche Ursachen diskutiert werden.

Bekommen Leerstellen im Inneren eines Korns genug Energie von außen zugeführt, um die Aktivierungsschwelle zu überwinden und in Richtung Korngrenze bzw. in weiterer Folge in Richtung Materialoberfläche zu wandern, so versuchen diese immer den Weg mit dem geringsten Energieaufwand zu nehmen. Bei runden Körnern sind alle Ausheilrichtungen gleich wahrscheinlich und die Beziehung

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \cdot \frac{\Delta l}{l}$$

behält ihre Gültigkeit. Liegt jedoch eine anisotrope Kornstruktur vor, so erfolgt das Ausheilen senkrecht zur Richtung der Elongation mit höherer Wahrscheinlichkeit. Im Grenzfall von zylinderförmigen Körnern heilen die Leerstellen vollständig in radialer Richtung an der Zylinderoberfläche aus. Die Gitterplätze werden mit radial eindiffundierenden Atomen gefüllt, weshalb in axialer Richtung bei Vorliegen eines unrelaxierten Gitters keine Längenänderung $\frac{\Delta l}{l}$ auftritt.

In der Realität ist jedoch davon auszugehen, dass keine unrelaxierten Leerstellen vorliegen, weshalb die irreversible Volumsänderung einer Probe während des Ausheilvorgangs zusätzlich zu diesem richtungsabhängigem Beitrag durch eine weitere Größe bestimmt wird: die Gitterrelaxation. Wie in skizzierter Form in Abbildung 6.9 dargestellt, bewirkt das Fehlen eines positiv geladenen Atomrumpfes durch die geringere elektrostatische Abstoßung der Nachbaratome eine Verzerrung des Kristallgitters. Das Volumen einer Leerstelle im Kristallgitter V_V ist kleiner als ein Atomvolumen Ω

$$V_V = g \cdot \Omega \quad (6.2)$$

mit

$$g \leq 1. \quad (6.3)$$

Das anisotrope Ausheilen von Leerstellen in radialer Richtung führt daher zu einer Ausdehnung des Kristalls in axialer Richtung.

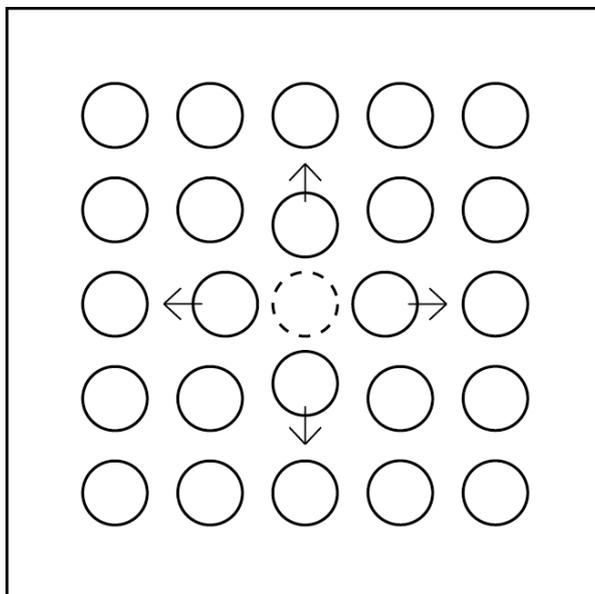


Abbildung 6.9: Schematische Darstellung der Gitterrelaxation um eine Leerstelle.

In dieser Arbeit wurden jedoch keine markanten Hinweise auf das Vorhandensein einer elongierten Kornstruktur gefunden, die Anisotropie in den betrachteten Körnern ist nur wenig ausgeprägt. Die gemessene Richtungsabhängigkeit von $\frac{\Delta l}{l}$ kann in einer qualitativen Diskussion zum Beispiel durch anisotrope innere Spannungen verursacht werden. Beachtenswert ist die offenbar starke Variation der Messkurven mit dem Verunreinigungsgrad.

