

Christian Neubauer, BSc

**Modellierung dilatometrischer Messungen
zum mehrstufigen Ausheilen von
Überschussvolumen in Metallen nach
starker plastischer Verformung**

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Ingenieur

Masterstudium Technische Physik



Technische Universität Graz

Betreuer:

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

Graz, Mai 2015

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

AFFIDAVIT

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 entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit/Diplomarbeit/Dissertation identisch.

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 indicated all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master's thesis/diploma thesis/doctoral dissertation.

Datum / Date

Unterschrift / Signature

Kurzfassung

Bei der Herstellung von nanokristallinem Nickel durch starke Torsionsverformung unter hohem Druck wird ein hoher Anteil an freiem Volumen in Form von Gitterdefekten eingeführt. Der Anteil des freien Volumens kann quantitativ mit der Methode der differentiellen Dilatometrie bestimmt werden, in dem die irreversible Längenänderung beim Ausheilen der Defekte während des linearen Aufheizens gemessen wird. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, das Ausheilen der verschiedenen Defekttypen mit kinetischen Modellen zu beschreiben und damit experimentelle Messdaten quantitativ zu analysieren. Hierzu wurde als Modellsystem Nickel herangezogen, da hier Ausheilen von verformungsinduzierten Gitterleerstellen und Korngrenzen beim linearen Aufheizen nacheinander in getrennten Stufen erfolgt, was eine detaillierte kinetische Beschreibung der Ausheilprozesse ermöglicht. Die Charakteristik des Ausheilvorganges von Nickel lässt sich in drei verschiedene Stufen mit unterschiedlicher Steigung einteilen.

Zur Beschreibung der ersten der drei Ausheilstufen (Bereich A), wurde das diffusionskontrollierte Ausheilen von Leerstellen an Versetzungen sowie an Korngrenzen mit sphärischer und zylindrischer Kristallitform modelliert. Für das Ausheilen von Leerstellen an Korngrenzen konnte auf bekannte Lösungen des entsprechenden Diffusionsproblems zurückgegriffen werden, mussten jedoch an den vorliegenden nicht-isothermen Fall (zeitlineares Aufheizen) angepasst werden. Für das Leerstellenausheilen an Versetzungen wurde das bereits allgemein gelöste Wärmeleitungsproblem mit den entsprechenden Randbedingungen angepasst und hergeleitet.

Für die zweite Ausheilstufe (Bereich B) wurde die Adaptierung des JMAK-Modells von Henderson ausgewertet, um Rekristallisation und Kornwachstum, welche primär in diesem Bereich ablaufen, darstellen zu können.

In der dritten Ausheilstufe (Bereich C) stellte sich heraus, dass das Ausheilen über einen weiten Temperaturbereich nicht einem einzelnen Prozess zugeordnet werden kann, sondern eine Überlagerung parallel ablaufender Prozesse darstellt. So wurden für diese Ausheilstufe zwei Modelle, welche das Schrumpfen von Voids durch *bulk*-Diffusion und *pipe*-Diffusion beschreiben, angepasst und ausgewertet. Daneben wurde

für diesen Bereich ein, in Anlehnung des Ausheilvorganges in Bereich B, weiteres Rekristallisationsmodell ausgewertet und dieses mit dem *void-shrinkage*-Modell kombiniert.

Das Ziel einer quantitativen Modellierung des mehrstufigen Ausheilvorganges konnte letztendlich dadurch am besten erzielt werden, dass für Bereich A das Modell des Leerstellenausheilens an Korngrenzen zylinderförmiger Kristallite, für Bereich B das Rekristallisationsmodell nach Henderson und für Bereich C eine Kombination aus *void-shrinking* über *pipe*-Diffusion und einem zweiten Rekristallisationsvorgang in Betracht gezogen wurde. Mit diesem Gesamtmodell konnten ausgewählte dilatometrische Messkurven ausgezeichnet beschrieben werden.

Abstract

Synthesis of nanocrystalline nickel by strong torsional deformation under high pressure leads to a high fraction of free volumes localized at lattice defects. The amount of the free volume can be quantitatively determined by the method of differential dilatometry where the irreversible length change upon annealing of defects is measured during linear heating. The present work aims at the kinetic modeling of the annealing out of the different types of lattice defects and to analyze quantitatively experimental dilatometric data. Nickel is chosen as model system since in that case the annealing out of deformation-induced defects occurs in separate stages upon linear heating, which enables a detailed kinetic description of each of the processes involved. The annealing behaviour of nanocrystalline Ni is characterized by three substages.

The first of the three stages (A) was described by diffusion-controlled annealing processes of vacancies at dislocations as well as at grain boundaries of spherical and cylindrical crystallites. For the annealing of vacancies at grain boundaries, solutions of the corresponding diffusion problem could be used from literature by adapting them to the present non-isothermal situation of time-linear heating. The vacancy annealing at dislocations was treated in analogy to an appropriate heat conduction problem adjusting the boundary conditions to that of dislocations.

In the second pronounced stage (B) recrystallization and grain growth occurs. This stage was described by extending the kinetic JMAK-model to linear heating according to a procedure of Henderson.

In the third stage (C), the experimentally observed annealing over a wide temperature range could not be assigned to a single process, but had to be described by means of a superposition of processes occurring simultaneously. These are, on the one hand, processes of the shrinkage and annealing of voids by bulk- or pipe-diffusion. In addition to that, a further recrystallization process was taken into consideration for describing the third stage.

The goal of a quantitative modeling of the multistage annealing kinetics was at best achieved by combining the annealing of vacancies at grain boundaries in cylindrical crystallites (stage A) with subsequent recrystallization (stage B) and a combination

of void shrinkage by pipe-diffusion with a second recrystallization process for stage C.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	iii
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Typen von Kristallbaufehlern in Metallen	5
2.2 Erholung, Rekristallisation und Kornvergrößerung	6
2.3 Diffusion	6
3 Übersicht über die verwendeten Kenngrößen	9
4 Ausheilen von Leerstellen	11
4.1 Ausheilen von Leerstellen an Korngrenzen	11
4.1.1 Diffusion in einer Kugel	11
4.1.2 Diffusion in einem Zylinder	13
4.1.3 Anpassung an den nicht-isothermen Fall	16
4.2 Analyse von Ausheilstufe A nach dem Modell der Leerstellenausheilung an Korngrenzen	17
4.2.1 Vergleich von Kugel- und Zylindergeometrie	17
4.2.2 Gaussverteilte Kristallitradien	21
4.3 Ausheilen von Leerstellen an Versetzungen	23
4.3.1 Die Versetzung als ideale Linienquelle	27
4.3.2 Ausheilen von Leerstellen an Versetzungen: Diffusion in einem Hohlzylinder nach Innen und Außen	31
4.3.3 Adaption eines Wärmeleitungsproblems für das Ausheilen von Leerstellen an Versetzungen: Diffusion in einem Hohlzylinder mit korrigierten Randbedingungen	33
4.4 Vergleich der Modelle zur Leerstellenausheilung	42

5	Rekristallisation	45
5.1	Modell nach Henderson	45
5.1.1	Beschreibung	45
5.1.2	Anpassung an die Problemstellung	47
5.2	Auswertung nach dem Henderson-Modell	48
6	Ausheilen von Voids (<i>void shrinkage</i>)	53
6.1	Einleitung	53
6.2	Ausheilen durch <i>bulk</i> -Diffusion	53
6.2.1	Modell von Bowden und Balluffi	53
6.2.2	Adaptierung für lineares Aufheizen	56
6.3	Ausheilen durch <i>pipe</i> -Diffusion	57
6.3.1	Modell von Bowden und Balluffi	57
6.3.2	Adaptierung für lineares Aufheizen	58
6.4	Anwendung des <i>bulk</i> -Diffusion Modells	59
6.4.1	Änderung des freien Volumens infolge Voidschrumpfung	59
6.4.2	Berücksichtigung einer Größenverteilung von Voids - Gaussverteilung der Voidradien	60
6.5	Anwendung des <i>pipe</i> -Diffusion Modells	63
6.5.1	Daten für <i>pipe</i> -Diffusion nach Wuttig und Birnbaum	63
6.5.2	Daten für <i>pipe</i> -Diffusion nach Čermák und Čochnář	63
6.5.3	Daten für <i>pipe</i> -Diffusion nach Stechnauer und Kozeschnik	64
6.5.4	Daten für Korngrenzselbstdiffusion nach Divinski et al.	65
6.6	Vergleich der <i>bulk</i> - und <i>pipe</i> -Diffusion	68
7	Gesamtmodell	69
7.1	Kombination von Ausheilstufe A und B	71
7.2	Kombination von Ausheilstufe A, B und C	73
7.3	Kombination von Ausheilstufe A, B und einer Erweiterung für Bereich C	80
8	Diskussion	89
9	Zusammenfassung	91
	Danksagung	97
	Anhang	99
1	Vergleich mit den von Oberdorfer bestimmten Henderson-Modellparametern	99
2	Leerstellenausheilung an unterschiedlichen Senken nach Fischer et al.	104
2.1	Ausheilen an <i>jogs</i>	104

2.2	Ausheilen an <i>frank-loops</i>	105
2.3	Ausheilen an Korngrenzen	105
2.4	Auswertung der Modelle	106

1 Einleitung

Die Eigenschaften von Metallen lassen sich durch viele verschiedene Methoden und Verarbeitungsmöglichkeiten beeinflussen. So lassen sich unter anderen nanokristalline Materialien durch starke plastische Verformung herstellen. Ein wichtiger Parameter zur Beschreibung dieser Materialien ist das sogenannte freie Volumen. Aus diesem Grund wurden und werden am Institut für Materialphysik im Rahmen mehrerer Projekte bereits verschiedene Messungen zum Nachweis von verformungsinduziertem Überschussvolumen durch dilatometrische Messungen der irreversiblen Längenänderung während linearen Aufheizens durchgeführt. Hauptaugenmerk wurde dabei auf HPT (*high pressure torsion*) verformtes Nickel gelegt. Zur Bestimmung des freien Volumens wurde dabei ein hochauflösendes Differenzdilatometer verwendet.

Nach Oberdorfer [1] fällt unter Betrachtung der gemessenen Differenzenkurven auf, dass speziell beim fcc Metall Nickel drei verschiedene Ausheilstufen mit unterschiedlicher Steigung erkennbar sind. So ist in Abbildung 1.1 die dilatometrische Differenzenkurve von Nickel und die Einteilung in die drei verschiedenen Bereiche dargestellt. Zwei der drei experimentell beobachteten Ausheilstufen (A,B und C) können Leerstellen bzw. Korngrenzen zugeordnet werden.

Der erste Bereich, welcher als Bereich A bezeichnet wird, zeigt eine langsame, aber kontinuierliche Längenabnahme. Der zweite Bereich, als Bereich B bezeichnet, weist ein deutliches S-förmiges Ausheilen von freiem Volumen auf. Der dritte Bereich, Bereich C, reicht bis zur maximalen Temperatur und kennzeichnet sich durch eine Längenabnahme mit geringerer Steigung als in den beiden anderen Bereichen über einen weiten Temperaturbereich aus. Die Ableitung dieser Differenzenkurve nach der Temperatur, zeigt ein kleines Minimum in Bereich A und ein ausgeprägtes Minimum in Bereich B. In Bereich C sind in der abgeleiteten Kurve keine klar erkennbaren Merkmale erkennbar. Bei der Untersuchung von verschiedenen Proben von HPT-Ni, zeigte sich stets reproduzierbares Verhalten bezüglich der Bereiche A und B. Des Weiteren zeigt sich, dass mit steigender Heizrate das Minimum der abgeleiteten Kurve sich hin zu höheren Temperatur verschiebt. Eine Abhängigkeit vom Grad der durch HPT erzeugten Verformung ließ sich jedoch nicht erkennen. Der Bereich A wurde da-

bei durch REM Aufnahmen (Rasterelektronenmikroskop) als jener Bereich bestimmt, in dem das Ausheilen von Leerstellen und Versetzungen stattfindet. In diesem Bereich bleiben die Korngrenzen während der Untersuchungen auch größtenteils stabil. In Bereich B findet im Gegensatz zu Bereich A Rekristallisation und Kornwachstum statt. Das freie Volumen der Korngrenzen heilt dabei durch die Vergrößerung der Kristallite aus.

Der am schwersten zu identifizierende Bereich ist in diesem Zusammenhang Bereich C. Oberdorfer vermutet in diesem Bereich das Ausheilen von Mikrovoids und einen weiteren Rekristallisationsvorgang.

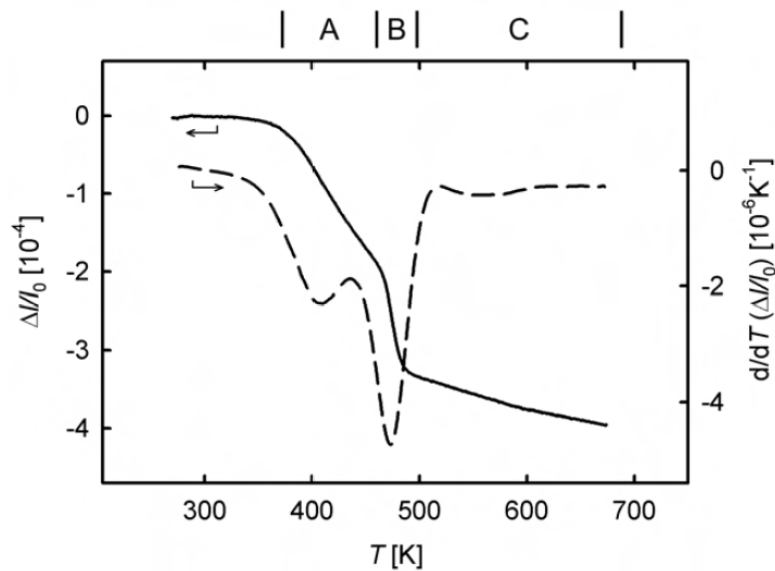


Abbildung 1.1: Dilatometrische Differenzenkurve (–) von HPT-Ni während eines Heizvorganges bei 3 K/min bis 673 K. Die geglättete Ableitung der Messkurve ($\frac{\Delta l}{l_0}$ über T) (- -) zeigt Minima bei 395 K und 472 K. Die verschiedenen Ausheilbereiche A, B und C sind markiert.[1]

Ziel der Arbeit ist es, eine quantitative Modellierung des mehrstufigen Ausheilvorganges zu erstellen, um die mikroskopischen Prozesse während eines Aufheizvorganges nach starker plastischer Verformung beschreiben zu können. Für die erste Ausheilstufe (Bereich A) werden in dieser Arbeit Modelle zur Beschreibung des Ausheilvorganges von Leerstellen an Korngrenzen in kugelförmigen sowie zylinderförmigen Kristalliten ausgewertet. Auch wird ein Modell zur Darstellung des Ausheilvorganges von Leerstellen an Versetzungen hergeleitet. Für die zweite Ausheilstufe (Bereich B) wird das von Henderson [2] adaptierte JMAK-Modell zur Beschreibung des Rekristallisationsvorganges herangezogen. Weiters werden in dieser Arbeit zur Beschreibung des Aus-

heilvorganges von Voids durch *bulk*- und *pipe*-Diffusion die Modelle von Bowden und Balluffi [3] angepasst und berechnet. Eine Übersicht über die in den einzelnen Ausheilstufen (Bereiche A, B und C) ausgewerteten Modelle ist in Tabelle 1.1 zu finden.

Ausheilstufe A	Ausheilstufe B	Ausheilstufe C
Ausheilen von Leerstellen an Korngrenzen (sphärische Kristallite)	Rekristallisation und Kornwachstum I	<i>void shrinkage</i> (<i>bulk</i> -Diffusion)
Ausheilen von Leerstellen an Korngrenzen (zylinderförmige Kristallite)		<i>void shrinkage</i> (<i>pipe</i> -Diffusion)
Ausheilen von Leerstellen an Versetzungen		Rekristallisation II

Tabelle 1.1: Übersichtstabelle für die verschiedenen ausgewerteten Modelle in den drei Ausheilstufen (A, B und C).

2 Grundlagen

2.1 Typen von Kristallbaufehlern in Metallen

Nach Gottstein [4] ist zu beachten, dass eine Kristallstruktur unter realen Bedingungen nie fehlerfrei sein kann. Diese Kristallbaufehler, welche die Gitterstruktur des Kristalls stören, können aufgrund ihrer Dimension unterschieden werden.

In die Menge der nulldimensionalen Gitterdefekte gehören zwei Arten von Defekten. Dies wäre zum einen der unbesetzte Gitterplatz, der sogenannten Leerstelle und die Besetzung eines Zwischengitterplatzes, das sogenannte Zwischengitteratom. Am wichtigsten für die Diffusion ist jedoch die Leerstelle. Sie können entstehen, wenn ein oberflächennahes Atom an die Oberfläche springt und dann einen leeren Gitterplatz hinterlässt. Sie können auch entstehen, wenn ein Gitteratom seinen Platz verlässt und auf einen Zwischengitterplatz befördert wird. In diesem Fall spricht man von einem Punktdefektpaar. Auch kann sich diese Leerstelle in eine Korngrenze bewegen. In der unmittelbaren Umgebung des Punktdefektes verschieben sich die anderen Atome ein wenig und das Gitter wird somit verzerrt. Leerstellen bilden sich bei hohen Temperaturen im thermodynamischen Gleichgewicht oder können durch plastische Verformung erzeugt werden. Nach DSC-Messungen (Dynamische Differenzkalorimetrie) von Zehetbauer und Mitarbeitern liegt die Konzentration der durch HPT erzeugten Leerstellen im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-1} [5].

Versetzungen sind eindimensionale Kristallbaufehler, welche die Struktur des Kristallgitters entlang von ganzen Linien stören. Man unterscheidet zwei Arten von Versetzungen. Von Stufenversetzungen spricht man wenn eine komplette Kristallebene mitten im Kristall endet. Die zweite Art von Versetzungen sind Schraubensversetzungen, dabei kann man sich zwei Kristallebenen längs einer Linie gegeneinander verschoben vorstellen. Charakterisiert werden Versetzungen durch den sogenannten Burgers-Vektor b und ihrem Linienelement s . Durch die Bewegung einer Versetzung verschieben sich zwei Kristallelemente gegeneinander, was durch Betrag und Richtung des Burgers-Vektors b beschrieben wird, während das Linienelement s als Einheits-

vektor tangential zur Versetzungslinie steht.

Zweidimensionale Fehler sind Korn- und Phasengrenzen. Korngrenzen trennen Bereiche mit gleicher Kristallstruktur, welche mit unterschiedlicher Orientierung zueinander liegen. Im Grenzfall lassen sich Dreh- und Kippkorngrenze voneinander unterscheiden. Des weiteren gibt es eine Unterscheidung zwischen Groß- und Kleinwinkelkorngrenze. Vorstellen kann man sich die Kleinwinkelkorngrenze als eine lineare Ansammlung von Versetzungen. Über Großwinkelkorngrenzen spricht man ab einem Drehwinkel von über 15° .

Zur Kategorie der dreidimensionalen Fehler zählen Gitterfehler wie Poren oder Voids.

2.2 Erholung, Rekristallisation und Kornvergrößerung

Durch Verformung eines metallischen Werkstoffes nimmt nach Gottstein [4] dessen Festigkeit stark zu und dessen maximale Dehnung nimmt ab. Genau umgekehrt verhält es sich, wenn ein metallischer Werkstoff wärmebehandelt wird. Bei einer Wärmebehandlung nimmt nämlich die Festigkeit des Werkstoffes ab und dessen Verformbarkeit zu. Der wichtigste Grund für die Verfestigung sind sich aufstauende Versetzungen bei der Verformung. Deren Umordnung und Verschwinden bei steigenden Temperaturen bewirkt auch den Festigkeitsverlust.

Dieser Festigkeitsverlust kann über zwei verschiedene Vorgänge (Erholung und Rekristallisation) stattfinden. Unter Erholung versteht man lediglich das Auslöschung und die Umordnung von Versetzungen. Bei der Rekristallisation bildet sich das Gefüge bei einer Wärmebehandlung bereits verformter Metalle neu. Die Verformungsstruktur wird dabei beseitigt, indem neue Großwinkelkorngrenzen entstehen und sich diese im Material bewegen.

2.3 Diffusion

Wie Balluffi et al [6] beschreiben, ist die Diffusion in einem Einphasengebiet, welches frei von Feldern und Grenzflächen ist, getrieben durch das chemischen Potential der einzelnen Komponenten. Proportional zu einem vorhandenen Konzentrationsgra-

dienten entsteht dann ein Diffusionsfluss. Der Diffusionskoeffizient D verbindet im speziellen eindimensionalen Fall den Konzentrationsgradienten $\frac{dc}{dx}$ mit dem Fluss (1. Ficksches Gesetz):

$$\vec{J} = -D \nabla c . \quad (2.1)$$

Die Diffusionsgleichung

Die Diffusionsgleichung ist eine partielle Differentialgleichung, welche die Entwicklung der Konzentration unter Berücksichtigung eines gegebenen Flusses beschreibt. Mit bestimmten Randbedingungen und Anfangswerten ergibt die Lösung dieser Gleichung die zeitliche und räumliche Abhängigkeit der Konzentration. Wird der diffusive Fluss durch \vec{J} und die Konzentration durch c beschrieben, so lässt sich die Diffusionsgleichung bei ortsunabhängigem D beschreiben durch:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c . \quad (2.2)$$

3 Übersicht über die verwendeten Kenngrößen

Tabelle 3.1 zeigt die wichtigsten Parameter, welche in dieser Arbeit verwendet wurden.

Beschreibung	Parameter	Wert	Zitat
Starttemperatur für Messungen	T_0	270 K	
Gitterkonstante Ni	a_{0N}	0.35238×10^{-9} m	
Korrelationsfaktor fcc	ξ	0.781	[3]
Ausheilstufe A			
Kristallitradius	a_0	100 nm	[7]
Diffusionsvorfaktor	D_0	3.4×10^{-5} m ² /s	[8]
Aktivierungsenergie	Q_0	1.15 eV	[8]
Ausheilstufe B			
Aktivierungsenergie	Q_0	1.2 eV	[8]
Avrami-Exponent	n	2.17	[8]
Frequenzfaktor	K_0	1.92×10^{10} s ⁻¹	[8]
Ausheilstufe C			
Oberflächenenergie Ni	γ	1.2 N/m	[9]
<i>bulk</i> -Diffusion			
Aktivierungsenergie	Q_0	2.88 eV	[10]
Diffusionsvorfaktor	D_0	0.92×10^{-4} m ² /s	[10]
<i>pipe</i> -Diffusion			
<i>pipe</i> -Länge	L_V	1.7 μ m	
Aktivierungsenergie	Q_0	1.6 eV	[11]
Diffusionsvorfaktor	D_0	2.0×10^{-3} m ² /s	[11]
<i>pipe</i> -Radius	r_{VL}	2 nm	[11]

Tabelle 3.1: Übersichtstabelle mit Material- und Defektspezifischen Parametern, die für die Modellierung der Messdaten verwendet wurden.

4 Ausheilen von Leerstellen

Im Folgenden werden Modelle zum diffusionskontrollierten Ausheilen von Leerstellen an Korngrenzen und Versetzungen entwickelt und zur quantitativen Analyse der Ausheilstufe A der $\frac{\Delta l}{l} - T$ - Messkurve herangezogen. Die Modelle basieren auf dem Umstand, dass die Einfachleerstelle in Nickel (Ni) im Temperaturbereich um 400 K wandert und dass sich in stark plastisch verformten Nickel (HPT-Ni) die Kristallitgröße bei Wärmebehandlung in diesem Temperaturbereich auch nicht ändert.

4.1 Ausheilen von Leerstellen an Korngrenzen

Nach Crank [12] kann das Ausheilen von Leerstellen an Korngrenzen wie folgt beschrieben werden.