7 Zusammenfassung

Im Laufe dieser Diplomarbeit wurden hochreine Eisenproben (99,98% Reinheit laut Herstellerangaben) stark plastisch verformt mit dem Ziel, das Ausheilvolumen von Leerstellen und anderen submikrokristallinen Defekten in Abhängigkeit von der Probenorientierung über dilatometrische Vermessungen der auftretenden Längenänderungen zu untersuchen. Die mit dem Differenz-Dilatometer gemessene relative Längenänderung einer Probe während des Ausheilvorganges steht mit dem ausheilenden freien Volumen in Beziehung und ermöglicht eine direkte Bestimmung dessen Absolutkonzentration. Die verwendete Verformungsmethode wird als „High Pressure Torsion“ (HPT) bezeichnet und liefert sättigungsverformte Kornstrukturen bis in den submikrokristallinen Bereich.

Um eine Zuordnung der Ausheilstufen zu einzelnen Defekttypen zu ermöglichen und mögliche Anisotropien genauer zu untersuchen, wurden stabförmige Proben unterschiedlicher Orientierungen herangezogen.

Proben axialer Orientierung lieferten in den Messkurven eine breite S-förmige Ausheilstufe. In einer der beiden Probenserien konnte eine systematische Verschiebung der Temperatur, an der die maximale Reaktionsrate auftritt, mit der Heizrate beobachtet werden. Aus den Messungen an den axial orientierten Proben konnte eine Absolutkonzentration freier Volumen von $\frac{\Delta V}{V}_{ax} = 3,04 \times 10^{-3}$ bestimmt werden.

Die Messkurven tangential orientierter Proben zeigten einen dreistufigen Verlauf. Für die Heizraten 6 K/min, 3 K/min und 1,5 K/min wurde ein positiver Wert von $\frac{\Delta l}{l}$ beobachtet, während dieser bei einer Heizrate von 0,75 K/min negativ war. Der Kurvenverlauf wies Ähnlichkeiten zu Messungen an hochreinem Nickel auf.

Verglichen mit ARMCO-Eisen (99,8% Reinheit) wiesen die Ausheilkurven von Reineisen in axialer Richtung bei ähnlichen Kurvenformen eine Verschiebung zu kleineren Temperaturen auf, verbunden mit einer verminderten Aktivierungsenergie Q . In tangentialer Richtung vermessenes ARMCO-Eisen zeigte im niedrigen Temperaturbereich eine deutlich geringere Längenzunahme $\frac{\Delta l}{l}$ als die Messungen bei Reineisen. Die starke Variation der Ausheilkinetik mit dem Verunreinigungsgrad ist beachtenswert.

Kissinger-Analysen der Reaktionsraten und thermischen Kinetik ergaben eine Aktivierungsenergie des Rekristallisationsvorganges Q von 0,75 eV und einen Frequenzfaktor A von $2,62 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.

Die gemessene Richtungsabhängigkeit von $\frac{\Delta l}{l}$ kann z.B. durch anisotrope innere Spannungen verursacht werden. Eine andere Ursache für die positive Gesamtlängenänderung bei tangentialen Proben könnte auch das Ausheilen von freiem Volumen unter Einbeziehung des Modells relaxierter Leerstellen sein. Allerdings lieferten die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen keine Hinweise auf eine anisotrope Kristallstruktur, die ursächlich mit dem anisotropen Leerstellenausheilen in Zusammenhang stehen könnte.

Durch eine Kombination von dilatometrischen und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungsergebnissen konnte für Eisen ein Absolutwert des spezifischen Korngrenzenvolumens experimentell ermittelt werden ($\delta_{GB} = 51 \text{ pm}$).

Danksagung

Folgenden Personen möchte ich für ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung während der Durchführung dieser Arbeit danken:

Kurt F. und Gertraud Scherwitzl

für das Unterstützen und Fördern während meines gesamten Studiums.