4.1.1 Diffusion in einer Kugel

Für sphärische Körner lautet die Diffusionsgleichung für einen konstanten Diffusionskoeffizienten nach Crank [12]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right). \quad (4.1)$$

Für das nicht-stationäre radiale Diffusionsproblem mit konstanter Oberflächenkonzentration erhält man für den stationären Zustand durch die Substitution $u = Cr$ gemäß Crank und nach Einsetzen in Glg. (4.1):

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial r^2}. \quad (4.2)$$

Für eine konstante Konzentration C_0 an der Oberfläche der Kugel ergeben sich für Glg. (4.2) nach Crank folgende Anfangs- und Randbedingungen:

$$u = 0, \quad r = 0, \quad t > 0 \quad (4.3)$$

$$u = a C_0, \quad r = a, \quad t > 0 \quad (4.4)$$

$$u = r f(r), \quad 0 < r < a, \quad t = 0. \quad (4.5)$$

Die anfängliche Verteilung der Leerstellen wird dabei durch $r f(r)$ ausgedrückt. Unter Zuhilfenahme der Lösung für die Diffusion in einer ebenen Fläche, leitete Crank die entsprechende Lösung für die Diffusion in einer Kugel her. Für den Fall einer Anfangskonzentration C_1 innerhalb der Kugel erhält man:

$$\frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = 1 + \frac{2a}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right) \exp\left(\frac{-D n^2 \pi^2 t}{a^2}\right). \quad (4.6)$$

Im Zentrum der Kugel ergibt sich mit dem Limit $r \rightarrow 0$ die Konzentration:

$$\frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-D n^2 \pi^2 t}{a^2}\right). \quad (4.7)$$

Integration der Konzentration $C(r, t)$ über das Volumen ergibt dann die absolute Menge an Material, die durch Diffusion in die Kugel eindringt oder diese verlässt. Nach Crank (Details siehe: *The Mathematics of Diffusion*, Second Edition [12]) ist diese Menge gegeben durch:

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-D n^2 \pi^2 t}{a^2}\right). \quad (4.8)$$

M_t ist die Menge an diffundierendem Material, welches in die Kugel nach der Zeit

t eindringt, oder diese verlässt und M_∞ die entsprechende Größe nach unendlicher Zeit.

Freies Volumen

Aus dieser Lösung von Crank nach Glg. (4.8) ergibt sich dann für das freie Volumen, welches sich in der Probe befindet:

$$\alpha = 1 - \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{\Delta V}{V} . \quad (4.9)$$

4.1.2 Diffusion in einem Zylinder

In diesem Kapitel wird die Diffusion in einem Zylinder nach Crank [12] behandelt. Dabei wird ein Zylinder mit kreisförmiger Grundfläche, in dem die Diffusion in alle Richtungen radial verläuft, betrachtet. Somit ist die Konzentration C nur mehr eine Funktion des Radius r und der Zeit t . Die Diffusionsgleichung wird dann zu:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial C}{\partial r} \right) . \quad (4.10)$$

Für den nicht-stationären Zustand mit dem Separationsansatz

$$C(r, t) = u(r) \exp \left(- D \alpha^2 t \right) \quad (4.11)$$

erhält man nach Crank die Besselsche Differentialgleichung Nullter Ordnung:

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du}{dr} + \alpha^2 u = 0 . \quad (4.12)$$

Als Lösungen der Differentialgleichung (4.12) können Besselfunktionen gewählt werden, welche zusätzlich noch die Anfangs- und Randbedingungen

$$C = 0, \quad r = a, \quad t \geq 0 \quad (4.13)$$

$$C = f(r), \quad 0 < r < a, \quad t = 0 \quad (4.14)$$

erfüllen. Die Anfangskonzentrationsverteilung ist dabei $f(r)$ und der Radius des Zylinders beträgt $r = a$. Für Zeiten $t \geq 0$ ist die Konzentration an der Oberfläche gleich Null. Die Randbedingung (4.13) wird dabei von

$$C = \sum_{n=1}^{\infty} A_n J_0(\alpha_n r) \exp(-D \alpha_n^2 t) \quad (4.15)$$

erfüllt, wobei die α_n die Nullstellen der Besselfunktion

$$J_0(a\alpha_n) = 0 \quad (4.16)$$

erster Gattung und nullter Ordnung sind. Mit der Wahl von J aus Glg. (4.16) ist gewährleistet, dass die Konzentration C an der Stelle $r = 0$ im Volumen endlich ist und die Anfangsbedingung (4.14) wird zu:

$$f(r) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n J_0(r\alpha_n). \quad (4.17)$$

Die Koeffizienten A_n ergeben sich aus der Entwicklung von $f(r)$ in Besselfunktionen Nullter Ordnung ($J_0(r\alpha_n)$). Wird Glg. (4.17) auf beiden Seiten mit $rJ_0(\alpha_n r)$ multipliziert und integriert man des weiteren von 0 bis a

$$\int_0^a r J_0(\alpha_n r) f(r) dr = \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^a A_n J_0(r\alpha_n) r J_0(\alpha_n r) dr, \quad (4.18)$$

kann man die A_n unter hilfenahme von der Beziehung

$$\int_0^a r J_0(\alpha r) J_0(\beta r) dr = 0 \quad (4.19)$$

bestimmen. Weiters wird berücksichtigt, dass α und β von J_0 Glg. (4.16) erfüllen. Des Weiteren gilt die Beziehung:

$$\int_0^a r J_0(\alpha r)^2 dr = \frac{1}{2} a^2 J_1^2(a\alpha_n) . \quad (4.20)$$

Hierbei ist $J_1(x)$ eine Besselfunktion erster Ordnung und α eine Nullstelle von Glg. (4.16). Schließlich ist die Lösung, welche die Bedingungen (4.13) und (4.14) erfüllt:

$$C = \frac{2}{a^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-D \alpha_n^2 t) \frac{J_0(r\alpha_n)}{J_1^2(a\alpha_n)} \int_0^a r f(r) J_0(r\alpha_n) dr . \quad (4.21)$$

Sollte die Oberflächenkonzentration nicht Null, sondern eine Konstante C_0 sein, müssen die Bedingungen (4.13) und (4.14) leicht umgeschrieben werden:

$$C = C_0, \quad r = a, \quad t \geq 0 \quad (4.22)$$

$$C = f(r), \quad 0 < r < a, \quad t = 0 . \quad (4.23)$$

Die entsprechenden Lösungen lauten:

$$C = C_0 \left\{ 1 - \frac{2}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_n} \frac{J_0(r\alpha_n)}{J_1(a\alpha_n)} \exp(-D \alpha_n^2 t) \right\} + \frac{2}{a^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-D \alpha_n^2 t) \frac{J_0(r\alpha_n)}{J_1^2(a\alpha_n)} \int_0^a r f(r) J_0(r\alpha_n) dr . \quad (4.24)$$

Mit der zusätzlichen Bedingung, dass die Anfangskonzentration homogen ist ($f(r) = C_1$), reduziert sich Glg. (4.24) zu:

$$\frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = 1 - \frac{2}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-D \alpha_n^2 t) J_0(r \alpha_n)}{\alpha_n J_1(a \alpha_n)}. \quad (4.25)$$

Integration der Konzentration $C(r, t)$ über das Volumen ergibt dann die absolute Menge an Material, welches den Zylinder nach der Zeit t durch Diffusion verlassen hat oder in diesen eingedrungen ist. Nach Crank (Details siehe: *The Mathematics of Diffusion*, Second Edition [12]) ist diese Menge bestimmt durch:

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{a^2 \alpha_n^2} \exp(-D \alpha_n^2 t). \quad (4.26)$$

Hierbei ist M_t die Menge des diffundierten Materials nach der Zeit t und M_{∞} die entsprechende Größe nach unendlicher Zeit ist. Das freie Volumen, welches sich in der Probe befindet, ergibt sich dann wieder wie im vorherigen Kapitel aus Glg. (4.9).

4.1.3 Anpassung an den nicht-isothermen Fall

Hier, wie auch in späteren Kapiteln, ist noch eine Anpassung der hergeleiteten Formeln für das freie Volumen nach Glg. (4.8), (4.26) und (4.9) notwendig. Dies ist der Fall, da die in diesem Kapitel hergeleiteten Modelle alle für den isothermen Fall gelten und die Experimente mit welchen die hier durchgeführten Modellierungen später verglichen werden sollen, nicht isotherm sondern mit konstanter Heizrate h durchgeführt wurden. In den oben genannten Lösungen ist also die lineare Zeitabhängigkeit

$$T_0 + h \times t \quad (4.27)$$

der Temperatur zu berücksichtigen. T_0 stellt dabei die Starttemperatur dar, bei welcher mit den Berechnungen begonnen werden soll. Des Weiteren ist auch die Zeitabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T(t)}\right). \quad (4.28)$$

infolge des linearen Aufheizens zu berücksichtigen. D_0 bezeichnet den Diffusionsvorfaktor, Q die Aktivierungsenergie und k_B die Boltzmannkonstante.

4.2 Analyse von Ausheilstufe A nach dem Modell der Leerstellenausheilung an Korngrenzen

Ausgehend von den Herleitungen aus Kapitel 4.1 wird nun in diesem Kapitel die Ausheilkinetik von freiem Volumen nach den Modellen zur Leerstellenausheilung an Korngrenzen berechnet, um die Auswirkungen der einzelnen Parameter zu zeigen.

4.2.1 Vergleich von Kugel- und Zylindergeometrie

Für den Ausheilvorgang von Leerstellen an Korngrenzen wurden kugelförmige sowie zylinderförmige Kristallite betrachtet und die Ergebnisse miteinander verglichen. Für die Modellauswertungen wurden Glg. (4.8) für ein kugelförmiges Korn und Glg. (4.26) für ein zylinderförmiges Korn unter Berücksichtigung von zeitlinearem Aufheizen mit den Gleichungen (4.27) und (4.28) angepasst. Als Simulationsparameter wurde eine Heizrate h von 3 K/min und eine Starttemperatur T_0 von 150 K gewählt ¹. Vorerst wurden mehrere Plots gezeichnet, um zu zeigen, welchen Einfluss die Parameter auf die Ergebnisse der Berechnungen haben. Für die Kristallitgröße a_0 wurden Werte von 800 nm , 600 nm und 200 nm verwendet. Für die Aktivierungsenergie Q wurden Werte von 1.5 eV , 1.0 eV und 0.6 eV gewählt. Als Diffusionsvorfaktor D_0 wurde in diesem Ausheilprozess stets der bereits von Oberdorfer [1] vorgeschlagene Wert von $3.4 \times 10^{-5}\text{ m}^2/\text{s}$ verwendet. In den Abbildungen 4.1, 4.2 und 4.3 sind für die genannten Aktivierungsenergien jeweils drei Kurven mit Kugelsymmetrie (durchgezogene Linien) und jeweils drei Kurven mit Zylindersymmetrie (strichlierte Linien) zu sehen. Dabei entsprechen 800 nm Kristallitgröße den roten, 600 nm den blauen und 200 nm den grünen Kurven.

Man erkennt, dass in allen Fällen der Ausheilvorgang der Leerstellen unter Kugelsymmetrie schneller abläuft als unter Zylindersymmetrie (Abbildungen 4.1, 4.2 und 4.3).

¹In späteren Auswertungen wird diese Starttemperatur immer mit 270 K gewählt, um den Einfluss der Aktivierungsenergie aber besser zeigen zu können, wurde in diesem Fall der Wert dieses Parameters verringert.

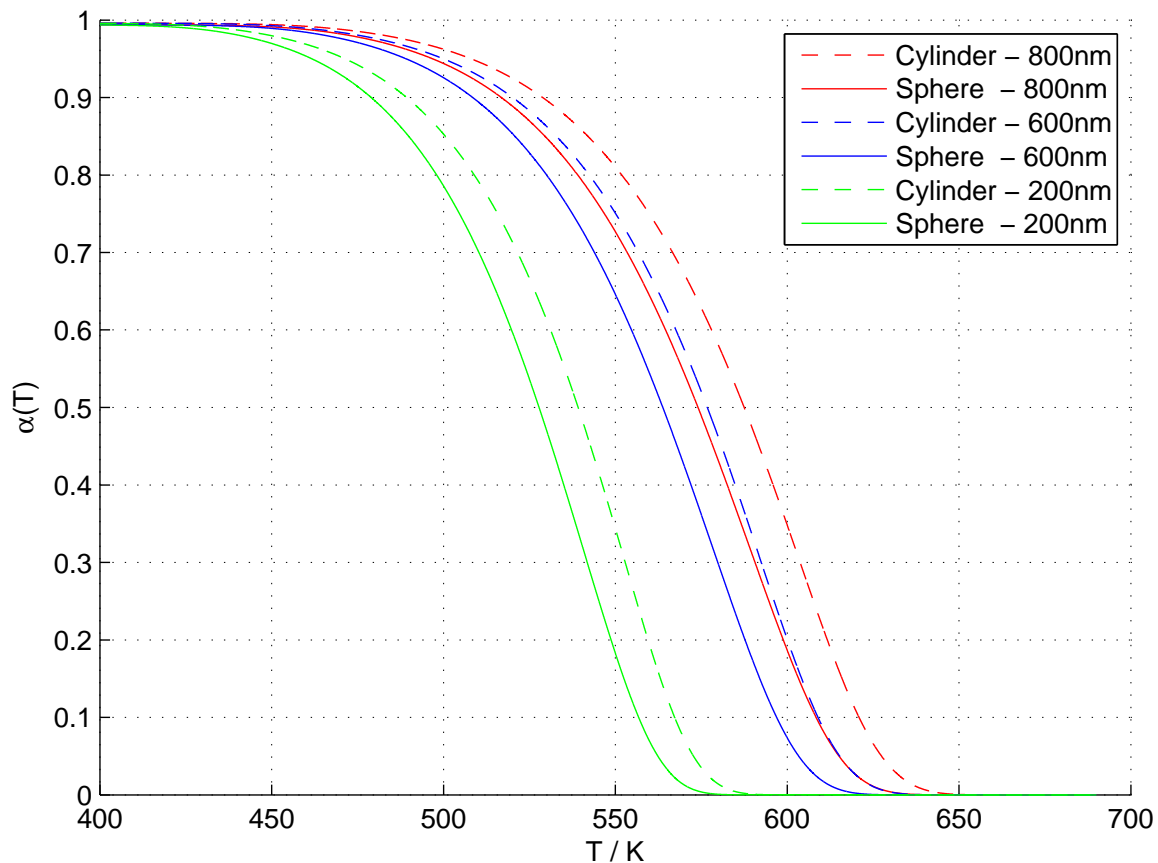


Abbildung 4.1: Kinetik für Leerstellenausheilung an Korngrenzen von kugelförmigen (durchgezogene Linien) und zylinderförmigen (strichlierte Linien) Kristalliten. $\alpha(t)$ beschreibt den Anteil der ausgeheilten Leerstellen. Rot entspricht einem Kornradius von 800 nm, Blau einem Kornradius von 600 nm und Grün einem Radius von 200 nm. Weitere Parameter: Heizrate $h = 3 \text{ K/min}$, Starttemperatur $T_0 = 150 \text{ K}$, Diffusionsvorfaktor $D_0 = 3.4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ und Aktivierungsenergie des Prozesses $Q_0 = 1.5 \text{ eV}$.

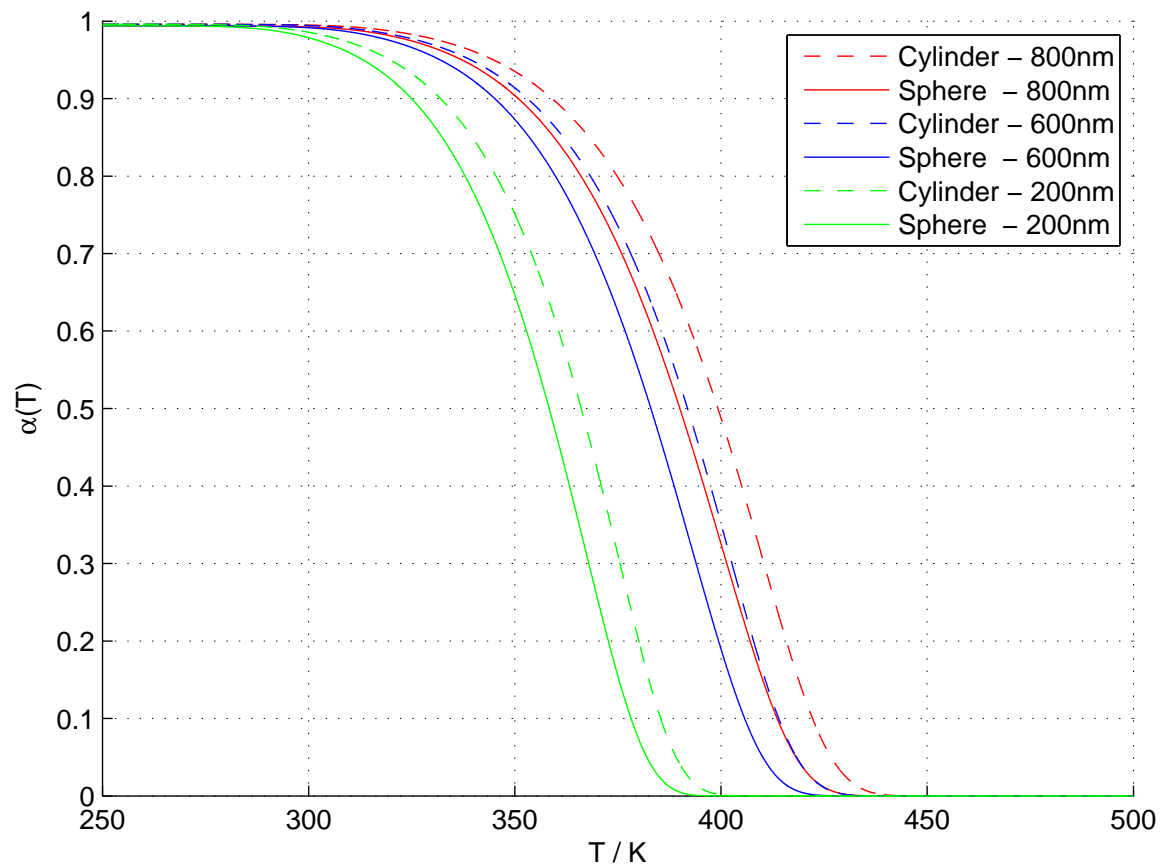


Abbildung 4.2: Die Ausheilkinetik von Leerstellen wie in Abbildung 4.1 mit $Q_0 = 1.0 \text{ eV}$

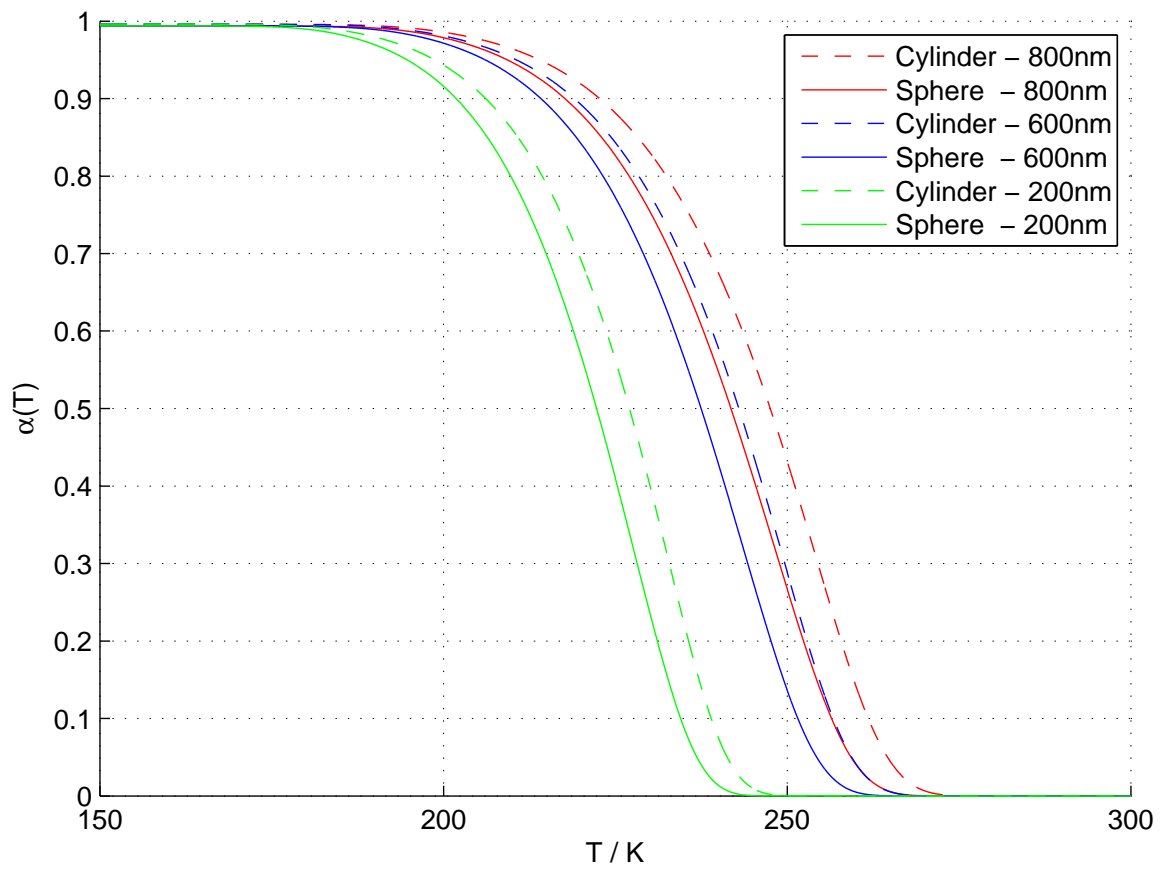


Abbildung 4.3: Die Ausheilkinetik von Leerstellen wie in Abbildung 4.1 mit $Q_0 = 0.6 \text{ eV}$

Dieses Phänomen kann einfach damit erklärt werden, dass eine weitere Raumdimension für die Leerstellenausheilung zur Verfügung steht. Das plausible Resultat, dass mit steigender Aktivierungsenergie Q_0 auch die Temperatur T , bei der der Ausheilvorgang startet, steigt, ist ebenfalls zu erkennen. Des Weiteren lässt sich herauslesen, dass ein größerer Kristallradius a_0 auch dazu führt, dass der Ausheilvorgang erst bei höheren Temperaturen einsetzt. Qualitativ beschreiben die Modelle das erwartete Verhalten.

4.2.2 Gaussverteilte Kristallitradien

Um die Modelle verbessern zu können, musste noch berücksichtigt werden, dass die Kristallite keinesfalls alle dieselbe Größe aufweisen. Die Größe der Kristallite ist nicht monodispers, sondern weist eine Verteilung auf. Für die Modellierung in der vorliegenden Arbeit wird einfachheitshalber eine gaußförmige Größenverteilung verwendet. Für die Berechnung der Normalverteilung der Radien wurden die experimentell bestimmten Durchschnittswerte der Kristallitradien von Kotzurek [7] herangezogen. In den Messungen von Kotzurek ergab sich ein mittlerer Radius der Kristallite von 100 nm. Somit wurden Stützpunkte mit dem Erwartungswert μ von 100 nm und einer Standardabweichung σ^2 von 25 nm in Intervallschritten von 5 nm zwischen 75 nm und 125 nm nach einer Normalverteilung

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma^2} \int_{-\infty}^x \exp\left(-\frac{(t-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) dt \quad (4.29)$$

berechnet ². Diese normierte Verteilungsfunktion ist in Abbildung 4.4 zu sehen.

Für die Modellauswertungen wurden zunächst für jeden Stützpunkt aus der Verteilungsfunktion eine separate Ausheilkurve nach Glg. (4.8) für die Kugelsymmetrie (Abbildung 4.5) und nach Glg. (4.26) für die Zylindersymmetrie (Abbildung 4.6) ermittelt. Diese entsprechen den dünnen blauen Kurven. Um nun eine Gesamtkurve darstellen zu können, muss dann über alle einzelnen Kurven gemittelt werden. Legt man zugrunde, dass das in den Kristalliten deponierte Überschussvolumen proportional zum Volumen ist, muss für die Größenverteilung noch ein Wichtungsfaktor W_i proportional zum Volumen eingeführt werden. Dieser Wichtungsfaktor wird durch Glg. (4.31)

²Formel wurde aus Bartsch [13] übernommen.