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

für die Möglichkeit diese Arbeit durchzuführen und die hervorragende Betreuung.

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

für die ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft, sowie für wertvolle Einsichten bei der Diskussion und Interpretation der Messergebnisse.

Dipl.-Ing. Bernd Oberdorfer

für die Hilfe bei der experimentellen Versuchsdurchführung und die anschließende Diskussion.

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

für die gute Kooperation und die Möglichkeit der Probenherstellung.

Dipl.-Ing. Eva Steyskal

für die Bereitstellung von Messdaten und die ständige Hilfsbereitschaft.

Ao.Univ.-Prof. Dr.techn. Gernot Pottlacher und Dipl.-Ing. Alexander Schmon

für die Möglichkeit DSC-Messungen am Institut für Experimentalphysik durchzuführen.

Jan M. Scherwitzl

für die Hilfe beim Erstellen und Bearbeiten von Skizzen und Grafiken.

Bedanken möchte ich mich auch für die finanzielle Unterstützung im Rahmen der Erstellung dieser Arbeit durch den österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FWF), Projekt P21009-N20.

8 Anhang

8.1 Messung der spezifischen Wärmekapazität über Differenzkalorimetrie

Durch die freundliche Unterstützung von Univ.-Prof. Gernot Pottlacher und Dipl.-Ing. Alexander Schmon vom Institut für Experimentalphysik war es möglich, zusätzlich zu den dilatometrischen Messkurven dynamische differenz-kalorimetrische Aufnahmen in einem höheren Temperaturbereich anzufertigen. Hierzu wurden, wie bereits in einem früheren Kapitel beschrieben, sowohl aus dem Reineisenmaterial als auch aus dem umgebenden ARMCO-Ring Proben herausgesägt und bei einer kalibrierten Heizrate von 20 K/min bis zu einer Temperatur von 1000 K in mehreren Zyklen temperaturbehandelt. Durch den Vergleich mit einem Saphir-Standard, dessen Wärmekapazität genau bekannt ist, kann der auftretende Wärmestrom gemessen und daraus die spezifische Wärmekapazität C_p ermittelt werden. Die in Abbildung 8.1 und 8.2 dargestellten Kurven zeigen das Differenzsignal zwischen dem ersten und zweiten Temperaturzyklus. Das Differenzsignal zeigt alle irreversiblen Änderungen unter der Voraussetzung, dass die Ausheilprozesse nach dem ersten Aufheizprozess vollständig abgelaufen sind.

In den Messkurven sind zwar mehrere Peaks in verschiedenen Temperaturbereichen sichtbar, deren Aussagekraft ist jedoch begrenzt, da das verwendete Kalorimeter nur für Anwendungen in deutlich höheren Temperaturbereichen vorgesehen ist und kaum Aussagen über die Dauer des Einschwingvorganges bzw. die Genauigkeit der Ergebnisse getroffen werden können. Laut Rücksprache mit den Mitarbeitern des Institutes für Experimentalphysik ist speziell jener Temperaturbereich unter 700 K, der für die differenz-dilatometrischen Messungen herangezogen wurde und in dem ein Großteil der Defektannihilation stattfindet, nicht aussagekräftig. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle von einer genaueren Analyse und einem Vergleich mit den Daten aus Kap. 5.5 und 5.6 abgesehen.