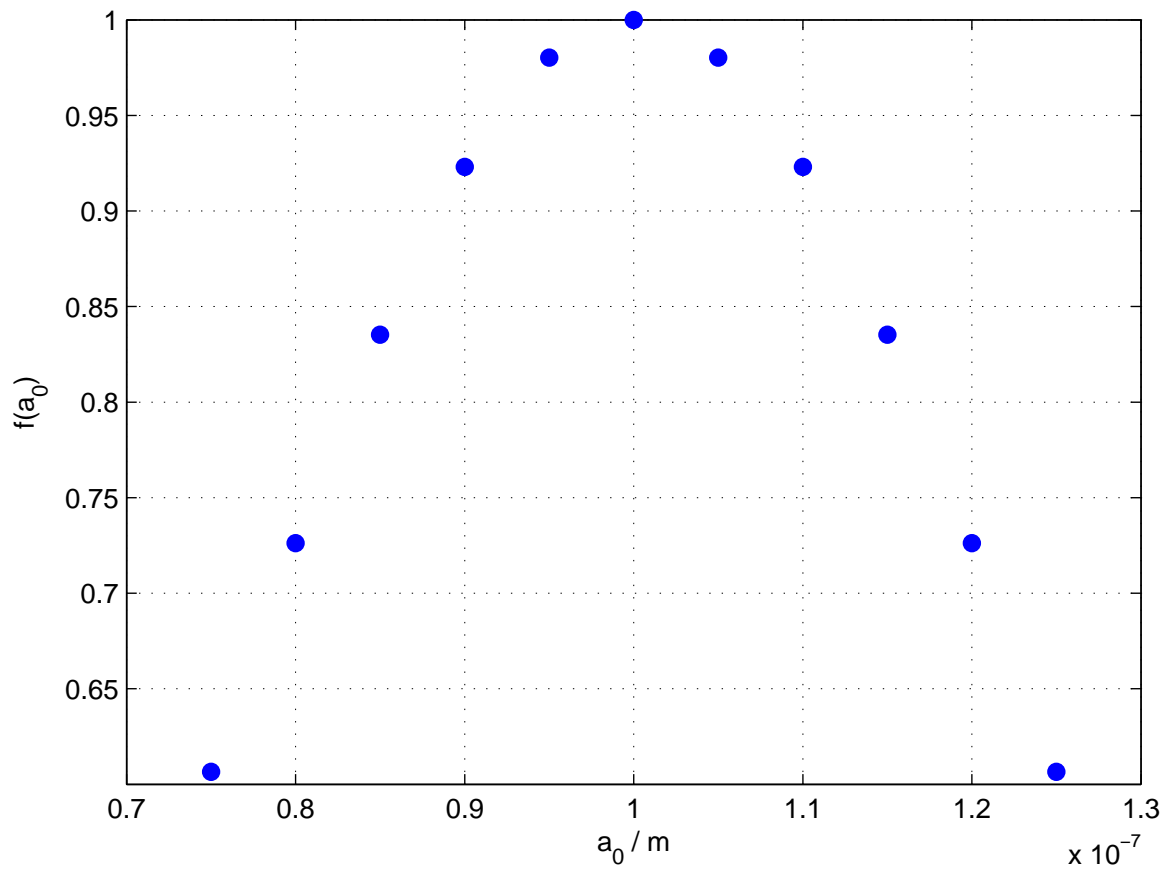


Abbildung 4.4: Gaußförmige Kristallitgrößenverteilung, die der Auswertung zugrunde gelegt wurde. Verwendet wurden Kornradien a_0 von 75 nm bis 125 nm in Intervallschritten von 5 nm, Erwartungswert $\mu = 100$ nm, Standardabweichung $\sigma^2 = 25$ nm.

beschrieben. Die Gesamtkurve ergibt sich dann aus den aufsummierten gewichteten Einzelkurven. Gewichtet werden die Ausheilkurven mit dem Volumen der Körner und deren Häufigkeit ³ $n_i = F(r)$, mit welcher sie gemäß der Gaussverteilung (Glg. (4.29)) auftreten. Das Volumen ist dabei direkt proportional zum Durchmesser der Kristallite:

$$V_i \approx d_i^3. \quad (4.30)$$

Der Wichtungsfaktor ergibt sich aus dem Kornvolumen V_i und der Häufigkeit $n_i = f(a_i)$:

$$W_i = \frac{n_i V_i}{\sum_i n_i V_i}. \quad (4.31)$$

Die aufsummierten Kurven entsprechen in den Abbildungen den dicken roten Kurven. Die Modellparameter entsprechen dabei jenen aus Kapitel 4.2.1. Lediglich die Starttemperatur T_0 wurde auf 270 K erhöht und die Aktivierungsenergie Q_0 bei 1.15 eV festgehalten.

Zu erkennen ist aus Abbildung 4.7 wieder, dass der Ausheilvorgang der Leerstellen hin zu den Korngrenzen unter Kugelsymmetrie schneller als unter Zylindersymmetrie verläuft.

4.3 Ausheilen von Leerstellen an Versetzungen

Neben der Diffusion von Leerstellen zu Korngrenzen, können diese auch zu Versetzungen diffundieren und somit ausheilen. Ausgehend von der Arbeit von Seidmann und Balluffi [14] wird in diesem Kapitel, ähnlich wie in Kapitel 4.1 nach Crank [12], ein Modell für diesen Ausheilvorgang erstellt.

³Zu erwähnen ist, dass in weiterer Folge mit normierten Werten gerechnet wird und es somit keinen Unterschied macht, wie die Häufigkeit n_i aus der Normalverteilung berechnet wird.

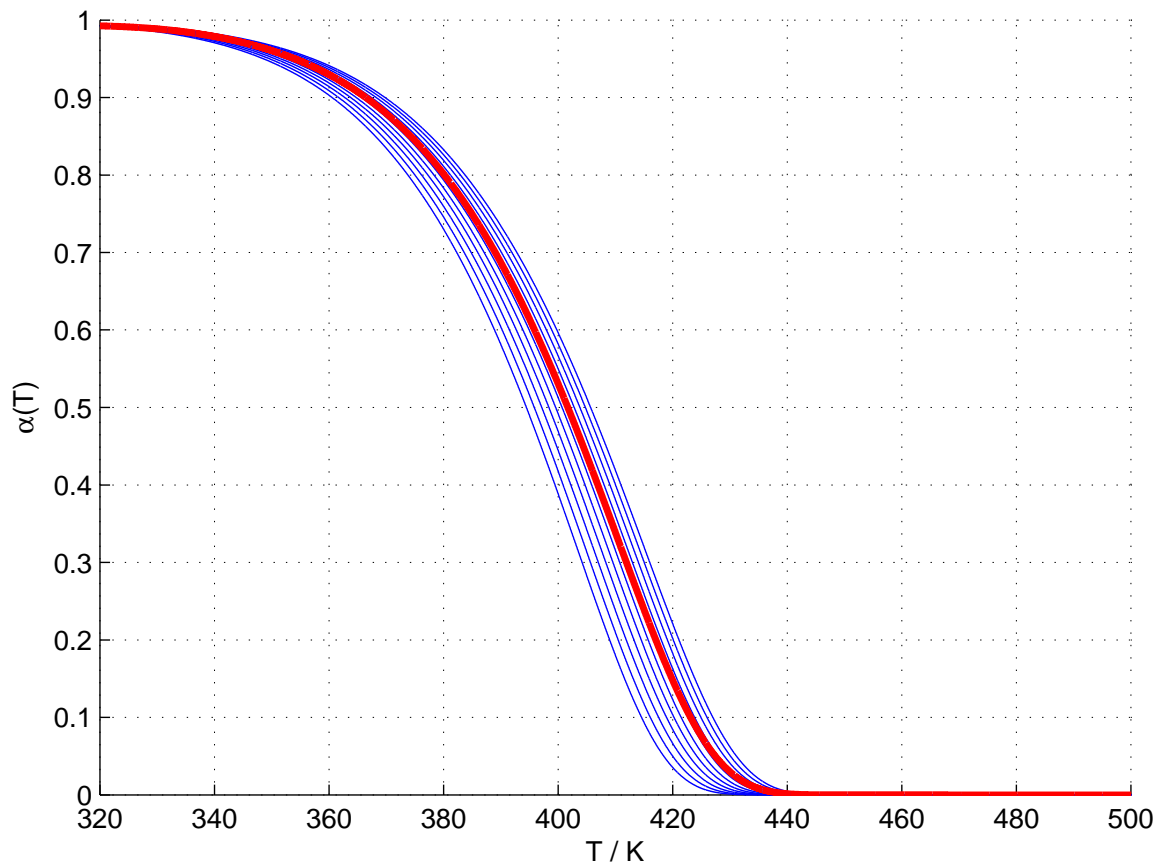


Abbildung 4.5: Kinetik für Leerstellenausheilung an Korngrenzen von kugelförmigen Kristalliten nach Glg. (4.8). Die dünnen blauen Kurven entsprechen verschiedenen Kornradien von 75 nm bis 125 nm in Intervallschritten von 5 nm. Die dickere rote Kurve entspricht der Summe der Einzelkurven mit volumengewichteter Verteilung. Parameter: Aktivierungsenergie $Q_0 = 1.15$ eV, Starttemperatur $T_0 = 270$ K, andere Parameter wie in Abbildung 4.1.

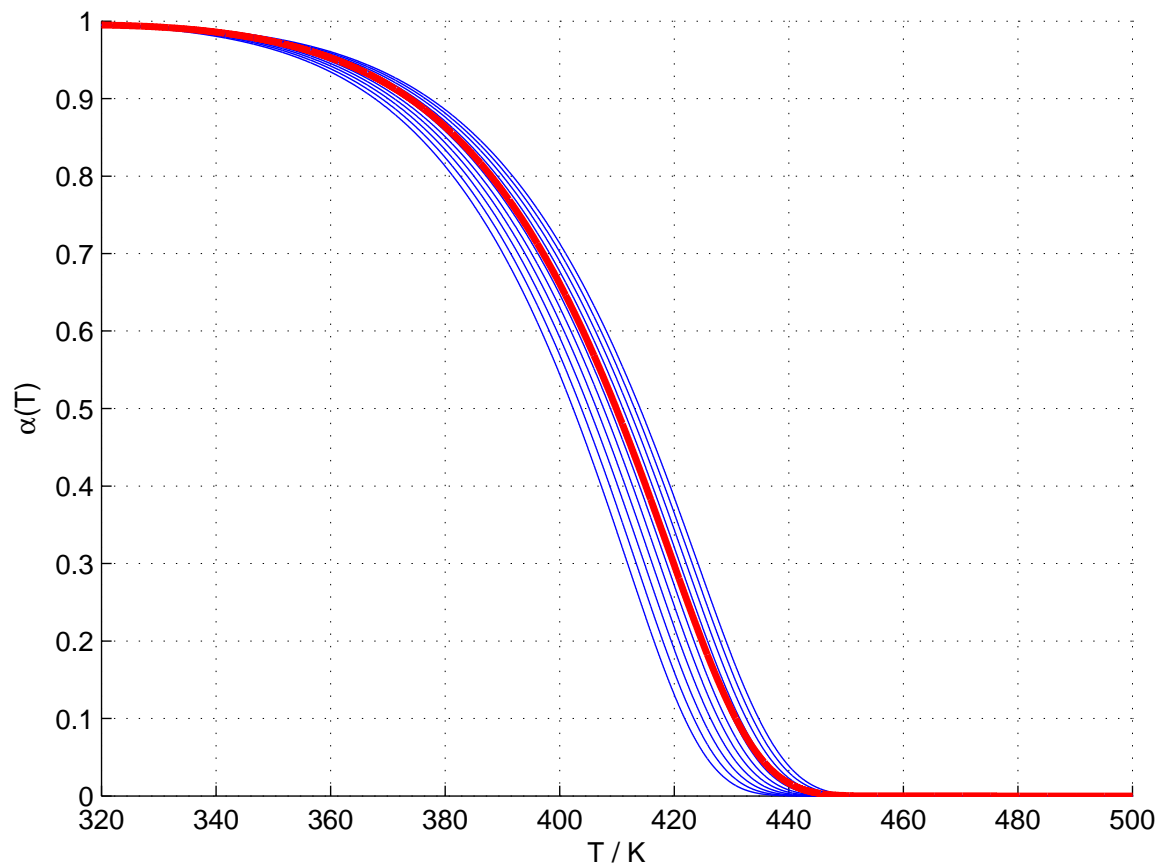


Abbildung 4.6: Kinetik für Leerstellenausheilung an Korngrenzen von zylinderförmigen Kristalliten nach Glg. (4.26). Ansonsten wie in Abbildung 4.5.

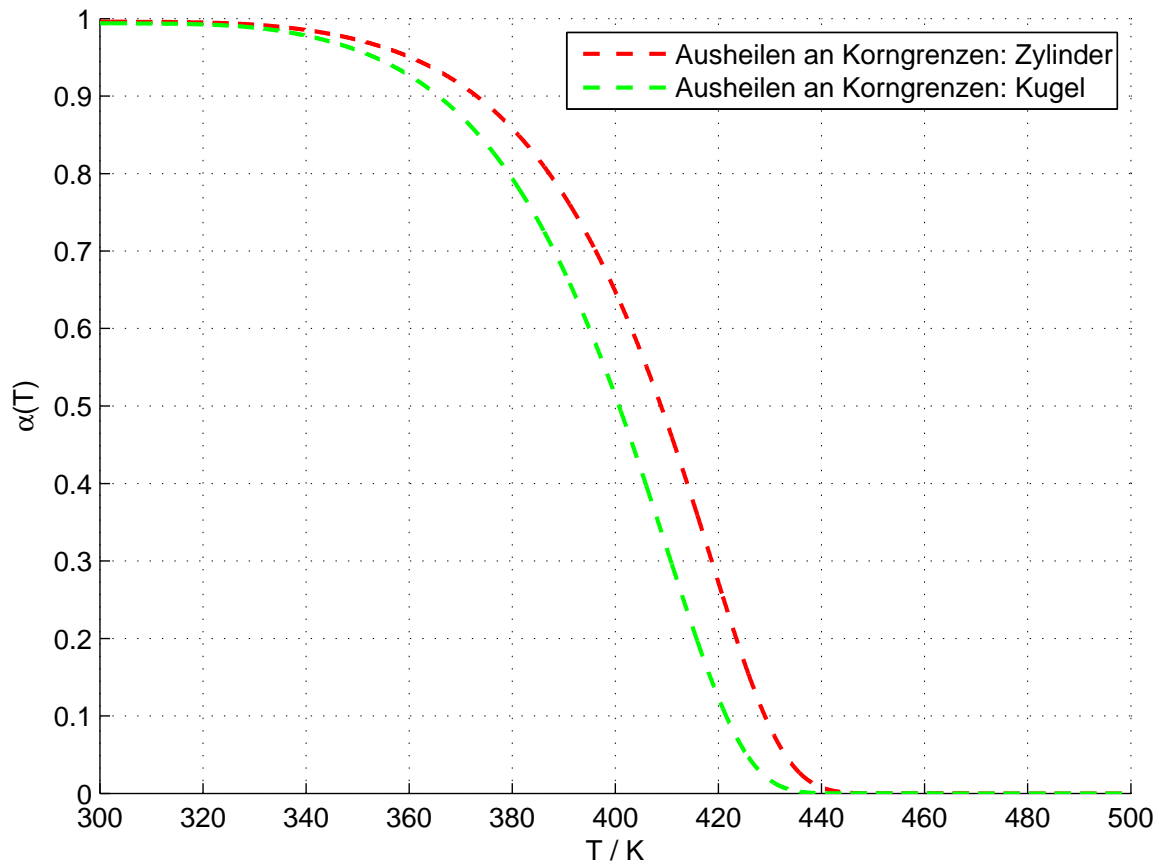


Abbildung 4.7: Kinetik für Leerstellenausheilung an Korngrenzen von kugelförmigen Kristalliten nach Glg. (4.8) (grün strichliert) und an Korngrenzen von zylinderförmigen Kristalliten nach Glg. (4.26) (rot strichliert). Dargestellt ist jeweils die volumengewichtete Ausheilkurve aus Abbildung 4.5 und 4.6.

4.3.1 Die Versetzung als ideale Linienquelle

Bisher wurde in diesem Kapitel der Ausheilvorgang von Leerstellen an Korngrenzen betrachtet. Im folgenden Effekt des Ausheilens von Leerstellen an Versetzungen wird zuerst die Arbeit von Seidmann und Balluffi [14] betrachtet. Seidmann und Balluffi beschreiben in ihrer Arbeit den umgekehrten Effekt, nämlich die Versetzung als ideale Linienquelle. Dabei wird die Ausdiffusion von einem Versetzungskern mit dem Innenradius a in den Hohlzylinder (siehe Abbildung 4.8) mit dem Außenradius b betrachtet.

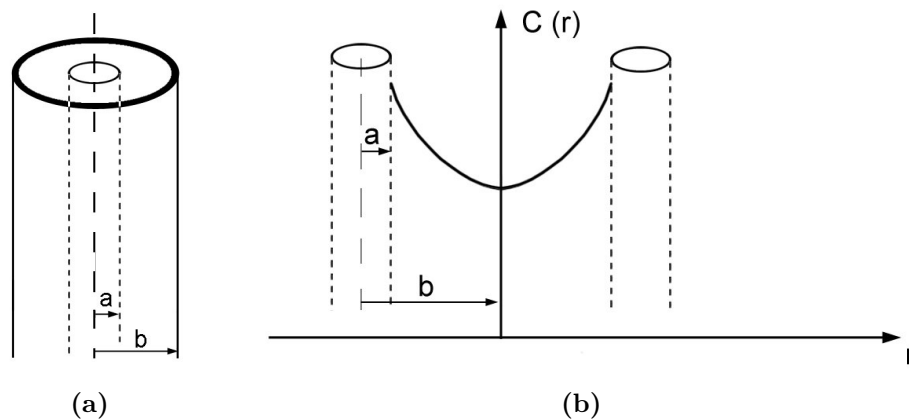


Abbildung 4.8: (a): Modell der Versetzung als Hohlzylinder mit inneren Abschneideradius a und Aussenradius b , der durch den Versetzungsabstand bestimmt wird. (b): Zu sehen ist das Gittermodell und der Verlauf der Konzentration $C(r, t)$.

Das Innere des Hohlzylinders bildet eine Versetzung mit dem Abschneideradius a . Diese Versetzung dient im Modell von Seidmann und Balluffi als ideale Leerstellenquelle mit der konstanten Leerstellenkonzentration C_0 . Ausgehend vom Kern diffundieren Leerstellen in den Hohlzylinder (siehe Abbildung 4.8).

Das Modell beschreibt also ein regelmäßiges Gitter von Versetzungen, welche den Abstand $2b$ voneinander haben. Die Versetzungsdichte N_d und der Außenradius b des Hohlzylinders lassen sich somit durch folgende Relation beschreiben:

$$R = \frac{1}{2} N_d^{-\frac{1}{2}}. \quad (4.32)$$

Unter den bereits diskutierten Voraussetzungen wird nun die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{1v} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (4.33)$$

von Seidmann und Balluffi gelöst. Dabei gelten folgende Randbedingungen:

$$C = C_0, \quad r = a, \quad t \geq 0 \quad (4.34)$$

$$C = 0 \quad a < r \leq b, \quad t = 0 \quad (4.35)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0, \quad r = b, \quad t \geq 0 \quad (4.36)$$

mit dem Innenradius a und dem Außenradius b des Zylinders. C_0 ist die Gleichgewichtskonzentration bei einer bestimmten Temperatur T . Unter der Verwendung der Ergebnisse von Carslaw und Jaeger [15] und den Randbedingungen (4.34) erhalten Seidmann und Baluffi die bereits normierte Lösung:

$$C(r, t) = 1 - \pi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_1^2(b\alpha_n) [J_0(a\alpha_n)Y_0(r\alpha_n) - J_0(r\alpha_n)Y_0(a\alpha_n)]}{[J_0^2(a\alpha_n) - J_1^2(b\alpha_n)]} \exp(-D_{1v} t \alpha_n^2). \quad (4.37)$$

Die α_n stellen dabei die Nullstellen von

$$Y_0(a\alpha_n)J_1(b\alpha_n) - J_0(a\alpha_n)Y_1(b\alpha_n) = 0 \quad (4.38)$$

mit den Besselfunktionen J und Y dar. Der mittlere Leerstellenanteil $\alpha(t)$ am Volumen lässt sich nun durch Integration von Glg. (4.37) über das Volumen des Zylinders berechnen:

$$\alpha(t) = \int_a^b C(r, t) 2\pi r dr = 1 - \frac{1}{b^2 - a^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_1^2(b\alpha_n)}{\alpha_n^2 [J_0^2(a\alpha_n) - J_1^2(b\alpha_n)]} \exp(-D_{1v} t \alpha_n^2). \quad (4.39)$$

Den größten Anteil der Leerstellen am Volumen trägt in Glg. (4.39) der erste Term der Summe. Deshalb können alle anderen Terme weggelassen werden und die Funktion $\alpha(t)$ vereinfacht sich zu:

$$\alpha \cong 1 - \exp\left(-D_{1v} t \alpha_n^2\right). \quad (4.40)$$

Dies führt mit einfacher Umschreibung zum Ergebnis von Seidmann und Balluffi

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\zeta D_{1v} N_d t\right) \quad (4.41)$$

für den mittleren Anteil der Leerstellen $\alpha(t)$ am Gesamtvolumen. Der geometrische Faktor ζ ist dabei leicht mithilfe der α_n und der Versetzungsdichte N_d zu bestimmen. In diesem Modell wird des weiteren angenommen, dass die Versetzungen nicht klettern wenn Leerstellen emittiert werden. Diese Bewegungsform wird in diesem einfachen Modell vernachlässigt. In Abbildung 4.9 ist der Verlauf des Leerstellenvolumenanteils $\alpha(t)$ als Funktion der Temperatur T zu sehen. Bei den Anpassungen wurde das lineare Aufheizen für den Diffusionsfaktor D_{1v} nach Glg. (4.27) und der Temperatur T nach Glg. (4.28) berücksichtigt. Als Modellparameter wurden für den Diffusionsvorfaktor D_0 ein Wert von $3.4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, für die Aktivierungsenergie Q_0 der Wert 1.15 eV, $3 \text{ K}/\text{min}$ für die Heizrate h und 270 K für die Starttemperatur T_0 verwendet. Zusätzlich mussten jetzt noch Parameter für den Innen- und Außenradius des Hohlzylinders bestimmt werden. Der Innenradius beträgt dabei nach Seidmann und Balluffi $a = 0.3 \text{ nm}$. Der Außenradius lässt sich bei Vorgabe einer Versetzungsdichte N_d über Glg. (4.32) berechnen. Bei einer vorgegeben Versetzungsdichte von $10^{15} \text{ m}/\text{m}^3$ ergibt sich dann ein Außenradius b für den Zylinder von 15.8 nm.

Man sieht in Abbildung 4.9, dass sich der Raum um die Versetzung mit steigender Temperatur T und Dauer t mit Leerstellen auffüllt.

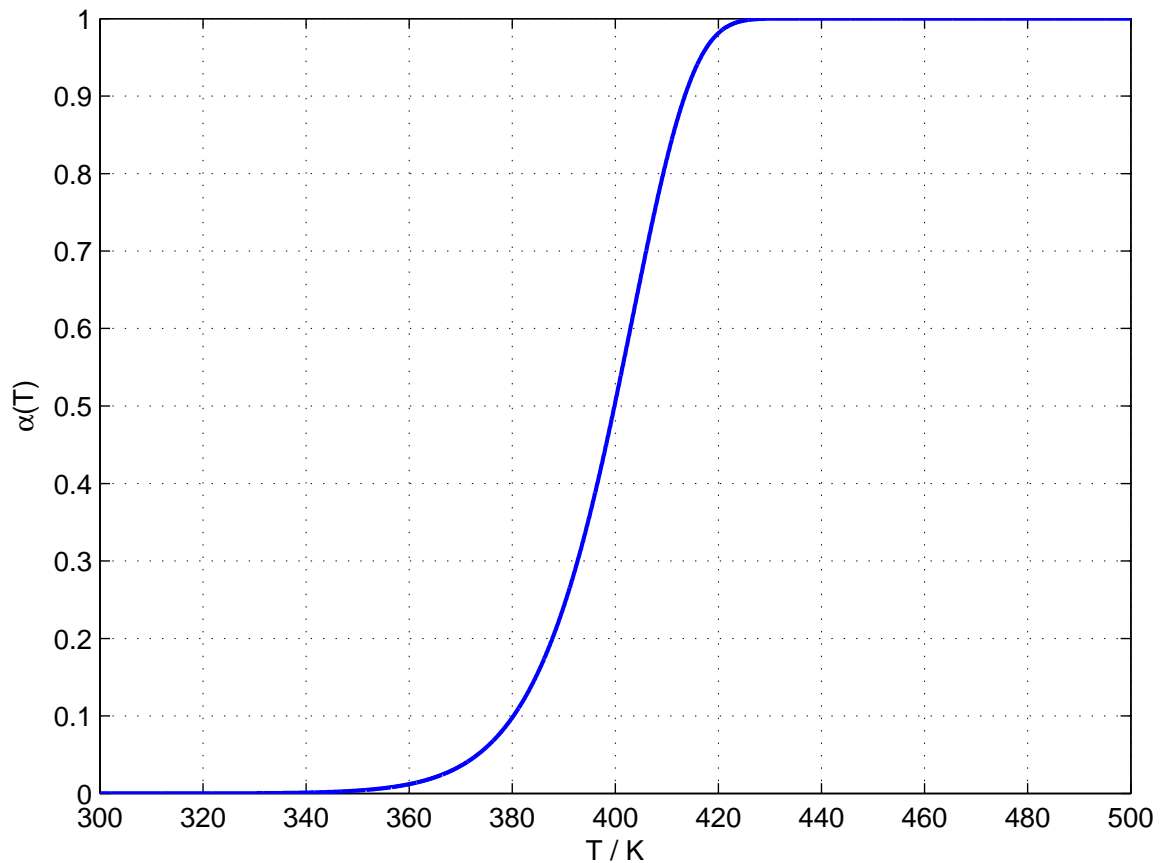


Abbildung 4.9: Leerstellenanteil $\alpha(t)$ in Abhängigkeit der Temperatur mit einer Versetzungslinie als Leerstellenquelle (Modell des Hohlzylinders, vgl. Abbildung 4.8). Die Simulationsparameter sind: $D_0 = 3.4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, $Q_0 = 1.15 \text{ eV}$, $h = 3 \text{ K}/\text{min}$, $T_0 = 270 \text{ K}$, $a = 0.3 \text{ nm}$ und $b = 15.8 \text{ nm}$.

4.3.2 Ausheilen von Leerstellen an Versetzungen: Diffusion in einem Hohlzylinder nach Innen und Außen

Im Modell von Seidmann und Balluffi, das in Kapitel 4.3.1 behandelt wurde, dient die Versetzung als ideale Linienquelle von der Leerstellen emittiert werden. In dieser Arbeit interessieren wir uns aber für das inverse Problem, nämlich dem diffusionskontrollierten Ausheilen von Leerstellen an Versetzungen. Es wird in diesem Kapitel daher grundsätzlich vom selben Modell aus Kapitel 4.3.1 ausgegangen. In einem Hohlzylinder mit dem Innenradius a und dem Außenradius b befindet sich eine konstante Konzentration C_0 von Leerstellen im Zylindermantel und eine Versetzung im Inneren des Zylinders mit dem Radius a . Crank behandelt in [12] die Diffusion in einem Hohlzylinder und verwendet bei seiner Herleitung die allgemeine Lösung von Carslaw und Jaeger [15] für Hohlzylinder. Dieser Hohlzylinder hat den Innenradius a mit der konstanten Oberflächenkonzentration C_1 und den Aussenradius b mit der konstanten Oberflächenkonzentration C_2 . Die Anfangskonzentration im Zylindermantel $a \leq r \leq b$ ist dabei $f(r)$. Für den Spezialfall, dass die Anfangskonzentration im Zylinder konstant $f(r) = C_0$ ist und die Oberflächenkonzentrationen $C_1 = C_2$ sind, ergibt sich nach Crank:

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \pi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(a\alpha_n)U_0(r\alpha_n)}{J_0(a\alpha_n) + J_0(b\alpha_n)} \exp(-D \alpha_n^2 t) \quad (4.42)$$

wobei

$$U_0(r\alpha_n) = J_0(r\alpha_n)Y_0(b\alpha_n) - J_0(b\alpha_n)Y_0(r\alpha_n) \quad (4.43)$$

ist und die α_n die positiven Nullstellen von

$$U_0(a\alpha_n) = 0 \quad (4.44)$$

sind. Die Lösung von Crank (Details siehe: *The Mathematics of Diffusion*, Second Edition, Seite 82 [12]) für den Hohlzylinder im Bereich $a \leq r \leq b$ ist dann gegeben durch:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{4}{b^2 - a^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(a\alpha_n) - J_0(b\alpha_n)}{\alpha_n^2 [J_0(a\alpha_n) + J_0(b\alpha_n)]} \exp(-D \alpha_n^2 t). \quad (4.45)$$

Mithilfe von Glg. (4.45) und (4.9) lässt sich dann wieder der Volumanteil der ausgeheilten Leerstellen berechnen. Dieser Verlauf ist in Abbildung 4.10 zu sehen. Es wurden dieselben Modellparameter wie in Kapitel 4.3.1 verwendet.

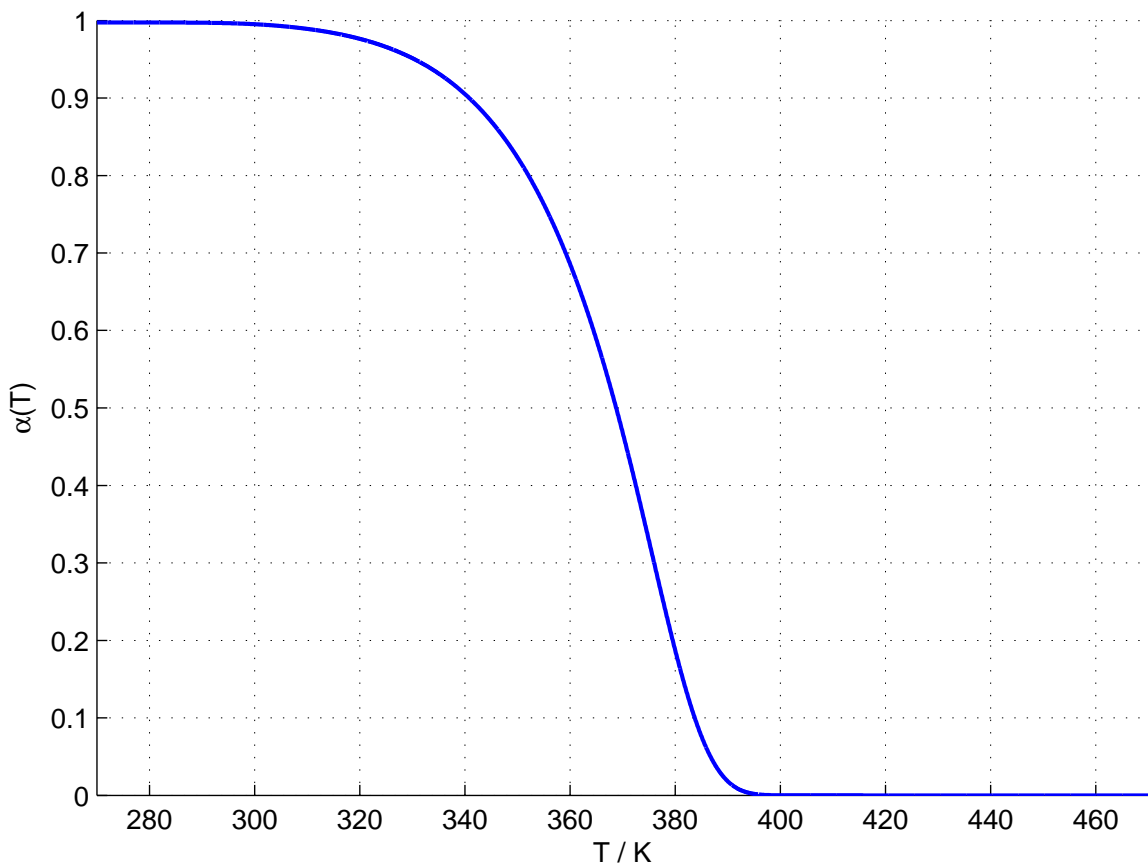


Abbildung 4.10: Leerstellenanteil $\alpha(t)$ im Modell des Leerstellenausheilens an Verstzungen gemäß der Lösung 4.45 nach Crank. Modellparameter: Diffusionsvorfaktor $D_0 = 3.4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, Aktivierungsenergie $Q_0 = 1.15 \text{ eV}$, Heizrate $h = 3 \text{ K}/\text{min}$, Starttemperatur $T_0 = 270 \text{ K}$, Innenradius $a = 0.3 \text{ nm}$, Außenradius $b = 15.8 \text{ nm}$. Anmerkung: Die Lösung von Crank berücksichtigt noch nicht die für Leerstellenausheilung erforderliche Randbedingung für den Aussenradius b .

4.3.3 Adaption eines Wärmeleitungsproblems für das Ausheilen von Leerstellen an Versetzungen: Diffusion in einem Hohlzylinder mit korrigierten Randbedingungen

In Kapitel 4.3.2 wurden die Randbedingungen von Seidmann und Balluffi aus Kapitel 4.3.1 verändert, um die Versetzung im Inneren des Hohlzylinders nicht mehr als Quelle, sondern als Senke für Leerstellen zu betrachten. Dabei wurde die Lösung von Crank [12] für Hohlzylinder verwendet. Jedoch gibt es in dieser Erweiterung noch keine Einschränkung der Diffusionsrichtung. So ist es möglich, dass Leerstellen vom Aussenradius in den Hohlzylinder eindiffundieren. Da aber nach unserem Modell Versetzungen in einem Gitter mit dem Abstand $2b$ angeordnet sind, muss zusätzlich noch die Einschränkung gefordert werden, dass der Gradient der Konzentration am äußeren Rand des Zylinders $r = b$ null sein muss. Nur dann wird auch im Modell garantiert, dass nur Leerstellen, welche den maximalen Abstand b von der Versetzung haben, auch zu dieser Versetzung diffundieren.

Aus diesem Grund wird das Modell aus Kapitel 4.3.2 noch mit der genannten zusätzlichen Randbedingung (siehe Abbildung 4.11) erweitert. Hierzu wird im folgenden die allgemeine Lösung von Carslaw und Jaeger [15] adaptiert.

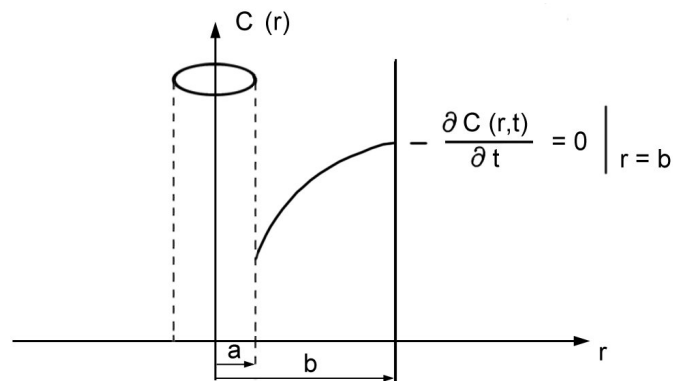


Abbildung 4.11: Versetzung als Leerstellensenke: Diffusion im Hohlzylinder zur Versetzung (Abscheideradius a). Der Verlauf der Konzentration $C(r, t)$ zeigt die adaptierte Randbedingung am Aussenradius b .

Berechnung der Konzentration

Ausgangspunkt ist die Wärmeleitungsgleichung aus Carslaw und Jaeger [15]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right), \quad a < r < b \quad (4.46)$$

welche äquivalent zur Diffusionsgleichung ist. Zur Lösung wird für die Konzentration $C(r, t)$ zunächst der Separationsansatz nach Carslaw und Jaeger

$$C(r, t) = u(r) \exp(-D \alpha^2 t) \quad (4.47)$$

gewählt. Das Einsetzen dieser Glg. (4.47) in die Diffusionsgleichung (4.46) liefert eine Besselsche Differentialgleichung nullter Ordnung [15]:

$$\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du}{dr} + \alpha^2 u = 0. \quad (4.48)$$

Analog zu Carslaw und Jaeger [15] wird ein Ansatz für die Funktion $U_0(\alpha r)$ gewählt:

$$U_0(\alpha r) = J_0(\alpha r) Y_0(\alpha a) - J_0(\alpha a) Y_0(\alpha r). \quad (4.49)$$

Wie bereits in den vorherigen Herleitungen sind die Funktionen J und Y Besselfunktionen. Mithilfe dieser Glg. (4.49) für $U_0(\alpha r)$ soll es nun möglich sein, die Besselsche Differentialgleichung (4.48) zu lösen und gleichzeitig den geforderten Randbedingungen zu genügen. Mit der Versetzung als ideale Leerstellensenke ergibt sich für die Randbedingung bei $r = a$:

$$U_0(r = a) = 0. \quad (4.50)$$

Der Diffusionsstrom in der Mitte zwischen zwei benachbarten Versetzungen bei $r = b$ verschwindet. Daraus folgt für die Randbedingung bei $r = b$:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial r} \right|_{r=b} = 0. \quad (4.51)$$

Aus der zweiten Randbedingung (4.51) ergibt sich die Bestimmungsgleichung für die Koeffizienten α_n . Unter der Verwendung der Ableitungsregeln für die Besselfunktionen J und Y von Carslaw und Jaeger, sowie Crank [12] ergibt sich dann:

$$\frac{\partial U}{\partial r} \Big|_{r=b} = -J_1(\alpha b)Y_0(\alpha a) + J_0(\alpha a)Y_1(\alpha b) = 0 . \quad (4.52)$$

Die Lösung der ursprünglichen Diffusionsgleichung (4.46) lässt sich mit dem Ansatz

$$C(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(-D \alpha_n^2 t) U_0(r \alpha_n) \quad (4.53)$$

bestimmen. Die A_n werden dann durch

$$A_n = \frac{\int_a^b r f(r) U_0(r \alpha_n) dr}{\int_a^b r U_0^2(r \alpha_n) dr} \quad (4.54)$$

bestimmt. Wobei $f(r)$ die Verteilung zum Zeitpunkt $t = 0$ darstellt, die hier unabhängig ($f(r) = C_0$) vom Radius r angenommen wird. Unter Verwendung von $f(r) = C_0$ ergibt sich dann für den Zähler aus Glg. (4.54):

$$\int_a^b r C_0 U_0(r \alpha_n) dr = C_0 \int_a^b r U_0(r \alpha_n) dr . \quad (4.55)$$

Einsetzen von U_0 aus Glg. (4.49) ergibt dann weiter für den Zähler von Glg. (4.54):

$$C_0 \left\{ Y_0(a \alpha_n) \int_a^b r J_0(r \alpha_n) dr - J_0(a \alpha_n) \int_a^b r Y_0(r \alpha_n) dr \right\} . \quad (4.56)$$

Unter Verwendung folgender Integralregel für die Besselfunktionen J und Y :

$$\int_a^b r J_0(r \alpha_n) dr = \frac{1}{\alpha_n} [b J_1(b \alpha_n) - a J_1(a \alpha_n)] \quad (4.57)$$

ergibt sich dann weiterhin für den Zähler ⁴:

$$\begin{aligned}
 & C_0 \int_a^b r U_0(r\alpha_n) dr = \\
 & = \frac{C_0}{\alpha_n} \left\{ Y_0(a\alpha_n) [b J_1(b\alpha_n) - a J_1(a\alpha_n)] - J_0(a\alpha_n) [b Y_1(b\alpha_n) - a Y_1(a\alpha_n)] \right\} .
 \end{aligned} \tag{4.58}$$

Zur Auswertung des Integrals des Nenners aus Glg. (4.54) muss wieder für U_0 Glg. (4.49) eingesetzt werden. Was dann zu

$$\begin{aligned}
 & Y_0^2(a\alpha_n) \int_a^b r J_0^2(r\alpha_n) dr + J_0^2(a\alpha_n) \int_a^b r Y_0^2(r\alpha_n) dr - \\
 & - 2Y_0(a\alpha_n)J_0(a\alpha_n) \int_a^b r J_0(r\alpha_n) Y_0(r\alpha_n) dr
 \end{aligned} \tag{4.59}$$

für das Nennerintegral führt. Unter Verwendung der Rechenregeln für Besselfunktionen Carslaw und Jaeger ergibt sich dann für die ersten beiden Terme aus Formel (4.59) ⁵:

$$\begin{aligned}
 & \int_a^b r J_0^2(r\alpha_n) dr = \\
 & \frac{b^2}{2} \left\{ [J_0'(b\alpha_n)]^2 + [J_0(b\alpha_n)]^2 \right\} - \frac{a^2}{2} \left\{ [J_0'(a\alpha_n)]^2 + [J_0(a\alpha_n)]^2 \right\} = \\
 & \frac{b^2}{2} \left\{ [J_1(b\alpha_n)]^2 + [J_0(b\alpha_n)]^2 \right\} - \frac{a^2}{2} \left\{ [J_1(a\alpha_n)]^2 + [J_0(a\alpha_n)]^2 \right\} .
 \end{aligned} \tag{4.60}$$

Um den dritten Term aus Formel (4.59) lösen zu können, wird das folgende Standardintegral aus dem *Nist Handbook of Mathematical Functions* [16] verwendet:

$$\begin{aligned}
 & \int z \Psi_\mu(za) \Theta_\mu(za) dz = \\
 & \frac{z^2}{4} \{ 2\Psi_\mu(za)\Theta_\mu(za) - \Psi_{\mu-1}(za)\Theta_{\mu+1}(za) - \Psi_{\mu+1}(za)\Theta_{\mu-1}(za) \} .
 \end{aligned} \tag{4.61}$$

⁴Gleichung gilt genauso für Y

⁵Gleichung gilt genauso für Y .

In Glg. (4.61) entsprechen die Variablen Ψ und Θ dabei einer willkürlichen Besselfunktion erster, zweiter oder dritter Gattung. Des Weiteren kann die folgende einfache Relation für Besselfunktionen von Olver ausgenutzt werden:

$$\Psi_{-n}(z) = (-1)^n \Psi_n(z). \quad (4.62)$$

Für den Fall, dass in Glg. (4.61) $\mu = 0$ ist, lässt sich die Rechenregel von Besselfunktionen aus Glg. (4.62) gut ausnutzen, um Glg. 4.61 zu vereinfachen, und man erhält das Ergebnis für den dritten Term aus Glg. (4.59):

$$\begin{aligned} & \int_a^b r J_0(r\alpha_n) Y_0(r\alpha_n) dr = \\ & \frac{1}{2} \left\{ -a^2 \left[J_0(a\alpha_n) Y_0(a\alpha_n) + J_1(a\alpha_n) Y_1(a\alpha_n) \right] + \right. \\ & \left. + b^2 \left[J_0(b\alpha_n) Y_0(b\alpha_n) + J_1(b\alpha_n) Y_1(b\alpha_n) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4.63)$$

Schließlich lässt sich nun mithilfe der berechneten Terme und Integrale das Gesamtergebnis für die A_n berechnen:

$$A_n = \frac{\int_a^b r f(r) U_0(r\alpha_n) dr}{\int_a^b r U_0^2(r\alpha_n) dr} = \frac{Z(\alpha_n)}{N(\alpha_n)}, \quad (4.64)$$

welches sich im folgenden aus mehreren Teilen zusammensetzt. Nämlich dem Zähler

$$\begin{aligned} Z(\alpha_n) = & \frac{C_0}{\alpha_n} \left\{ Y_0(a\alpha_n) \left[b J_1(b\alpha_n) - a J_1(a\alpha_n) \right] - \right. \\ & \left. - J_0(a\alpha_n) \left[b Y_1(b\alpha_n) - a Y_1(a\alpha_n) \right] \right\} \end{aligned} \quad (4.65)$$

und dem Nenner

$$N(\alpha_n) = N_1(\alpha_n) + N_2(\alpha_n) + N_3(\alpha_n), \quad (4.66)$$

welcher aus den drei Teilen $N_1(\alpha_n)$, $N_2(\alpha_n)$ und $N_3(\alpha_n)$ besteht. Der erste Teil des

Nenners $N_1(\alpha_n)$ ist dann gemäß Glg. (4.60):

$$N_1(\alpha_n) = Y_0^2(a\alpha_n) \left\{ \frac{b^2}{2} [J_1^2(b\alpha_n) + J_0^2(b\alpha_n)] - \frac{a^2}{2} [J_1^2(a\alpha_n) + J_0^2(a\alpha_n)] \right\}. \quad (4.67)$$

Der zweite Teil $N_2(\alpha_n)$ ist ähnlich dem ersten gemäß Glg. (4.60):

$$N_2(\alpha_n) = J_0^2(a\alpha_n) \left\{ \frac{b^2}{2} [Y_1^2(b\alpha_n) + Y_0^2(b\alpha_n)] - \frac{a^2}{2} [Y_1^2(a\alpha_n) + Y_0^2(a\alpha_n)] \right\}. \quad (4.68)$$

Für den dritten Term des Nenners $N_3(\alpha_n)$ ergibt sich dann des weiteren gemäß Glg. (4.63):

$$N_3(\alpha_n) = -Y_0(a\alpha_n)J_0(a\alpha_n) \left\{ -a^2 [J_0(a\alpha_n)Y_0(a\alpha_n) + J_1(a\alpha_n)Y_1(a\alpha_n)] + b^2 [J_0(b\alpha_n)Y_0(b\alpha_n) + J_1(b\alpha_n)Y_1(b\alpha_n)] \right\}. \quad (4.69)$$

Mit diesem Ergebnis für die A_n lässt sich nun die Konzentration $C(r, t)$ aus Glg. (4.53) berechnen. In Abbildung 4.12 ist die Lösung bzw. der Verlauf der Konzentration $C(r, t)$ unter den diskutierten Randbedingungen (4.50) und (4.51) dargestellt. Die Verteilung $f(r)$ entspricht dabei der Anfangskonzentration, welche in diesem Fall als konstant $f(r) = C_0$ angesehen wird.

In Abbildung 4.12 ist eindeutig zu sehen, dass unter den gegebenen Randbedingungen Diffusion nur nach innen erfolgt, wie es aus Symmetriegründen bei einer Versetzungsordnung zu erwarten ist. Die Versetzung im Inneren des Hohlzylinders mit Radius a dient dabei als ideale Senke. Es können also nur Leerstellen, welche einen maximalen Abstand von $r = b$ zur Versetzung haben, auch zu dieser diffundieren. Leerstellen, die weiter als diesen Abstand entfernt sind, können nur mehr zu einer anderen Versetzung wandern. Für den Innenradius a des Hohlzylinders wurden wieder 0.3 nm und für die Versetzungsdichte $N_d = 10^{15} \text{ m}^{-3}$ gewählt. Gezeigt wird in Abbildung 4.12 die Konzentrationen $C(r, t)$ zu verschiedenen Zeiten. Dabei wurde das Quadrat der

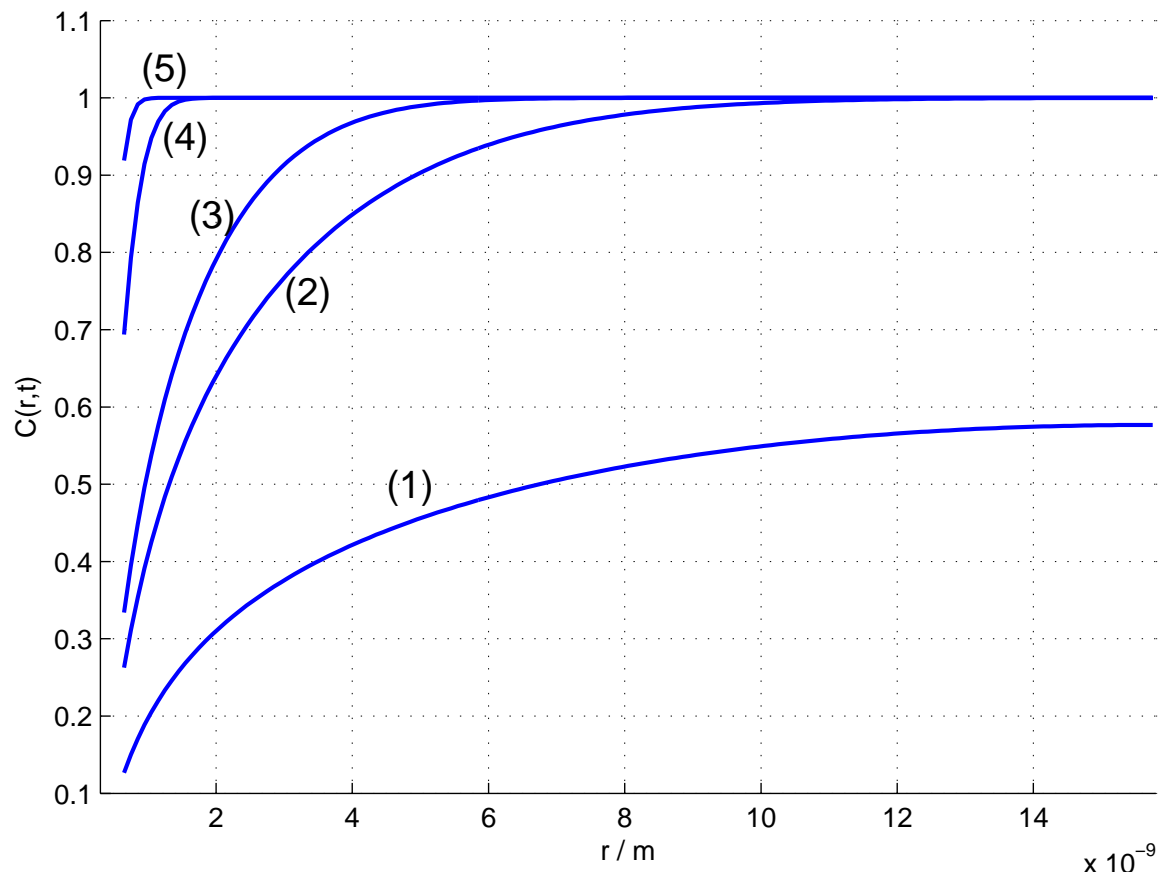


Abbildung 4.12: Konzentration $C(r,t)$ von Leerstellen in Abhängigkeit vom Radius für diffusionskontrolliertes Ausheilen an Versetzungen bei dem Abschneideradius $r_a = 0.3$ nm und der äußeren Randbedingung $\frac{\partial C}{\partial r} = 0$ bei $r_b = 15.8$ nm für verschiedene Zeiten gemäß Tabelle 4.1.