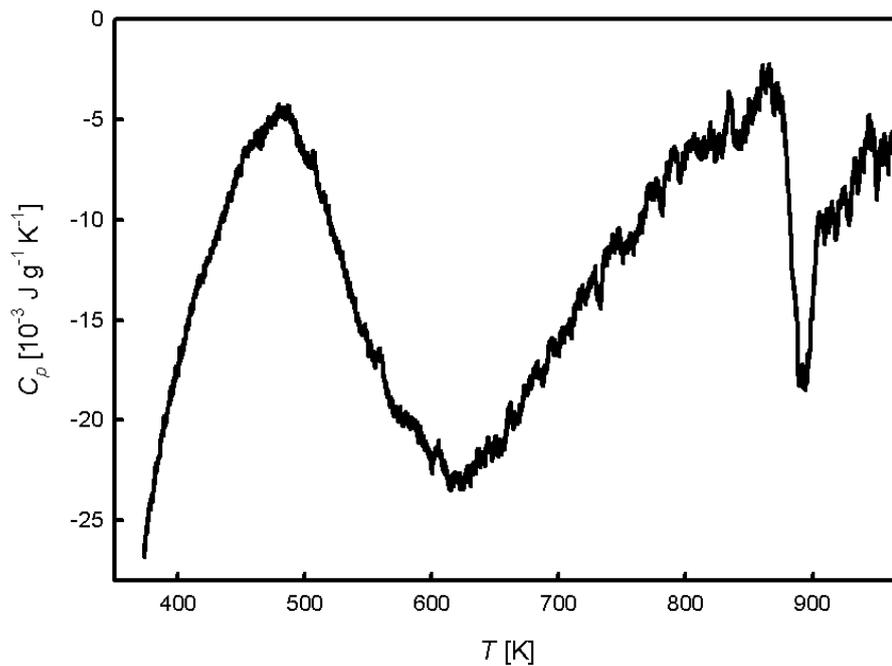


Abbildung 8.1: Darstellung der spezifischen Wärmekapazität C_p über der Temperatur T für eine Reineisenprobe aufgenommen mit einem dynamischen Differenzkalorimeter.