Diffusionslänge Dt in Bruchteilen von b^2 vorgegeben, siehe Tabelle 4.1.

	1	2	3	4	5
Dt	b^2	$(\frac{b}{5})^2$	$(\frac{b}{10})^2$	$(\frac{b}{50})^2$	$(\frac{b}{100})^2$

Tabelle 4.1: Werte von Dt (Diffusionskoeffizient \times Zeit), für welche in Abbildung 4.12 der Konzentrationsverlauf $C(r, t)$ geplottet wurde.

Berechnung des Anteils $\alpha(t)$ an freiem Volumen

In Abbildung 4.12 ist der Verlauf der Konzentration $C(r, t)$ nach Glg. (4.53) der Leerstellen im Mantel des Hohlzylinders zu sehen. Für die Berechnung des Anteils $\alpha(t)$ an freiem Volumen muss die Konzentration über das Volumen des Hohlzylinders integriert werden:

$$\alpha(t) = \int_a^b C(r, t) 2\pi r dr. \quad (4.70)$$

Die Konzentration $C(r, t)$ (Glg. (4.53)) wird mit den oben ermittelten Werten für A_n (Glg. (4.54)) berechnet. Unter Verwendung der Regeln für Integrale und Summen von Bartsch [13] lässt sich Glg. (4.70) mit Einsetzen von Glg. (4.53) umschreiben zu:

$$\alpha(t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(-D \alpha_n^2 t) \int_a^b 2\pi r U_0(r \alpha_n) dr. \quad (4.71)$$

Mit dem Einsetzen von U_0 aus Glg. (4.49) sind nun wieder einige Integrale zu lösen, welche aber identisch sind mit dem bereits behandelten Integral aus Glg. (4.58). Das Gesamtergebnis für den Anteil $\alpha(t)$ an freiem Volumen ist dann:

$$\alpha(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\pi A_n \exp(-D \alpha_n^2 t)}{\alpha_n} \left\{ Y_0(a\alpha_n) [b J_1(b\alpha_n) - a J_1(a\alpha_n)] - J_0(a\alpha_n) [b Y_1(b\alpha_n) - a Y_1(a\alpha_n)] \right\}. \quad (4.72)$$

Mithilfe von Glg. (4.64), (4.58) und (4.66) lässt sich das Ergebnis aus Formel (4.72)

weiter vereinfachen und man erhält:

$$\alpha(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\pi C_0 \exp(-D \alpha_n^2 t)}{\alpha_n^2 \times N(\alpha_n)} \left\{ Y_0(a\alpha_n) \left[b J_1(b\alpha_n) - a J_1(a\alpha_n) \right] - \right. \quad (4.73)$$

$$\left. - J_0(a\alpha_n) \left[b Y_1(b\alpha_n) - a Y_1(a\alpha_n) \right] \right\},$$

mit dem Nenner $N(\alpha_n)$ aus Glg. (4.66). In Abbildung 4.13 ist der diffusionskontrollierte Ausheilvorgang von Leerstellen zu einer Versetzung während linearen Aufheizens bei einer Heizrate h von 3.0 K/min nach Glg. (4.73) zu sehen. Es wurden dieselben Modellparameter wie in Kapitel 4.3.1 verwendet.

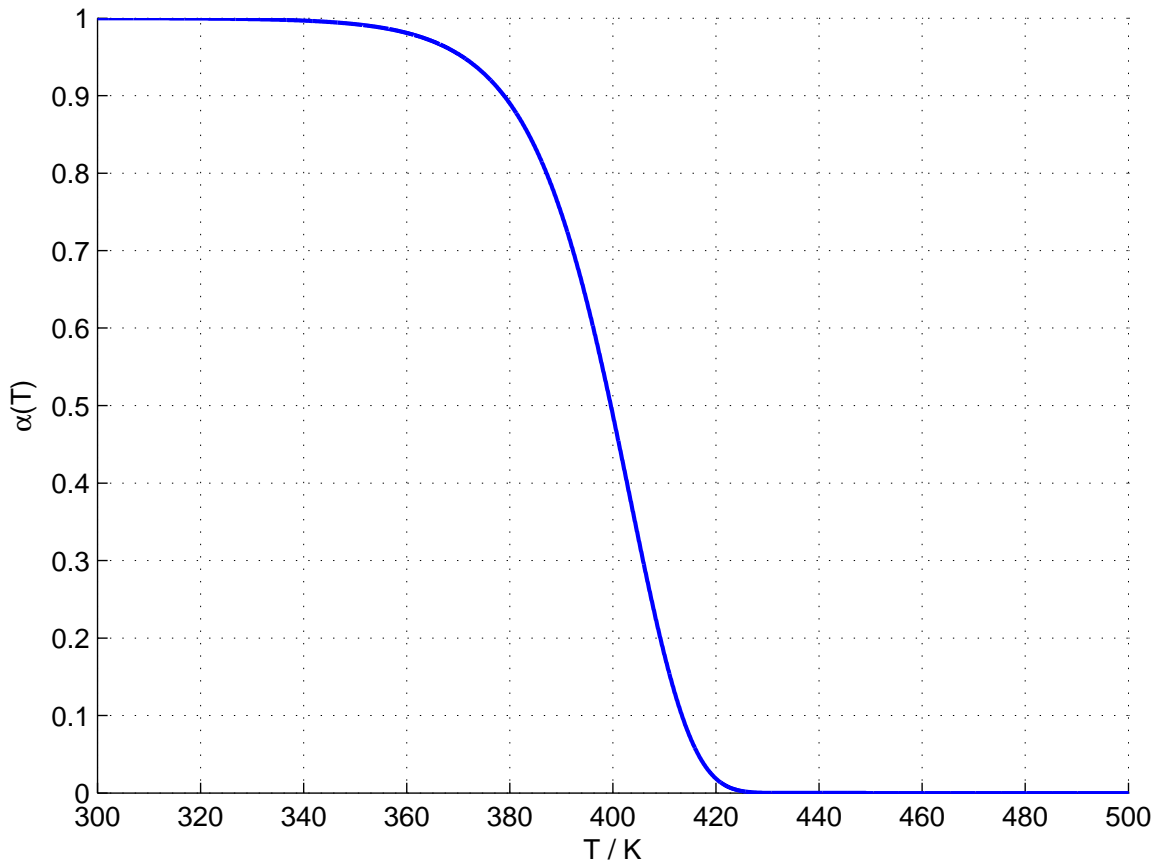


Abbildung 4.13: Kinetik für Leerstellenausheilung an Versetzungen. Die Diffusion erfolgt radial in die Mitte eines Hohlzylinders. Es wurden dieselben Modellparameter wie in Abbildung 4.9 verwendet.

In Abbildung 4.13 ist bereits zu erkennen, dass die Form der Kurve, der Kurven aus den Abbildungen in Kapitel 4.2, sehr ähnlich sieht.

4.4 Vergleich der Modelle zur Leerstellenausheilung

Bisher wurden zwei Modelle des Leerstellenausheilens betrachtet. Zunächst wurde das Ausheilen von Leerstellen an Korngrenzen in Kapitel 4.1 beschrieben. In einem weiteren Kapitel 4.3 wurde der Ausheilvorgang von Leerstellen an Versetzungen eingeführt. In Abbildung 4.14 sind nun beide Prozesse in einem Plot zu sehen. Die Modellparameter sind in beiden Fällen dieselben wie in Abbildung 4.10. Um die beiden Kurven jedoch besser vergleichen zu können, wurde die Versetzungsdichte N_d für das Ausheilen an Versetzungen angepasst, um zu zeigen, bei welcher Versetzungsdichte sich die beiden Modellkurven überschneiden. Die strichlierte rote Kurve entspricht in dieser Auswertung der Diffusion von Leerstellen zu Korngrenzen von zylinderförmigen Kristalliten. Die strichlierte grüne Kurve entspricht dem Ausheilvorgang der Leerstellen zu Korngrenzen in kugelförmigen Kristalliten. Wie schon erwähnt, ist der Ausheilvorgang an kugelförmigen Körnern etwas schneller als bei zylinderförmigen Körnern. Als weiterer Parameter, wurde wie schon in vorherigen Kapiteln, der mittlere Kornradius a_0 in beiden Fällen mit 100 nm festgelegt. Die durchgezogene blaue Kurve entspricht dem diffusionskontrolliertem Ausheilvorgang von Leerstellen zu Versetzungen (Hohlzylinder Modell aus Kapitel 4.3.3). Die Versetzungsdichte N_d dieser Kurve wurde mit $5.0 \times 10^{14} \text{ m/m}^3$ festgelegt. Bei diesem Wert überschneiden sich die Kurven sehr gut und man sieht, dass der Verlauf des Ausheilvorganges bei diesem Wert sehr ähnlich ist.

Die Versetzungsdichte von $5.0 \times 10^{14} \text{ m/m}^3$ entspricht nach Glg. (4.32) einem Abstand b zwischen den Versetzungen von 22.4 nm. In Abbildung 4.14 ist zu erkennen, dass der Verlauf für das diffusionskontrollierte Ausheilen an Versetzungen zwar später einsetzt, aber die Kurve viel steiler ist und dieser Vorgang somit schneller abläuft. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Ausheilfläche an Versetzungen kleiner und damit auch der Sammelradius b der Versetzungen kleiner als der Kornradius ist und dadurch geringere Diffusionswege beim Ausheilen an Versetzungen zurückgelegt werden müssen.

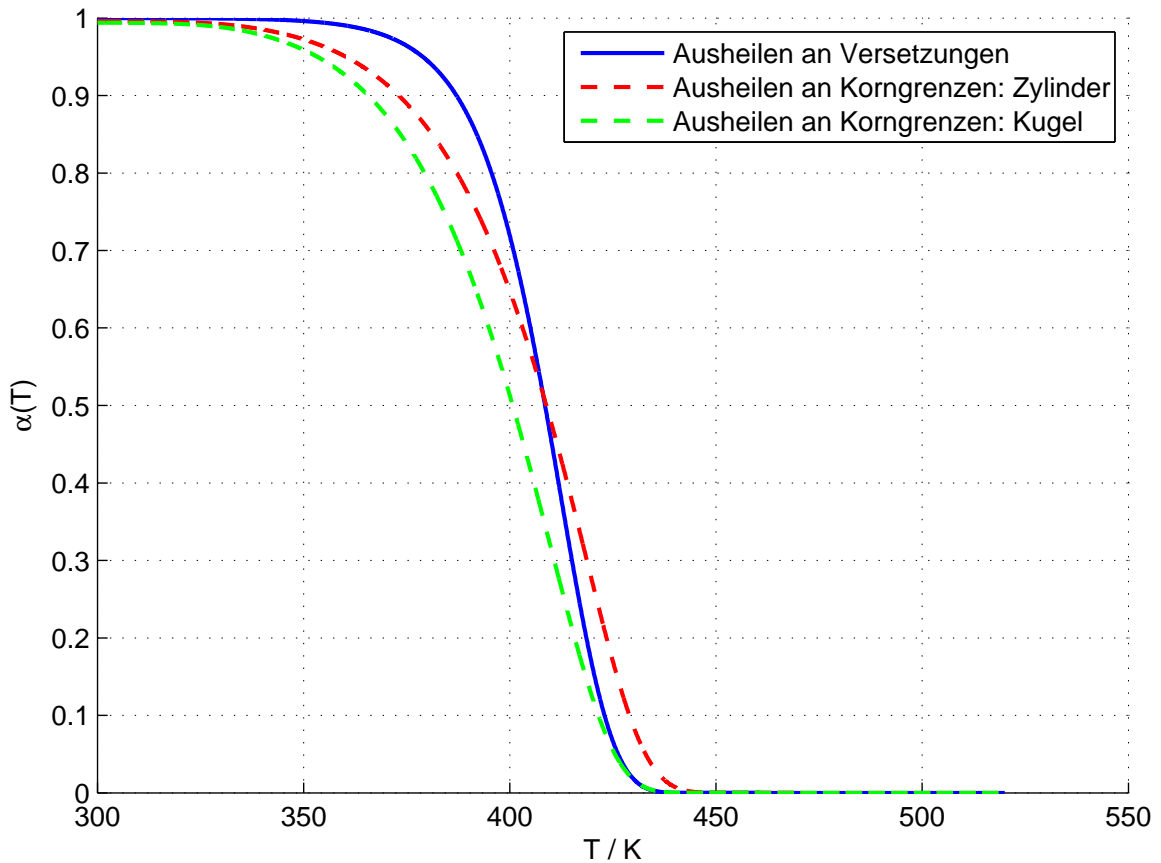


Abbildung 4.14: Vergleich des diffusionskontrollierten Ausheilvorganges von Leerstellen an Versetzungen (blaue Kurve) mit dem diffusionskontrolliertem Ausheilvorgang von Leerstellen an Korngrenzen mit zylinderförmigen Kristalliten (rote strichlierte Kurve) und kugelförmigen Kristalliten (grüne strichlierte Kurve). Modellparameter: Versetzungsdichte $N_d = 5.0 \times 10^{14} \text{ m/m}^3$, Kornradius $a_0 = 100 \text{ nm}$, ansonsten wie in Abbildung 4.10.

5 Rekristallisation

Nach der Einteilung des Ausheilvorganges von HPT-Ni in drei verschiedene Bereiche nach Oberdorfer [1] findet während des linearen Aufheizens in der zweiten Ausheilstufe (Bereich B) die Rekristallisation und das Kornwachstum statt. Die Kinetik der Rekristallisation wird meist mithilfe der Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov Theorie (JMAK) analysiert. Etwas später wurde diese Theorie von Henderson [2] adaptiert, um auch nicht-isotherme Ausheilvorgänge beschreiben zu können. Dieses Modell wird in dieser Arbeit herangezogen, um die Freisetzung von freiem Volumen während des Rekristallisationsprozesses bei linearem Aufheizen und verschiedenen Raten zu modellieren.

5.1 Modell nach Henderson

5.1.1 Beschreibung

Wie bereits erwähnt, wird zur Beschreibung der Kinetik von Rekristallisation und Kornwachstum häufig das Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) Modell verwendet. Dabei wird der Anteil $f_A(t)$ des transformierten Materials von Johnson und Mehl [17], Avrami [18], Kolmogorov [19] beschrieben durch:

$$f_A(t) = 1 - \exp\left(-[K(T)t]^n\right). \quad (5.1)$$

Der Exponent n wird als Avrami-Exponent bezeichnet. Die Variable $K(T)$ steht für eine temperaturabhängige Konstante und ist in der Regel von der Keimbildungs- und Wachstumsrate abhängig. Die isotherme Transformationsrate $\frac{df_A(t)}{dt}$ kann einfach

durch Differentiation von Glg. (5.1) nach der Zeit bestimmt werden:

$$\frac{df_A(t)}{dt} = n (1 - f_A) \left[-\ln(1 - f_A) \right]^{\frac{n-1}{n}} K(T). \quad (5.2)$$

Für die Konstante $K(T)$ wird nach Oberdorfer ein Arrheniusgesetz für die Temperaturabhängigkeit vorausgesetzt:

$$K(T) = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right). \quad (5.3)$$

Dabei bezeichnet Q die Aktivierungsenergie, k_B wieder die Boltzmannkonstante und K_0 entspricht einem Vorfaktor. Für den nicht-isothermen Fall wird die Temperatur unter Berücksichtigung linearen Aufheizens mit der Heizrate h angepasst:

$$T(t) = h \times t. \quad (5.4)$$

Durch Trennung der Variablen f_A und T ist es möglich, Glg. (5.2) zu integrieren [2]. Dies führt zur nicht-isothermen Lösung [20] für den Anteil des transformierten Materials $f_A(t)$:

$$f_A(t) = 1 - \exp\left(-\left[\frac{K_0 Q_0}{k_B h} \int_x^\infty \frac{\exp(-x)}{x^2} dx\right]^n\right) \quad (5.5)$$

mit

$$x = \frac{Q_0}{k_B T(t)}. \quad (5.6)$$

Zu beachten ist, dass neben der oben genannten Definition für die Konstante $K(T)$ nach Glg. (5.1), die Konstante $K(T)$ in der Literatur auch über

$$f_A(t) = 1 - \exp(-K(T) t^n) \quad (5.7)$$

definiert sein kann [2]. Für das Modell ist dieser Definitionsunterschied irrelevant, muss jedoch beim Vergleich der von $K(T)$ berechneten Aktivierungsenergie berücksichtigt werden [8].

5.1.2 Anpassung an die Problemstellung

Um mit dem im Kapitel 5.1.1 eingeführten Henderson-Modell Berechnungen durchführen zu können, muss noch das Integral in Gleichung (5.5) gelöst werden. Dies führt schließlich unter Verwendung der Exponentialintegralfunktion

$$Ei(x) = \int_{-\infty}^x \frac{\exp(t)}{t} dt \quad (5.8)$$

und den Rechenregeln dieser Funktion von Bartsch [13] zum Ergebnis:

$$f_A(t) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{K_0 Q_0}{k_B h} \left\{ -Ei(x) + \frac{\exp(-x)}{x} \right\} \right)^n \right]. \quad (5.9)$$

In den weiteren Berechnungen wird für die Temperatur T stets

$$T(t) = T_0 + h \times t \quad (5.10)$$

eingesetzt. Die unterschiedliche Festlegung von $T(t)$ gemäß Glg. (5.10) im Vergleich zu Glg. (5.4) führt zu keiner Veränderung der Ergebnisse und wird nur aus numerischen Überlegungen gezogen. Die Funktion $f_A(t)$ beschreibt den Volumenanteil des bereits rekristallisierten Materials zum Zeitpunkt t . In den später durchgeführten Auswertungen des Modells wird stets die Funktion

$$\alpha(t) = 1 - f_A(t) \quad (5.11)$$

berechnet. Dies ist der Anteil des noch nicht rekristallisierten Materials.

5.2 Auswertung nach dem Henderson-Modell

In diesem Kapitel wird der Volumenanteil des untransformierten Materials nach Glg. (5.9) und (5.11) berechnet. Ziel ist es, den Einfluss der einzelnen Variablen und Parameter zu skizzieren.

Variation der Heizrate

Abbildung 5.1 zeigt die nach dem Henderson-Modell berechnete Funktion $\alpha(t)$ nach Glg. (5.11) und Glg. (5.9) für verschiedene Heizraten h von 1.5 K/min (rot), 3.0 K/min (blau) und 6.0 K/min (grün) mit dem Frequenzfaktor K_0 von $1.92 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, der Aktivierungsenergie Q_0 von 1.2 eV und einem Avrami-Exponenten n von 2.17. Die verwendeten Parameter wurden von Oberdorfer [8] für HPT-verformtes Nickel bestimmt.

Es ist zu erkennen, dass sich der Rekristallisationsprozess mit steigender Heizrate hin zu höheren Temperaturen verschiebt, was typisch ist für einen thermisch aktivierten Prozess [8].

Variation der Aktivierungsenergie

Eine weitere Auswertung des Henderson-Modells wurde mit verschiedenen Aktivierungsenergien vorgenommen (Abbildung 5.2). Hierfür werden dieselben Modellparameter wie in Abbildung 5.1 mit einer konstanten Heizrate h von 3.0 K/min verwendet. Die Werte für die Aktivierungsenergie Q_0 betragen 0.6 eV (rot), 1.2 eV (blau) und 1.8 eV (grün).

Das Modell liefert das qualitativ erwartete Ergebnis, dass auch eine höhere Aktivierungsenergie den Rekristallisationsprozess bei höheren Temperaturen starten lässt.

Variation des Avrami-Exponenten

Schließlich wird der Einfluss des Avrami-Exponenten n untersucht. Hierzu werden Plots nach dem Henderson-Modell für verschiedene Werte von n berechnet. Wieder

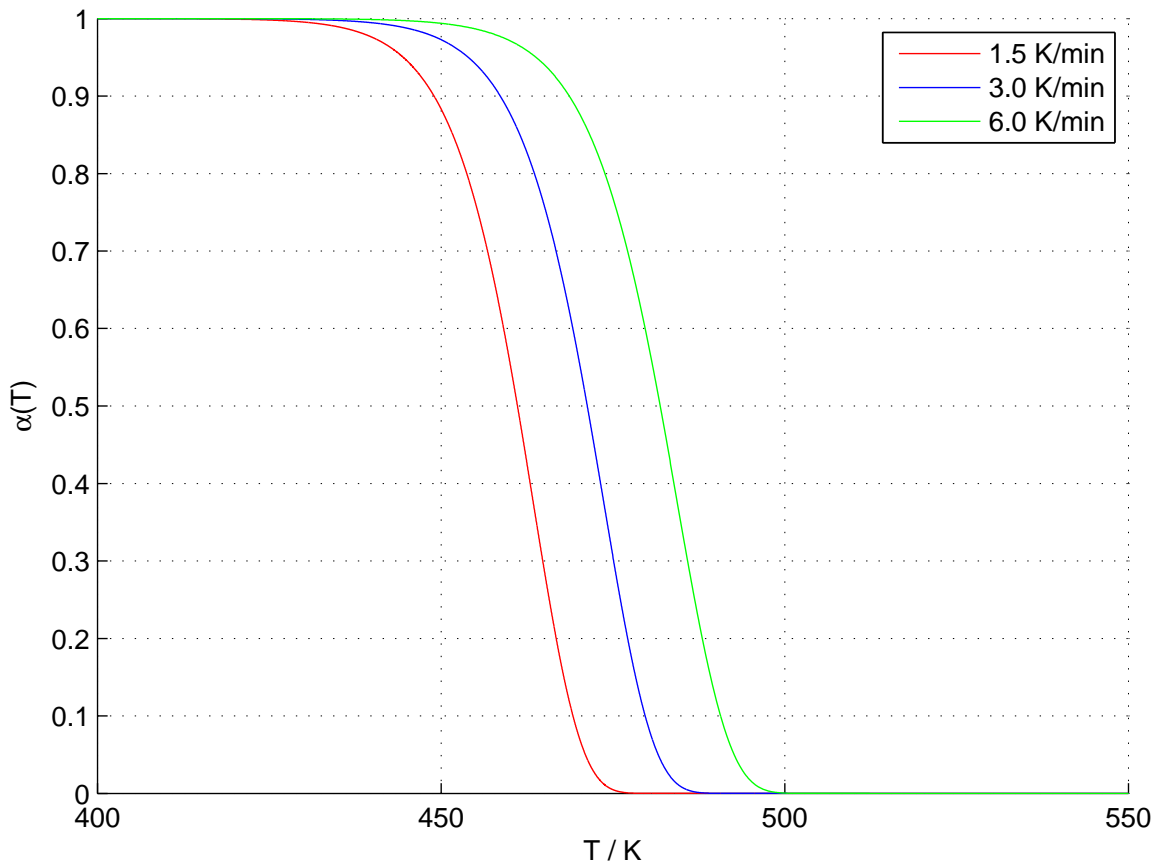


Abbildung 5.1: Volumenanteil $\alpha(t)$ des noch nicht umgewandelten Materials nach dem Henderson-Modell für verschiedene Heizraten h : 1.5 K/min (rot), 3.0 K/min (blau), 6.0 K/min (grün). Weitere Modellparameter: Aktivierungsenergie $Q_0 = 1.2$ eV, Frequenzfaktor $K_0 = 1.92 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, Avrami-Exponent $n = 2.17$.

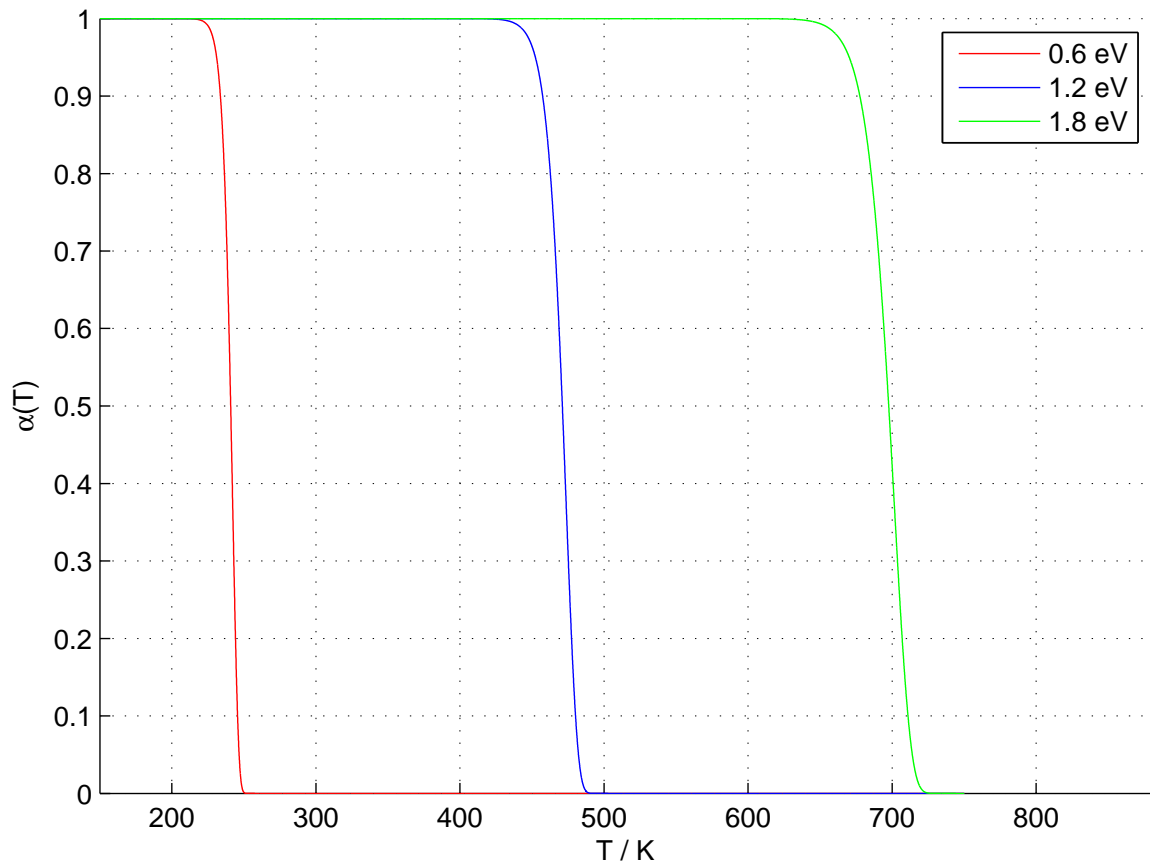


Abbildung 5.2: Volumenanteil $\alpha(t)$ des noch nicht umgewandelten Materials nach dem Henderson-Modell für verschiedene Aktivierungsenergien Q_0 : 0.6 eV (rot), 1.2 eV (blau), 1.8 eV (grün). Weitere Modellparameter: Heizrate $h = 3.0$ K/min, Frequenzfaktor $K_0 = 1.92 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, Avrami-Exponent $n = 2.17$.

werden dieselben Modellparameter wie in Abbildung 5.1 zusammen mit der Heizrate h von 3.0 K/min verwendet. Für den Avrami-Exponenten n wurden die Werte 1, 2 und 3 gewählt.

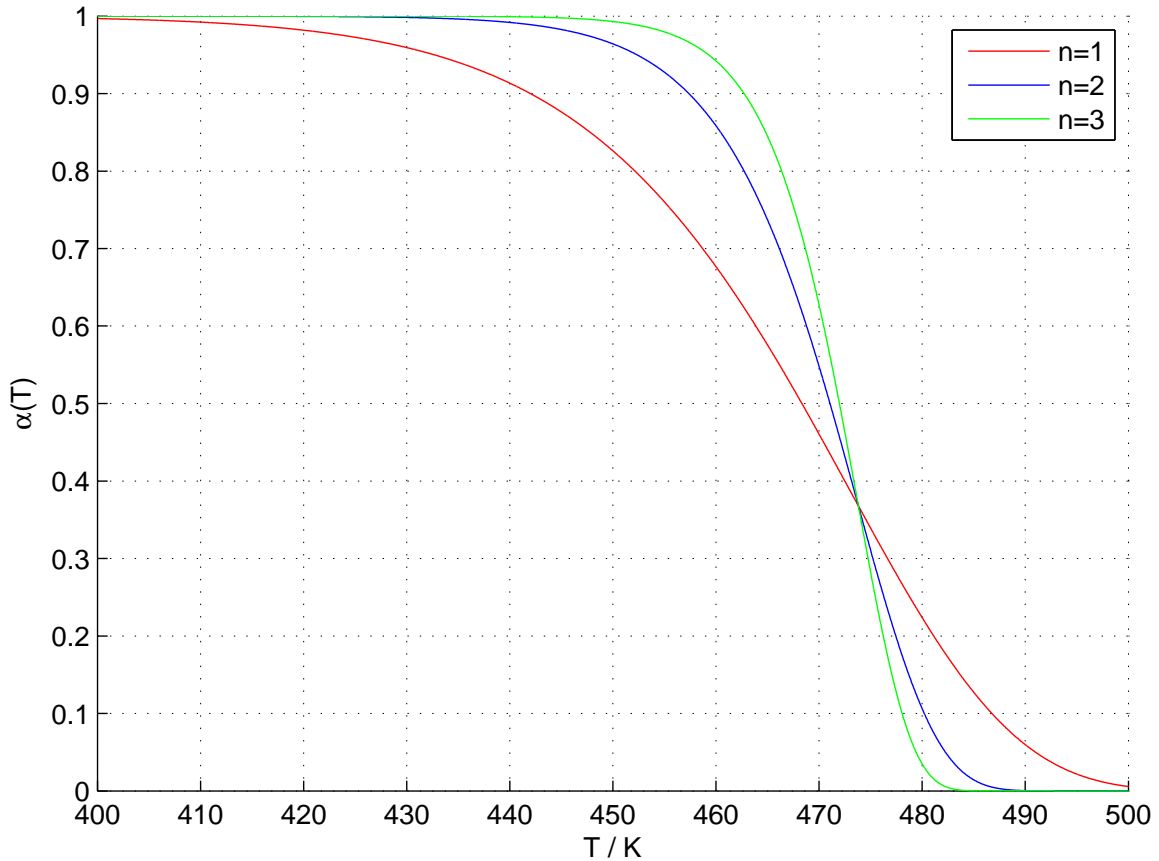


Abbildung 5.3: Volumenanteil $\alpha(t)$ des noch nicht umgewandelten Materials nach dem Henderson-Modell für verschiedene Avrami-Exponenten n : 1 (rot), 2 (blau), 3 (grün). Weitere Modellparameter: Heizrate $h = 3.0\text{ K/min}$, Frequenzfaktor $K_0 = 1.92 \times 10^{10}\text{ s}^{-1}$, Aktivierungsenergie $Q_0 = 1.2\text{ eV}$.

In Abbildung 5.3 sind die berechneten Kurven nach dem Henderson-Modell mit verschiedenen Avrami-Exponenten n zu sehen. Dabei wird klar, dass ein höherer Exponent eine steilere Kurve und ein niedrigerer Exponent eine flachere Kurve bedeutet. Ein niedrigerer Avrami-Exponent entspricht somit einem langsameren Rekristallisationsvorgang und einem langsamer wachsenden Exponenten in Glg. (5.9).

6 Ausheilen von Voids (*void shrinkage*)

Der dritten Ausheilstufe (Bereich C) während linearen Aufheizens von HPT-Ni wird nach Oberdorfer [1] neben einem weiteren Rekristallisationsprozess auch das Ausheilen von Mikrovoids zugeordnet. In diesem Kapitel wird das Ausheilen von Voids durch *bulk*- und *pipe*-Diffusion modelliert.

6.1 Einleitung

Wie von Bowden und Balluffi [3] beschrieben wurde, können Nanohohlräume, sogenannte Voids, in Kupfer durch Agglomerataion von eingeschreckten Leerstellen entstehen. Diese metastabilen Voids können Radien zwischen 5 nm und 80 nm annehmen. Bei nachfolgendem Ausheilen schrumpfen die Voids infolge von atomarer Diffusion. In den meisten Fällen heilen diese Voids durch Diffusion von Atomen von der Oberfläche des Materials aus (*bulk*-Diffusion). Wird ein Void von einer Versetzung geschnitten, kann Voidschrumpfung auch durch schnelle atomare Diffusion entlang der Versetzung (sogenannter *pipe*-Diffusion) erfolgen.

6.2 Ausheilen durch *bulk*-Diffusion

6.2.1 Modell von Bowden und Balluffi

Bowden und Balluffi [3] modellieren das Ausheilen von Voids in dünnen Folien durch Bildung und Wanderung thermischer Leerstellen. Dabei beschreiben sie einen Leer-

stellenstrom ϕ zwischen der gekrümmten Oberfläche des Voids und der ebenen Fläche der dünnen Folie. Infolge der Krümmung der Oberfläche und der damit verbundenen Erhöhung des chemischen Potentials stellt sich ein gerichteter Diffusionsstrom von Leerstellen ¹

$$\phi = 4\pi r D_v \Delta c \quad (6.1)$$

von den Voids hin zu den ebenen Oberflächen ein. Dabei stellt r den Radius des Voids, D_v den Leerstellendiffusionskoeffizienten und Δc den Leerstellenkonzentrationsunterschied zwischen Void und Oberfläche dar. Infolge der Krümmung ist die Gleichgewichtskonzentration an der Voidoberfläche erhöht und um das chemische Gleichgewicht wieder herzustellen, emittiert das Void Leerstellen. Dieser Leerstellenkonzentrationsunterschied

$$\Delta c = c_v^0 \left[\exp\left(\frac{\mu_v}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (6.2)$$

lässt sich aus der Gleichgewichtsleerstellenkonzentration c_v^0 nahe einer ungekrümmten Oberfläche und dem chemischen Potential

$$\mu_v = \frac{2 \Omega \gamma}{r} \quad (6.3)$$

der Leerstellen an der gekrümmten Voidoberfläche bestimmen. Dieses chemische Potential wird mithilfe des Atomvolumens Ω und der Oberflächenenergie γ berechnet und ist abhängig vom Krümmungsradius des Void. Durch die Abhängigkeit des chemischen Potentials vom Krümmungsradius ergibt sich letztendlich der Konzentrationsunterschied. Daraus ergibt sich dann für den Diffusionsstrom von Leerstellen [3]:

$$\phi = 4\pi r D_v c_v^0 \left[\exp\left(\frac{2 \Omega \gamma}{r k_B T}\right) - 1 \right]. \quad (6.4)$$

Die Änderung ΔV eines kugelförmiges Volumen, welches wie in diesem Falle schrumpft,

¹Bezeichnungen wurden von [3] übernommen.

kann einfach durch

$$\Delta V = 4\pi r^2 \Delta r \quad (6.5)$$

dargestellt werden. Im Falle der Schrumpfung eines kugelförmigen Voids müssen die Leerstellen den Void verlassen und zur Oberfläche diffundieren. Die Zahl der Leerstellen

$$N_L = \frac{\Delta V_{Void}}{\Omega_L} \quad (6.6)$$

ergibt sich aus dem Verhältnis der Volumenänderung ΔV_{Void} und dem Atomvolumen Ω_L . Der Diffusionsstrom von Leerstellen

$$\phi = \frac{N_L}{\Delta t} \quad (6.7)$$

ergibt sich aus der Anzahl der Leerstellen N_L und dem betrachteten Zeitfenster Δt . Mithilfe von Glg. (6.5), Glg. (6.6) und Glg. (6.7) erhält man für die Schrumpfrate

$$\frac{\Delta r}{\Delta t} = \phi \frac{\Omega_L}{4\pi r^2}. \quad (6.8)$$

Anhand dieser Überlegung ergibt sich somit nach Bowden und Balluffi die Differentialgleichung

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{D_{sb}}{\xi} \left[\exp\left(\frac{2\Omega\gamma}{rk_B T}\right) - 1 \right] \frac{1}{r} \quad (6.9)$$

für die Schrumpfrate der Voids, mit $D_{sb} = \xi D_v \Omega c_v^0$ und dem Korrelationsfaktor $\xi = 0.781$ für fcc Metalle. Entwicklung der Exponentialfunktion für $\frac{2\Omega\gamma}{rk_B T} \ll 1$ liefert

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{2 D_{sb} \Omega \gamma}{\xi k_B T} \frac{1}{r^2} . \quad (6.10)$$

6.2.2 Adaptierung für lineares Aufheizen

Um den Volumensanteil des freien Volumens nach Glg. (6.10) bestimmen zu können, muss noch der Diffusionskoeffizient

$$D_{sb} = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T(t)}\right) \quad (6.11)$$

für den nicht-isothermen Fall mit

$$T(t) = T_0 + h \times t \quad (6.12)$$

angepasst werden (vergleich Glg. (4.27) und Glg. (4.28)). Des Weiteren ergibt sich dann mit Einsetzen von Glg. (6.11) und (6.12) in Glg. (6.10) und Trennung der Variablen:

$$\int_{r_0}^{r(t')} -r^2 dr = \frac{2 \Omega \gamma}{\xi k_B} D_0 \int_0^{t'} \frac{\exp\left(\frac{-Q}{k_B T(t)}\right)}{T(t)} dt . \quad (6.13)$$

r_0 stellt dabei den Radius des Voids zu Beginn des Schrumpfungs Vorganges dar. Mit der Integraleponentialfunktion Ei aus Glg. (5.8) ergibt sich:

$$\kappa(t') = \int_0^{t'} \frac{\exp\left(\frac{-Q}{k_B T(t)}\right)}{T(t)} dt = \frac{-Ei\left(\frac{Q}{k_B T_0}\right) + Ei\left(\frac{Q}{k_B T_0 + k_B h t'}\right)}{h} . \quad (6.14)$$

Glg. (6.13) und (6.14) führen schließlich zu einer Zeitabhängigkeit für den Radius des Void

$$r(t') = \sqrt[3]{-3 \frac{2 \Omega \gamma}{\xi k_B} D_0 \kappa(t') + r_0^3} \quad (6.15)$$

während des Schrumpfungsprozesses durch *bulk*-Diffusion. Dabei ist zu beachten, dass $r(t')$ aus physikalischen Gründen größer oder gleich Null ($r(t') \geq 0$) sein muss.

6.3 Ausheilen durch *pipe*-Diffusion

6.3.1 Modell von Bowden und Balluffi

Alternativ zum Modell des Voidschrumpfens über *bulk*-Diffusion behandeln Bowden und Balluffi [3] auch das Voidschrumpfen durch schnelle Diffusion entlang von Versetzungen. Hierbei ist zugrunde gelegt, dass das Void durch eine Versetzung mit der Oberfläche der Folie verbunden ist. Für ein Void in der Mitte einer dünnen Folie mit der Dicke $2L$ ergibt sich der Leerstellenstrom:

$$\phi \approx \frac{2 A D_{sp} \nabla \mu}{k_B T \Omega}. \quad (6.16)$$

Dabei ist A die Querschnittsfläche der Versetzung und $\nabla \mu$ der Gradient des chemischen Potentials

$$\nabla \mu = \frac{2 \Omega \gamma}{r L}. \quad (6.17)$$

Einsetzen von Glg. (6.17) in Glg. (6.16) ergibt dann ähnlich dem vorherigen Kapitel 6.2.1 nach Bowden und Balluffi die Schrumpfrate

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{D_{sp} A \gamma \Omega}{\pi L k_B T} \frac{1}{r^3} \quad (6.18)$$

für den Radius der Voids. Wesentlich unterscheidet sich Glg. (6.18) durch

$$\frac{D_{sp} A}{L r} \quad (6.19)$$

von der *bulk*-Diffusion aus Glg. (6.10). Aufgrund der zusätzlichen notwendigen Parameter für den Versetzungsquerschnitt und dessen Länge ist dieser Prozess komplexer zu modellieren.

6.3.2 Adaptierung für lineares Aufheizen

Zur Berechnung des freien Volumens nach Glg. (6.18) unter Berücksichtigung linearen Aufheizens, mussten wieder dieselben Anpassungen wie in Kapitel 6.2.2 vorgenommen werden. Durch Einsetzen von Glg. (6.11) und (6.12) und Trennung der Variablen ergibt sich wiederum folgende Integralgleichung:

$$\int_{r_0}^{r(t')} -r^3 dr = \frac{A \gamma \Omega}{\pi L k_B} D_0 \int_0^{t'} \frac{\exp\left(\frac{-Q}{k_b T(t)}\right)}{T(t)} dt . \quad (6.20)$$

Auf der rechten Seite ist wieder dasselbe Integral wie in Glg. (6.14) zu lösen. Schließlich führen Glg. (6.20) und (6.14) zu einer Zeitabhängigkeit

$$r(t') = \sqrt[4]{-4 \frac{A \gamma \Omega}{\pi L k_B} D_0 \kappa(t') + r_0^4} \quad (6.21)$$

für den Radius des Void während des Schrumpfungsprozesses durch *pipe*-Diffusion. Wieder ist die Einschränkung zu beachten, dass der Wurzelausdruck nicht negativ sein darf. Das bedeutet, dass

$$4 \frac{A \gamma \Omega}{\pi L k_B} D_0 \kappa(t') \leq r_0^4 \quad (6.22)$$

sein muss.

6.4 Anwendung des *bulk*-Diffusion Modells

In diesem Kapitel wird nun das Schrumpfen von Voids durch *bulk*-Diffusion modelliert. Der Radius eines Voids schrumpft in diesem Modell nach Beziehung (6.15), welche die Lösung der Differentialgleichung für die Schrumpfrate der Voidradien aus Glg. (6.10) darstellt. In dieser Berechnung wurde ein nicht-isothermer Ausheilvorgang bei einer Starttemperatur T_0 von 270 K und einer Heizrate h von 3 K/min modelliert. Als weitere Konstanten wurden für die Aktivierungsenergie des Ausheilvorganges $Q = 2.88$ eV und für den Diffusionsvorfaktor $D_0 = 0.92 \times 10^{-4}$ m²/s nach den Selbstdiffusionsdaten von Nickel nach Ehrhart [10] gewählt. Zur Berechnung des Atomvolumens $\Omega = \frac{a_0^3}{4}$ wurde die Gitterkonstante von Nickel (fcc) $a_0 = 0.35238 \times 10^{-9}$ m verwendet. Für die Oberflächenenergie wurde nach Olmsted et al. [9] stets $\gamma = 1.2$ J/m² eingesetzt und der Korrelationsfaktor ξ für ein fcc Metall ist mit 0.781 [3] gegeben.

6.4.1 Änderung des freien Volumens infolge Voidschrumpfung

Für eine Anzahl N_0 von kugelförmigen Voids mit dem Anfangsradius r_0 ergibt sich für das damit verbundene freie Volumen:

$$V_0 = N_0 \frac{4\pi}{3} r_0^3 . \quad (6.23)$$

Für das bis zum Zeitpunkt t ausgeheilte freie Volumen folgt damit:

$$\Delta V(t) = N_0 \frac{4\pi}{3} r_0^3 \left[1 - \left(\frac{r(t)}{r_0} \right)^3 \right] . \quad (6.24)$$

Da die kinetische Betrachtung zunächst nicht von der Zahl der Voids abhängt, wird der relative Anteil des ausgeheilten Volumen wie folgt berechnet:

$$\alpha(t) = 1 - \frac{\Delta V(t)}{V_0} . \quad (6.25)$$

In Abbildung 6.1 ist der Verlauf des Voidradius (links) und der Verlauf der Volumensänderung der Probe (rechts) mithilfe der oben genannten Startparameter zu sehen. Gezeigt werden die Schrumpfkurven mit dem Anfangsradius r_0 von 2 nm (rot), 20 nm (blau) und 200 nm (grün).

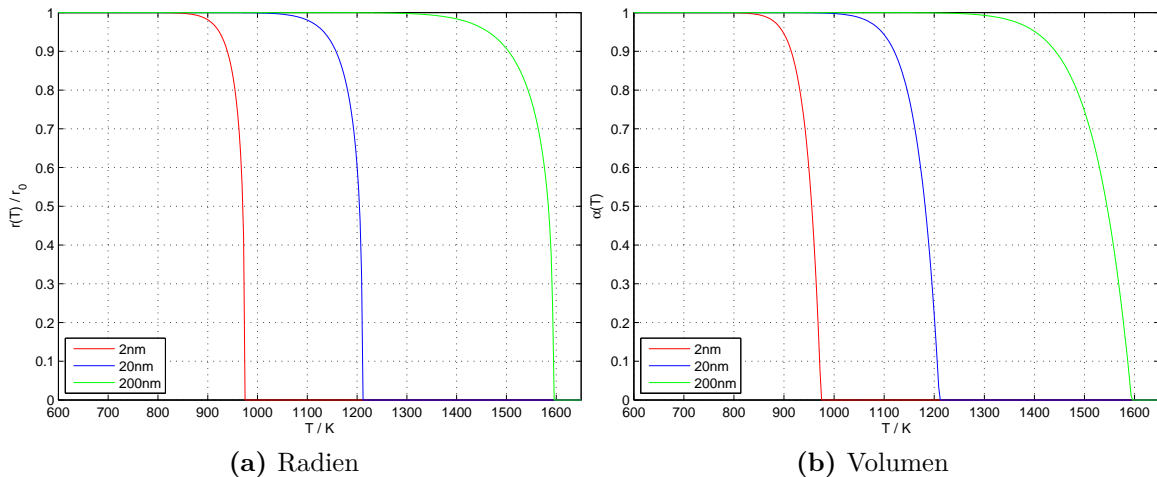


Abbildung 6.1: Ausheilen von Überschussvolumen $\alpha(t)$ durch Schrumpfen von Voids über *bulk*-Diffusion nach dem Modell von Bowden und Balluffi [3]. Anfangsradien der Voids r_0 monodispers: 2 nm (rot), 20 nm (blau) und 200 nm (grün). Links ist der relative Voidradius $\frac{r(t)}{r_0}$ zu sehen und rechts der relative Anteil des Voidvolumen $\alpha(t)$. Modellparameter: Starttemperatur $T_0 = 270$ K, Heizrate $h = 3$ K/min, Aktivierungsenergie $Q = 2.88$ eV, Diffusionsvorfaktor $D_0 = 0.92 \times 10^{-4}$ m²/s, Gitterkonstante Ni $a_0 = 0.35238 \times 10^{-9}$ m, Korrelationsfaktor $\xi = 0.781$, Oberflächenenergie $\gamma = 1.2$ J/m².