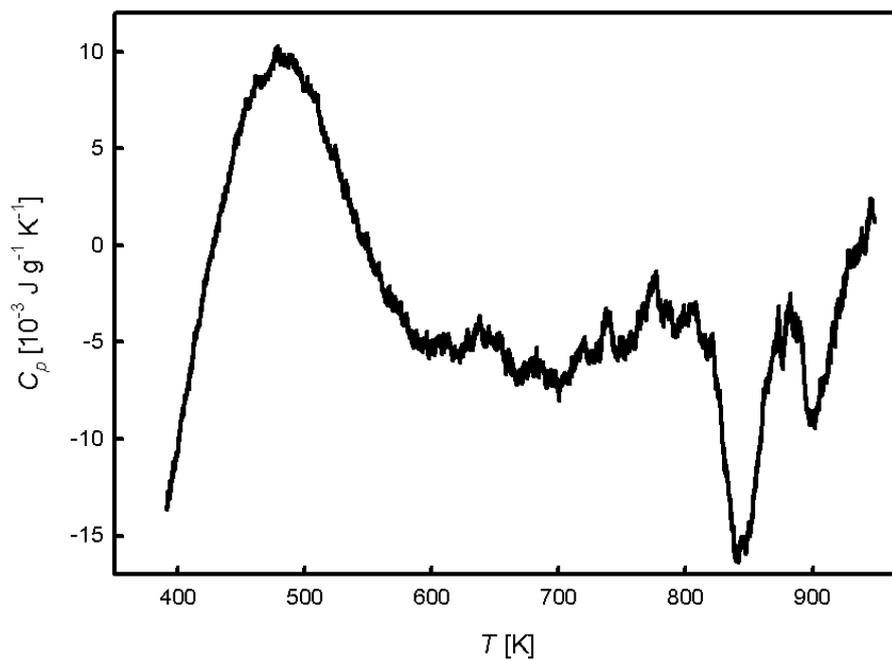


Abbildung 8.2: Darstellung der spezifischen Wärmekapazität C_p über der Temperatur T für eine ARMCO-Eisenprobe aufgenommen mit einem dynamischen Differenzkalorimeter.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Gleiter: *Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure*, Acta Materialia 48 (2000) 1-29.
- [2] R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer, Y.T. Zhu: *Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation*, Journal of the Minerals, Metals and Materials Society (2006) 33-39.
- [3] R.Z. Valiev, I.V. Alexandrov, Y.T. Zhu, T.C. Lowe: *Paradox of strength and ductility in metals processed by severe plastic deformation*, Journal of Materials Research 17 (2002) 5-8.
- [4] A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon: *Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications*, Materials Science 53 (2008) 893-979.
- [5] 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.
- [6] L.M. Clarebrough, M.E. Hargreaves, G.W. West: *The release of energy during annealing of deformed metals*, Proceedings of the Royal Society London A 25 (1955) 252-270.
- [7] F.J. Humphreys, M. Hatherly: *Recrystallisation and related annealing phenomena*, Second Edition, Elsevier Ltd. (2004).

-
- [8] J.P. Hirth, J. Lothe: *Theory of Dislocations*, Second Edition, Wiley-Interscience Publication (1982).
- [9] R.W. Cahn, P. Haasen: *Physical Metallurgy - Volume III*, Fourth Edition, Elsevier Science B.V. (1996).
- [10] R.E. Reed-Hill: *Physical Metallurgy Principles*, Second Edition, Litton Educational Publishing (1973).
- [11] R.W. Cahn, P. Haasen: *Physical Metallurgy - Volume I*, Fourth Edition, Elsevier Science B.V. (1996).
- [12] R. Valiev: *Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties*, Nature Materials 3 (2004) 511-516.
- [13] R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov: *Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation*, Materials Science 45 (2000) 103-189.
- [14] R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.P. Semenova: *Superplasticity in nanostructured materials: New challenges*, Materials Science and Engineering A 463 (2007) 2-7.
- [15] Y. Ivanisenko, R.Z. Valiev, H.-J. Fecht: *Grain boundary statistics in nano-structured iron produced by high pressure torsion*, Materials Science and Engineering A 390 (2005) 159-165.
- [16] 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.
- [17] D. Setman, E. Schafner, E. Korznikova, M. J. Zehetbauer: *The presence and nature of vacancy type defects in nanometals obtained by severe plastic deformation*, Materials Science and Engineering A 493 (2008) 116-122.

-
- [18] 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.
- [19] B. Oberdorfer, E.-M. Steyskal, W. Sprengel, W. Puff, P. Pikart, C. Hugenschmidt, M. Zehetbauer, R. Pippan, R. Würschum: *In Situ Probing of Fast Defect Annealing in Cu and Ni with a High-Intensity Positron Beam*, *Physical Review Letters* 105 (2010) 146101-1-5.
- [20] H. Kissinger: *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*, *Analytical Chemistry* 29 (1957) 1702-1706.
- [21] H. Kissinger: *Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis*, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 57/4 (1956) 217-221.
- [22] K. Unger: *Bestimmung der Curie-Temperatur von Nickel zur heizratenabhängigen Temperaturkalibrierung eines Differenz-Dilatometers*, Bachelorarbeit, Institut für Materialphysik, TU Graz (2010).
- [23] R.Z. Valiev, Y.V. Ivanisenko, E.F. Rauch, B. Baudelet: *Structure and deformation behaviour of ARMCO iron subjected to severe plastic deformation*, *Acta Materialia* 44 (1996) 4705-4712.
- [24] Y. Kraftmakher: *Equilibrium vacancies and thermophysical properties of metals*, *Physics Reports* 299 (1998) 79-188.
- [25] B. Oberdorfer: *Laufende Dissertation*, (2011).
- [26] M.D. Abramoff, P.J. Magalhaes, S.J. Ram: *Image processing with ImageJ*, *Biophotonics International* (2004) 36-42.

- [27] C.E. Krill, L. Helfen, D. Michels, H. Natter, A. Fitch, O. Masson, R. Birringer: *Size-dependent grain-growth kinetics observed in nanocrystalline Fe*, Physical Review Letters 86 (2001) 842-845.
- [28] D. Wolf: *Materials Interfaces: Atomic level structure and properties*, First Edition, Chapman & Hall (1992).