6.4.2 Berücksichtigung einer Größenverteilung von Voids - Gaussverteilung der Voidradien

Ähnlich den Überlegungen aus Kapitel 4.2.2, kann die Voidgröße nicht als monodispers angenommen werden und es wurde eine gaußförmige Größenverteilung der Voids für die Auswertung zugrunde gelegt. Eine Gaussverteilung wurde demnach mit einem minimalen Voidradius r_{min} von 5 nm, einem maximalen Voidradius r_{max} von 80 nm, einem Erwartungswert μ von 40 nm und mit einer Standardabweichung σ^2 von 20 nm gemäß

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma^2} \int_{-\infty}^x \exp\left(-\frac{(t-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) dt \quad (6.26)$$

berechnet ². Die so definierte normierte Gaussverteilung ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Für die Auswertung wurden Intervallschritte von 2 nm für den Radius gewählt.

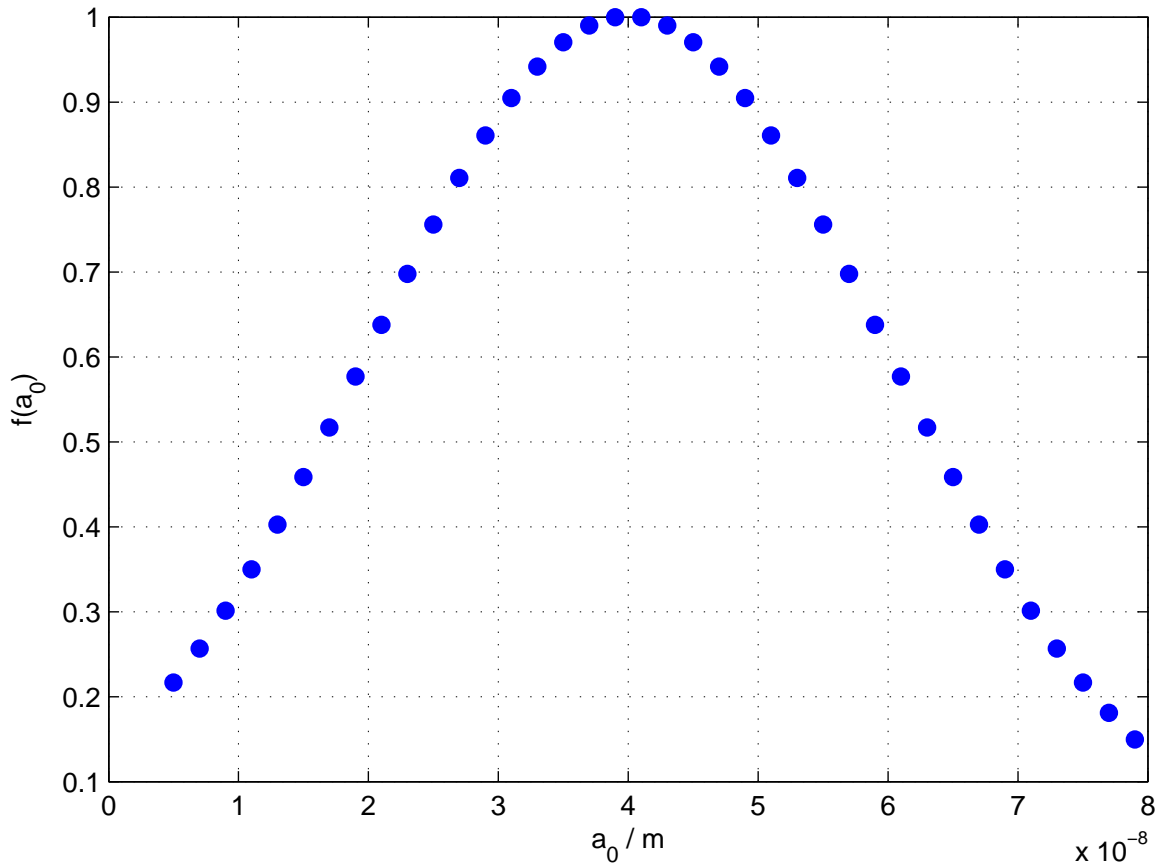


Abbildung 6.2: Gaußförmige Voidradienverteilung, die der Auswertung zugrunde gelegt wurde. Verwendet wurden: Voidradien von 5 nm bis 80 nm in Intervallschritten von 2 nm, Erwartungswert $\mu = 40$ nm, Standardabweichung $\sigma^2 = 20$ nm.

Für die Auswertungen in den folgenden Kapiteln erhält man nun für jeden einzelnen Radius (bzw. Voidgröße) eine zugehörige Schrumpfungskurve. Um eine Gesamtkurve darstellen zu können, muss dann über alle einzelnen Kurven gemittelt werden. Aufsummiert werden diese Einzelkurven unter Berücksichtigung einer Volumengewichtung durch Multiplikation mit dem Wichtungsfaktor:

$$W_i = \frac{n_i V_i}{\sum_i n_i V_i} . \quad (6.27)$$

Dieser Faktor W_i wird durch das Volumen V_V bzw. Durchmesser d_V der Voids

²Formel wurde aus Bartsch [13] übernommen und wurde bereits in Kapitel 4.2.2 behandelt.

$$V_V \approx d_V^3. \quad (6.28)$$

und der Häufigkeit ³ $n_i = F(r)$ aus der Gaussverteilung bestimmt. Die Gesamtkurve ergibt sich dann aus den aufsummierten gewichteten Einzelkurven. Für die Modellierung in Abbildung 6.3 wurden dieselben Parameter wie oben (vergleiche Abbildung 6.1) verwendet. Die dünnen blauen Kurven in dieser Abbildung entsprechen der Schrumpfungskurve eines Voids mit einem bestimmten Radius zwischen 5 nm und 80 nm. Die dicke rote Kurve ist die aufsummierte und gewichtete Kurve der einzelnen Voids. Man erkennt, dass sich die Ausheilkurve aufgrund der Voidverteilung verbreitert, womit die Ausheilvorgänge besser beschrieben werden können.

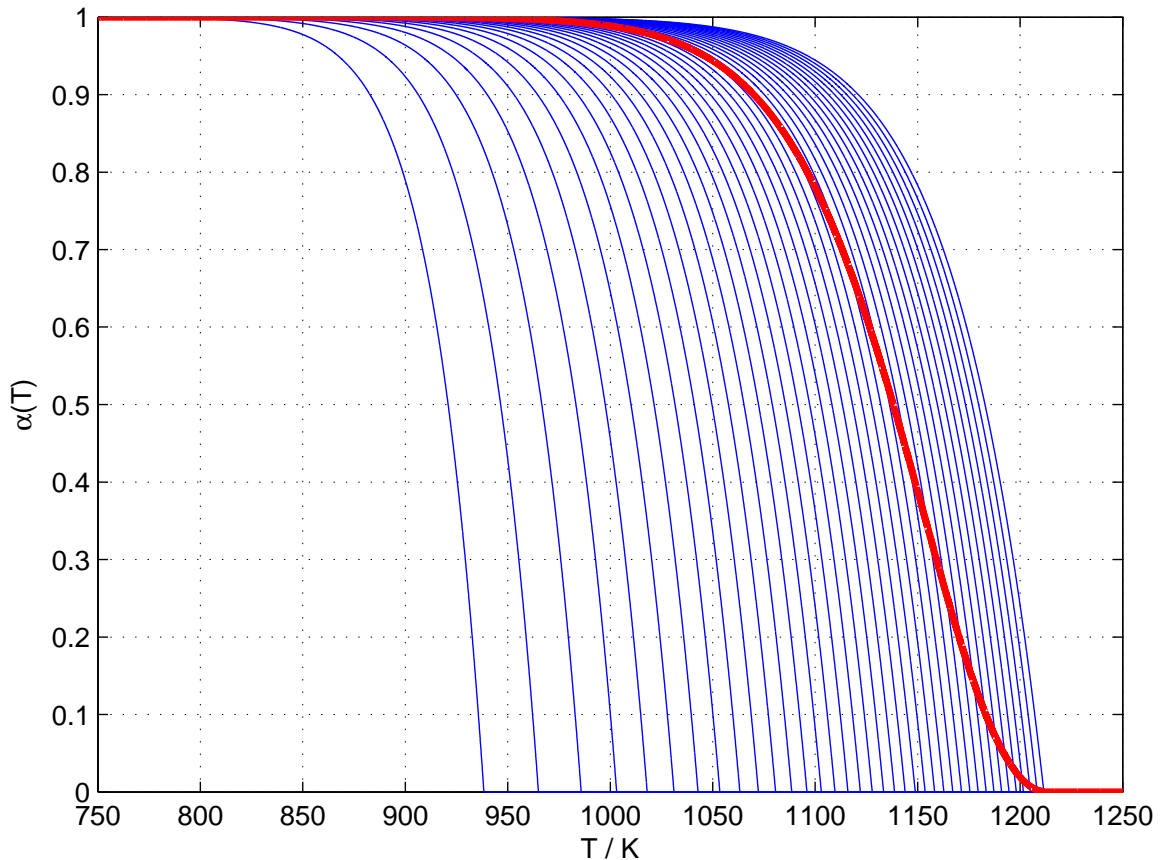


Abbildung 6.3: Ausheilen von Überschussvolumen $\alpha(t)$ durch Schrumpfen von Voids über *bulk*-Diffusion nach dem Modell von Bowden und Balluffi [3]. Die dünnen blauen Kurven entsprechen verschiedenen Voidradien von 5 nm bis 80 nm in Intervallschritten von 2 nm. Die dickere rote Kurve entspricht der Summe der Einzelkurven mit volumengewichteter Gaußverteilung. Modellparameter wie in Abbildung 6.1.

³Zu erwähnen ist wiederum, dass in weiterer Folge mit normierten Werten gerechnet wird und es somit keinen Unterschied macht, wie die Häufigkeit n_i aus der Normalverteilung berechnet wird.

6.5 Anwendung des *pipe*-Diffusion Modells

Ähnlich wie in Kapitel 6.4 wird hier der Ausheilvorgang von Voids mithilfe der *pipe*-Diffusion beschrieben. Der Radius des Void schrumpft dabei nach Beziehung (6.21), welche die Lösung der Differentialgleichung (6.18) für die Schrumpfrate darstellt. Die Modellierung dieses Ausheilvorganges ist prinzipiell dieselbe wie jene der bereits diskutierten *bulk*-Diffusion, jedoch wurden in diesem Kapitel die Modelle mithilfe von mehreren verschiedenen Ensembles von Parametern realisiert. Bis auf die hier genannten Parameter und Konstanten sind alle anderen identisch mit jenen aus Kapitel 6.4. Für die Länge der *pipes* L_V wurde ein Wert von $1.7 \mu\text{m}$ gewählt. Dieser Wert entspricht dem halben Kristallitdurchmesser in den von Kotzurek [7] untersuchten HPT verformten Nickel Proben nach der Rekristallisationsstufe (Ausheilstufe B). Eine Übersicht der im Folgenden verwendeten Modellparameter ist in Kapitel 3 in Tabelle 3.1 aufgelistet.

6.5.1 Daten für *pipe*-Diffusion nach Wuttig und Birnbaum

Wuttig und Birnbaum [11] behandeln in ihrer Arbeit Selbstdiffusion entlang von Stufenversetzungen in Nickel in einem Temperaturbereich von 500 bis 600 °C. Für die weitere Modellierung werden die experimentell bestimmten Werte von Wuttig und Birnbaum für die Aktivierungsenergie $Q_0 = 1.6 \text{ eV}$, den Diffusionsvorfaktor $D_0 = 2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ und den Radius für Versetzungen $r_{VL} = 2 \text{ nm}$ verwendet. In Abbildung 6.4 ist die Berechnung des *pipe*-Diffusion-Modells mit den von Wuttig und Birnbaum experimentell bestimmten Werten zu sehen.

6.5.2 Daten für *pipe*-Diffusion nach Čermák und Čochnář

Diffusion entlang von Versetzungen in mono- und polykristallinem Nickel wurde auch von Čermák und Čochnář [21] in einem Temperaturbereich von 673 und 1230 K untersucht. Die Modellierung des Ausheilvorganges durch *pipe*-Diffusion mit den Messwerten von Čermák und Čochnář sind in Abbildung 6.5 zu sehen. Hierbei wurden für die Aktivierungsenergie $Q_0 = 1.91 \text{ eV}$ und für den Diffusionsvorfaktor $D_0 = 3.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ nach Čermák und Čochnář eingesetzt. Der Querschnitt A einer Versetzung wurde aus

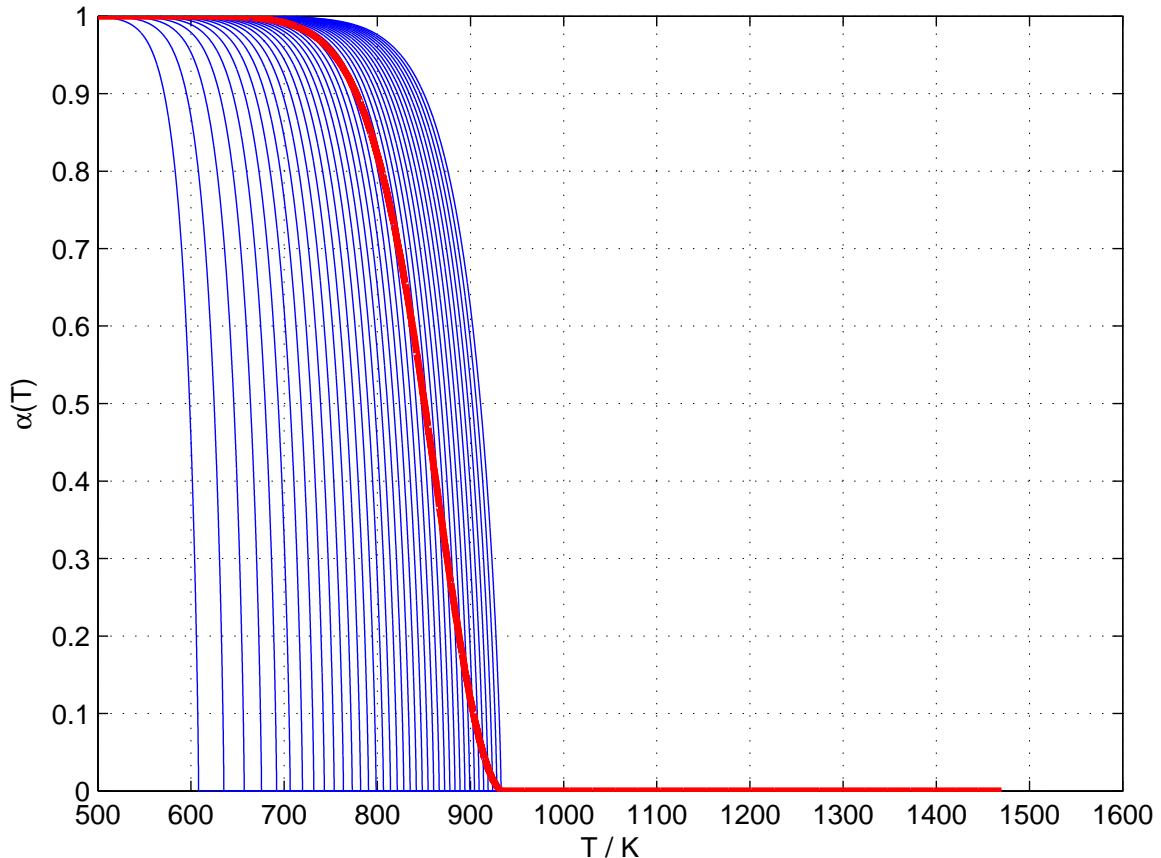


Abbildung 6.4: Ausheilen von Überschussvolumen $\alpha(t)$ durch Schrumpfen von Voids über *pipe*-Diffusion nach dem Modell von Bowden und Balluffi [3] und den Diffusionsdaten von Wuttig und Birnbaum [11]. Die dünnen blauen Kurven entsprechen verschiedenen Voidradien von 5 nm bis 80 nm in Intervallschritten von 2 nm. Die dickere rote Kurve entspricht der Summe der Einzelkurven mit gaußverteilter Wichtung. Modellparameter: Versetzungslänge $L_V = 1.7 \mu\text{m}$, Aktivierungsenergie $Q_0 = 1.6 \text{ eV}$, Diffusionsvorfaktor $D_0 = 2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$, Versetzungsradius $r_{VL} = 2 \text{ nm}$, ansonsten wie in Abbildung 6.1.

dem vorgeschlagenen Radius für die *pipes* von $r_{VL} = 0.5 \text{ nm}$ bestimmt.

6.5.3 Daten für *pipe*-Diffusion nach Stechnauer und Kozeschnik

Diffusion entlang von Gefügedefekten, wie Korngrenzen oder Versetzungen, ist signifikant schneller als Diffusion entlang des perfekten Kristalls, jedoch sind diese Diffusionsdaten stark temperaturabhängig. Stechnauer und Kozeschnik [22] haben aus diesem Grund Mittelwerte von experimentell bestimmten Werten für die Diffusion entlang von Korngrenzen und Versetzungen mithilfe von *least-squares*-Fits bestimmt. In der Modellierung in Abbildung 6.6 wurden die vorgeschlagenen Werte von Stechnauer

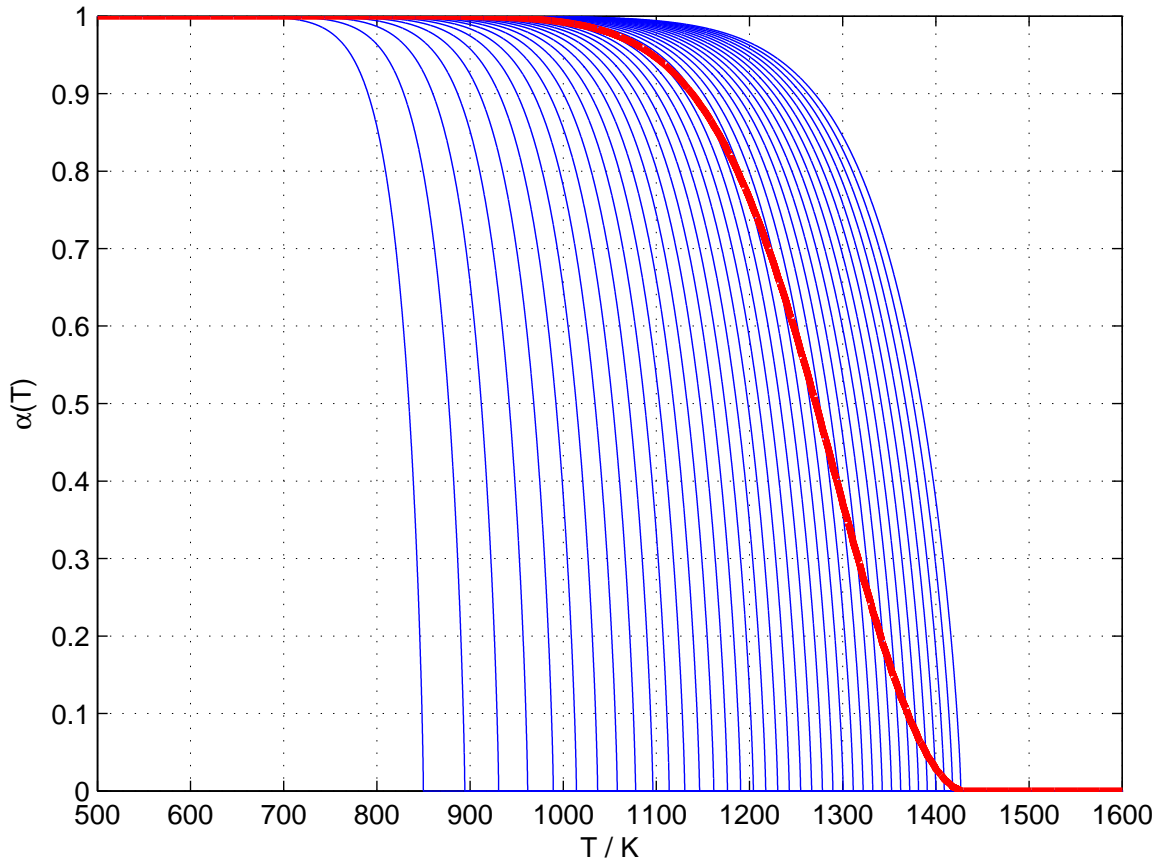


Abbildung 6.5: Ausheilen von Überschussvolumen $\alpha(t)$ durch Schrumpfen von Voids über *pipe*-Diffusion nach dem Modell von Bowden und Balluffi [3] und den Diffusionsdaten von Čermák und Čochňář [21]. Die dünnen blauen Kurven entsprechen verschiedenen Voidradien und die dickere rote Kurve entspricht dem volumengewichteten Mittelwert (siehe Abbildung 6.4). Modellparameter: Versetzungslänge $L_V = 1.7 \mu\text{m}$, Aktivierungsenergie $Q_0 = 1.91 \text{ eV}$, Diffusionsvorfaktor $D_0 = 3.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, Versetzungsradius $r_{VL} = 0.5 \text{ nm}$, ansonsten wie in Abbildung 6.1.

und Kozeschnik für die Aktivierungsenergie $Q_0 = 1.77 \text{ eV}$ und für den Diffusionsvorfaktor $D_0 = 4.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ verwendet. Der Querschnitt einer Versetzung wurde aus dem vorgeschlagenen Radius $r_{VL} = 2.0 \text{ nm}$ von Wuttig und Birnbaum [11] berechnet, da Stechnauer und Kozeschnik in ihrer Arbeit explizit keinen Radius erwähnen.

6.5.4 Daten für Korngrenzselbstdiffusion nach Divinski et al.

Divinski et al. [23] untersuchten Selbstdiffusion in Korngrenzen von Nickel mit verschiedenen Reinheitsgraden. Ihre Messungen erfolgten mithilfe einer Radiotracer-Technik, über einen weiten Temperaturbereich. Die Diffusionsexperimente wurden im Diffusionsregime Typ B und C (gemäß Harrison) durchgeführt. Die Breite der Korngrenzen

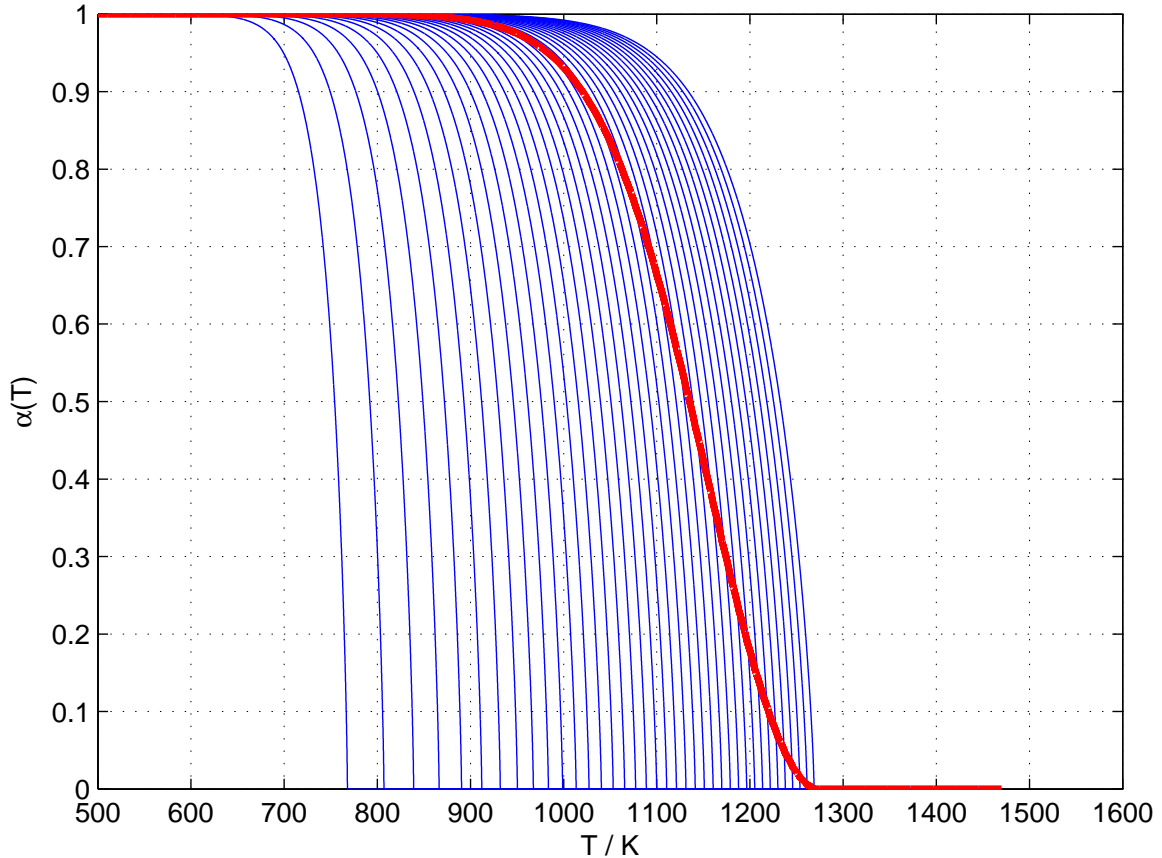


Abbildung 6.6: Ausheilen von Überschussvolumen $\alpha(t)$ durch Schrumpfen von Voids über *pipe*-Diffusion nach dem Modell von Bowden und Balluffi [3] und den Diffusionsdaten von Stechnauer und Kozeschnik [22]. Die dünnen blauen Kurven entsprechen verschiedenen Voidradien und die dickere rote Kurve entspricht dem volumengewichteten Mittelwert (siehe Abbildung 6.4). Modellparameter: Versetzungslänge $L_V = 1.7 \mu\text{m}$, Aktivierungsenergie $Q_0 = 1.77 \text{ eV}$, Diffusionsvorfaktor $D_0 = 4.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, Versetzungsradius $r_{VL} = 2 \text{ nm}$, ansonsten wie in Abbildung 6.1.

wurde dabei von Divinski et al. mit $\delta = 0.54 \text{ nm}$ bestimmt, während für die Aktivierungsenergie $Q_0 = 1.3 \text{ eV}$ und für den Diffusionsvorfaktor $D_0 = 1.63 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ gemessen wurden. Aufgrund der Ähnlichkeit der Diffusion in einer Versetzung und einer Korngrenze und der präziseren Bestimmbarkeit der Selbstdiffusionsdaten in Korngrenzen, wurde in Abbildung 6.7 der Ausheilvorgang von Voids durch Versetzungen mit den Korngrenzenselbstdiffusionsdaten nach Divinski et al. berechnet. Für den *pipe*-Radius r_{VL} wurde der Wert von $\delta = 0.54 \text{ nm}$ verwendet.

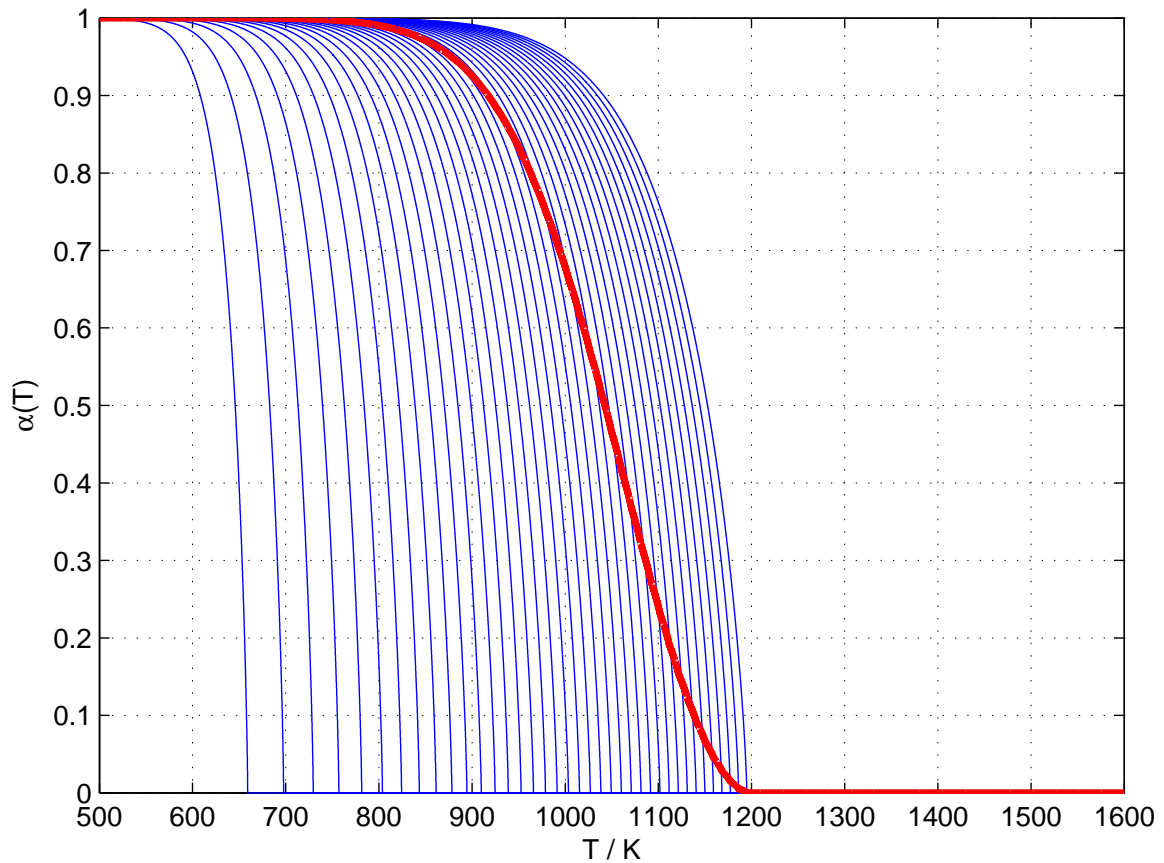


Abbildung 6.7: Ausheilen von Überschussvolumen $\alpha(t)$ durch Schrumpfen von Voids über *pipe*-Diffusion nach dem Modell von Bowden und Balluffi [3] und den Diffusionsdaten von Divinski et al. [23]. Die dünnen blauen Kurven entsprechen verschiedenen Voidradien und die dickere rote Kurve entspricht dem volumengewichteten Mittelwert (siehe Abbildung 6.4). Modellparameter: Versetzungslänge $L_V = 1.7 \mu\text{m}$, Aktivierungsenergie $Q_0 = 1.3 \text{ eV}$, Diffusionsvorfaktor $D_0 = 1.63 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, Versetzungsradius $r_{VL} = 0.54 \text{ nm}$, ansonsten wie in Abbildung 6.1.

6.6 Vergleich der *bulk*- und *pipe*-Diffusion

Zum Abschluss wird in diesem Kapitel über das Ausheilen von Voids noch ein Vergleich zwischen den beiden behandelten Ausheilvorgängen durchgeführt. In Abbildung 6.8 sind nun beide Ausheilvorgänge bei Voidradien r_0 von 5 nm (rot), 40 nm (blau) und 80 nm (grün) zu sehen. Die strichlierten Kurven entsprechen dabei der *pipe*-Diffusion mit den Diffusionsdaten von Wuttig und Birnbaum und die durchgezogenen Kurven der *bulk*-Diffusion. Zu erkennen ist, dass in allen drei Fällen das Ausheilen des Voidvolumens durch *pipe*-Diffusions schneller erfolgt als durch *bulk*-Diffusion. Dies bedeutet, dass der Ausheilvorgang der Voids über Versetzungen bei niedrigeren Temperaturen abläuft, was aufgrund der geringeren Aktivierungsenergie für *pipe*-Diffusion zu erwarten ist.

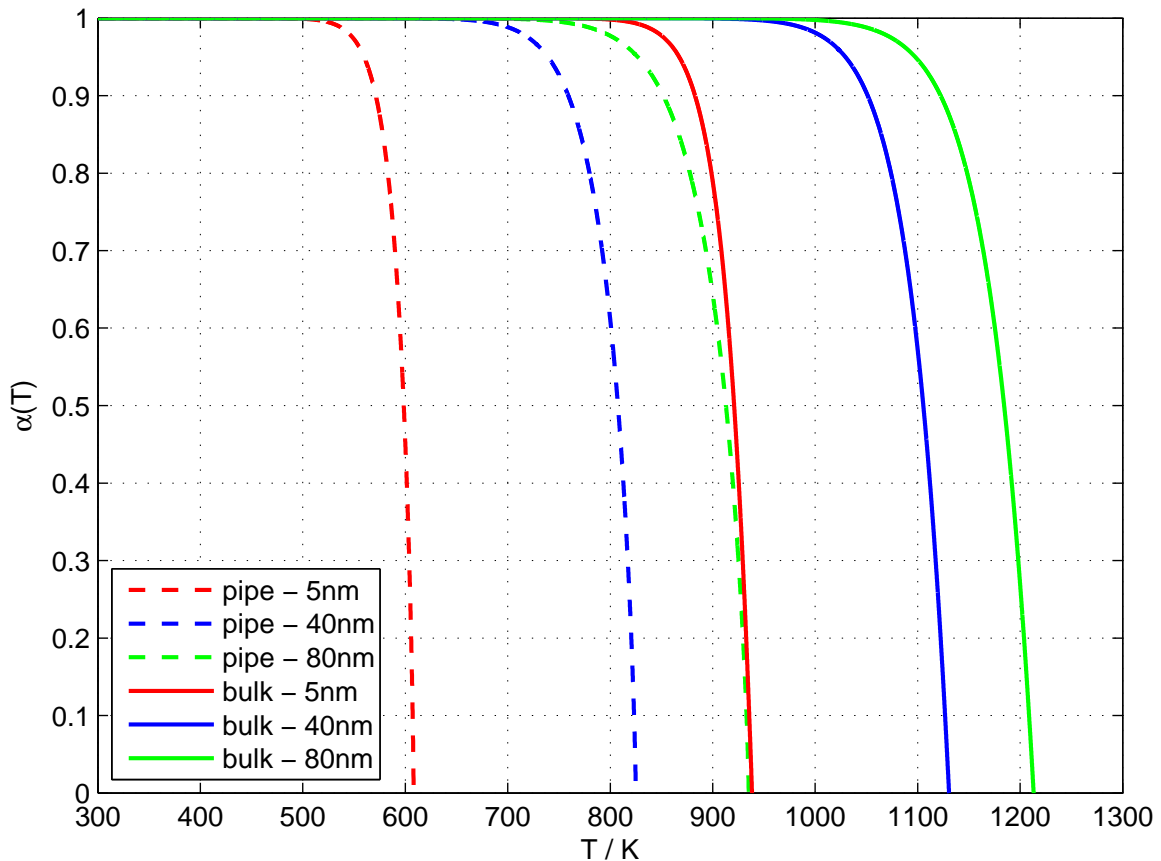


Abbildung 6.8: Ausheilen von Überschussvolumen $\alpha(t)$ durch Schrumpfen von Voids über *bulk*- und *pipe*-Diffusion nach dem Modell von Bowden und Balluffi [3]. Die durchgezogenen Kurven entsprechen der *bulk*- und die strichlierten Kurven der *pipe* Diffusion bei Voidradien r_0 von 5 nm (rot), 40 nm (blau) und 80 nm (grün). Modellparameter wie in Abbildung 6.4 und 6.1.

7 Gesamtmodell

In den vorherigen Kapiteln wurden die einzelnen Ausheilstufen (A,B und C) von HPT-Ni während linearen Aufheizens betrachtet. In diesem Kapitel wird nun mithilfe der behandelten Teilmodelle eine Gesamtkurve berechnet, um die verschiedenen Stufen in einem Modell zusammenfassen zu können. Hierfür wurden die normierten freien Volumen $\alpha(t)$ der Teilmodelle für den Ausheilvorgang mit einem Faktor f multipliziert und dann addiert

$$\alpha_{Gesamt} = f_1 \alpha_{Modell1} + f_2 \alpha_{Modell2} + \dots , \quad (7.1)$$

um die Gesamtkurve $\alpha_{Gesamt}(t)$ zu erhalten. Diese Faktoren f_i dienen dazu, um den relativen Anteil des jeweiligen Ausheilvorganges während des Aufheizvorganges beschreiben zu können. Für die relativen Anteile f_i gilt:

$$f_{Gesamt} = f_1 + f_2 + \dots = 1 . \quad (7.2)$$

Wie in Tabelle 1.1 aus Kapitel 1 zusammengefasst, wurden mehrere Modelle für die zugehörigen Ausheilstufen ausgewertet. Diese werden in den folgenden Kapiteln in verschiedenen Kombinationen zu einem Gesamtmodell zusammengefügt.

Ermittlung des Kombinationsfaktor f

Der Kombinationsfaktor f bestimmt für die Wichtung eines Teilmodells die Berechnung der Gesamtkurve. Da jeder Ausheilstufe ein bestimmter oder mehrere Ausheilvorgänge zugewiesen werden, wird zur Wichtung eines Teilmodelles die Höhe dieser

Ausheilstufe herangezogen. Dieser empirische Ermittlungsvorgang ist anhand einer normierten $\frac{\Delta l}{l_{norm}} - T$ - Messkurve in Abbildung 7.1 illustriert.

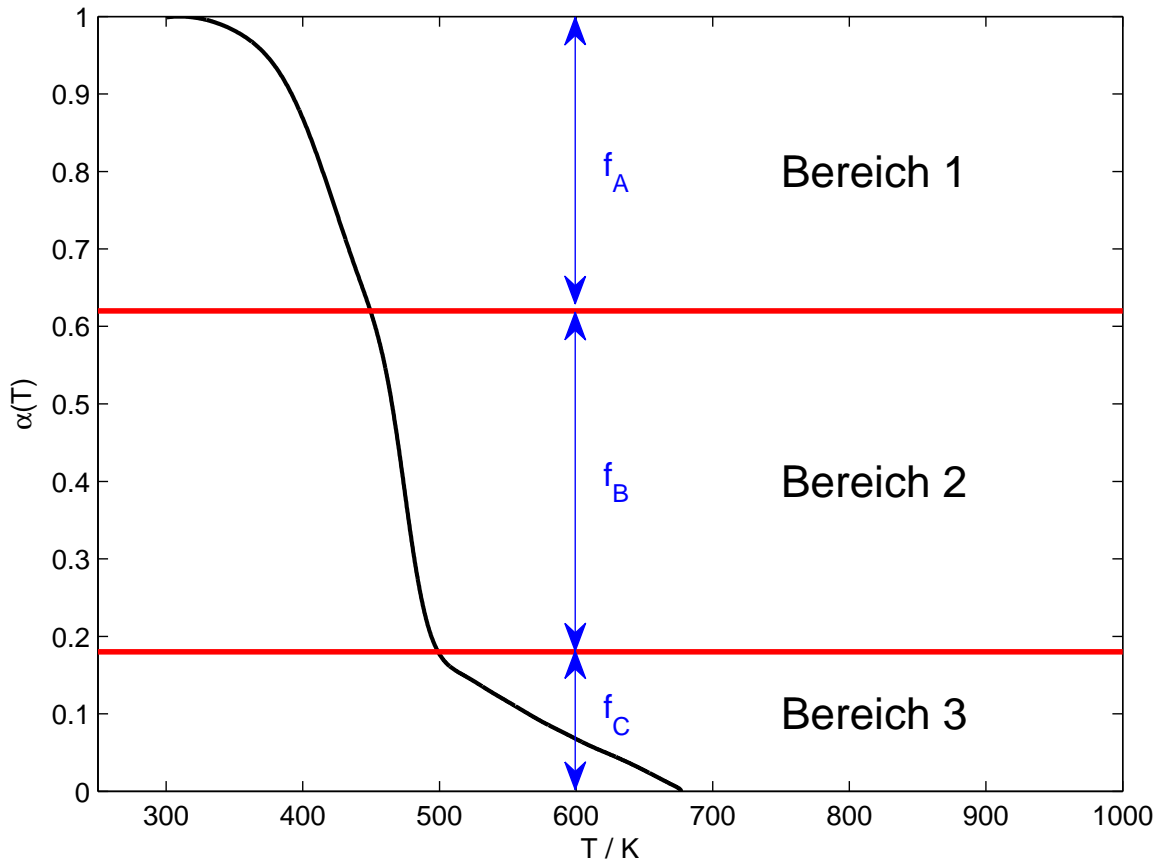


Abbildung 7.1: Normierte $(\alpha(t) - T)$ - Messkurven von HPT-Ni ($\alpha(t) = \frac{\Delta l}{l_{norm}}$) von Kotzurek bei einer Heizrate h von 6 K/min und einem Verformungsgrad ϵ von 20 (schwarze Linie). Aus der Stufenstruktur wurden die relativen Stufenanteile f_i (wie dargestellt) zur Berechnung der Gesamtkurve nach Glg. (7.2) ermittelt.

Computerprogramm

Zur Berechnung des Gesamtmodells werden zuerst alle Teilmodelle einzeln mit den jeweiligen Modellparametern analytisch berechnet. In den Modellen für das Ausheilen von Leerstellen sind Summen von 1 bis unendlich (\sum_1^∞) zu berechnen. In dieser Arbeit werden diese bis zum hundersten Element addiert, was weit über die geforderte Genauigkeit hinaus geht. Ebenfalls ist es in Bereich A notwendig, die Nullstellen von Besselfunktionen (J, Y) zu finden. Diese werden über einen Bisektionsalgorithmus bestimmt.

In Tabelle 3.1 in Kapitel 3 ist eine Übersicht über die Parameter, welche in dieser Arbeit verwendet wurden, zu sehen. Anhand dieser Parameter wurden *least-squares*-

Fits durchgeführt, um das Gesamtmodell an eine Messkurve von Kotzurek anpassen zu können. Um die physikalische Sinnhaftigkeit der Modellparameter zu garantieren, wurden für die Fits Grenzen in der Nähe der vorgeschlagenen Parameter (Tabelle 3.1) vorgegeben. Als Güte der Anpassung wurde der visuelle Vergleich mit der Messkurve herangezogen. In den folgenden Kapiteln über das Gesamtmodell ist näher beschrieben welche Werte für die Berechnungen der Modelle verwendet wurden.

In Abbildung 7.2 ist das Flussdiagramm, welches zur Berechnung des Gesamtmodells erstellt wurde, zu sehen. Der Code wurde in der Programmiersprache Matlab, unter Verwendung der Matlab-Tools codiert.

7.1 Kombination von Ausheilstufe A und B

Der ersten Ausheilstufe (Bereich A) wurde dem Ausheilen von Leerstellen und Bereich B dem Kornwachstum und der Rekristallisation zugeordnet. Für Bereich C hingegen existieren nur Vermutungen über die Art des Ausheilvorganges von freiem Volumen. Da der Anteil von Stufe C auch stark probenabhängig ist, werden zunächst die bereits behandelten Modelle für Bereich A und Bereich B zusammengefasst und das hier berechnete Gesamtmodell AB mit verschiedenen gemessenen Dilatometerkurven verglichen. In den folgenden Abbildungen wird nun für Bereich A jeweils eines der drei behandelten Modelle aus Tabelle 7.1 abwechselnd mit dem Rekristallisationsmodell nach Henderson aus Kapitel 5 für Bereich B kombiniert. Berechnet wurde das Gesamtmodell nach geeigneter Auswahl der einzelnen Parameter mithilfe von Glg. (7.1). Dazu wurden größtenteils dieselben Modellparameter wie in den vorherigen Kapiteln und aus Tabelle 3.1 verwendet.

Für den ersten Bereich (Ausheilstufe A) wird für alle Modelle die Aktivierungsenergie $Q_{0A} = 1.2 \text{ eV}$ und für den Diffusionsvorfaktor $D_{0A} = 3.4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ eingesetzt und die Radien der Kristallite werden wiederum um 100 nm gaussverteilt. Des Weiteren wurde für den Ausheilvorgang von Leerstellen an Versetzungen eine Versetzungsdichte N_d von $2 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$ gewählt.

Für die zweite Ausheilstufe (Bereich B) beträgt in den folgenden Berechnungen die Aktivierungsenergie $Q_{0B} = 1.2 \text{ eV}$, der Frequenzfaktor $K_0 = 1.92 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ und der Avrami-Exponent $n = 2.0$. Zum Vergleich des Modells mit dem Experiment wird eine Messkurve von Kotzurek [7] herangezogen, welche bei einer Heizrate h von $6.0 \text{ K}/\text{min}$ aufgenommen wurde. (Dateiname: Ni5TT_A20c6,0.ASC).

In den Abbildungen 7.3, 7.4 und 7.5 sind verschiedene Kombinationen aus Tabelle

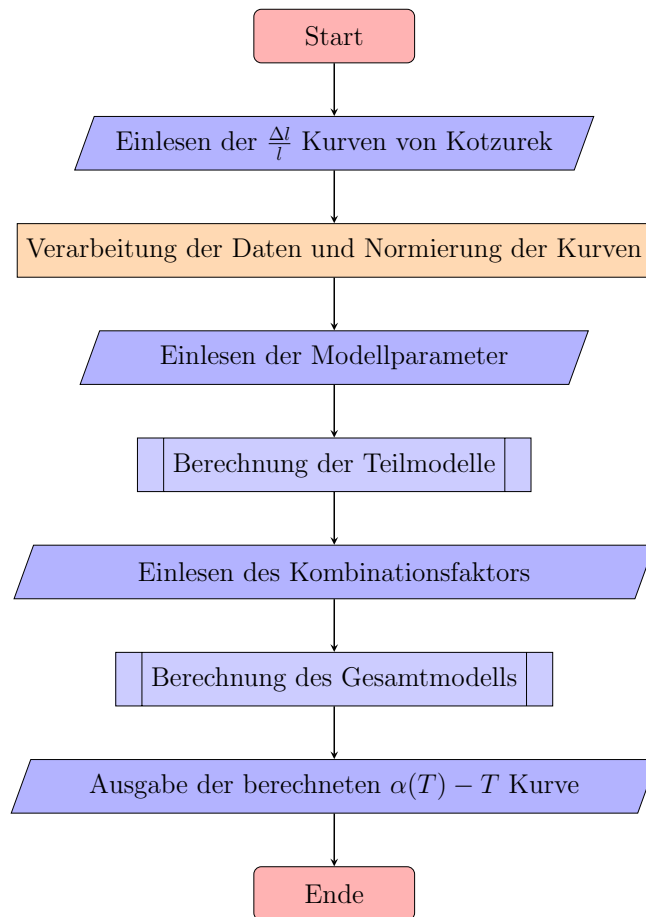


Abbildung 7.2: Flussdiagramm des Programmablaufes zur Berechnung des Gesamtmodells.

7.1 des Rekristallisationsmodells nach Henderson für Bereich B, mit dem für Bereich A stehenden Modellen für das Ausheilen von Leerstellen an Korngrenzen in kugelförmigen und zylinderförmigen Kristalliten, sowie das Ausheilen von Leerstellen durch Diffusion zu Versetzungen zu sehen. Kombiniert wurden die Einzelmodelle mit einem empirisch für die Messkurve ermittelten Faktor f nach Glg. (7.1). Für die verwendete Messkurve ergeben sich für den Bereich A 0.45 und für Bereich B 0.55.

In den Abbildungen (7.1 bis 7.3) ist zu erkennen, dass die Kombination der Modelle für Bereich A und Bereich B teilweise sehr gute Übereinstimmungen mit der experimentell bestimmten Dilatometerkurve haben. Jedoch fällt auf, dass die Kombination mit den beiden Modellen, welche das Ausheilen von Leerstellen an Korngrenzen beschreiben, die Messkurve am besten wiedergeben können. Klar ist, dass in diesem Fall noch keine Übereinstimmung zwischen Modell und Messung in Bereich C besteht.

Ausheilstufe A	Ausheilstufe B	Ausheilstufe C
Ausheilen von Leerstellen an Korngrenzen (sphärische Kristallite)	Rekristallisation und Kornwachstum	
Ausheilen von Leerstellen an Korngrenzen (zylinderförmige Kristallite)		
Ausheilen von Leerstellen an Versetzungen		

Tabelle 7.1: Übersichtstabelle für die in diesem Gesamtmodell kombinierten Einzelmodelle. Teilausschnitt aus Tabelle 1.1.

7.2 Kombination von Ausheilstufe A, B und C

Um die Ausheilkurve von HPT verformten Nickel während linearen Aufheizens auch im Bereich der Ausheilstufe C beschreiben zu können, wurde das in Kapitel 7.1 ausgewertete Gesamtmodell mit dem Ausheilen von Voids durch *pipe*-Diffusion erweitert. Das Ausheilen von Voids durch *pipe*-Diffusion wurde gegenüber dem Ausheilvorgang durch *bulk*-Diffusion bevorzugt, da dieser Prozess schneller bzw. bei niedrigeren Temperaturen einsetzt. Die Parameter für das Ausheilen von Voids durch *pipe*-Diffusion

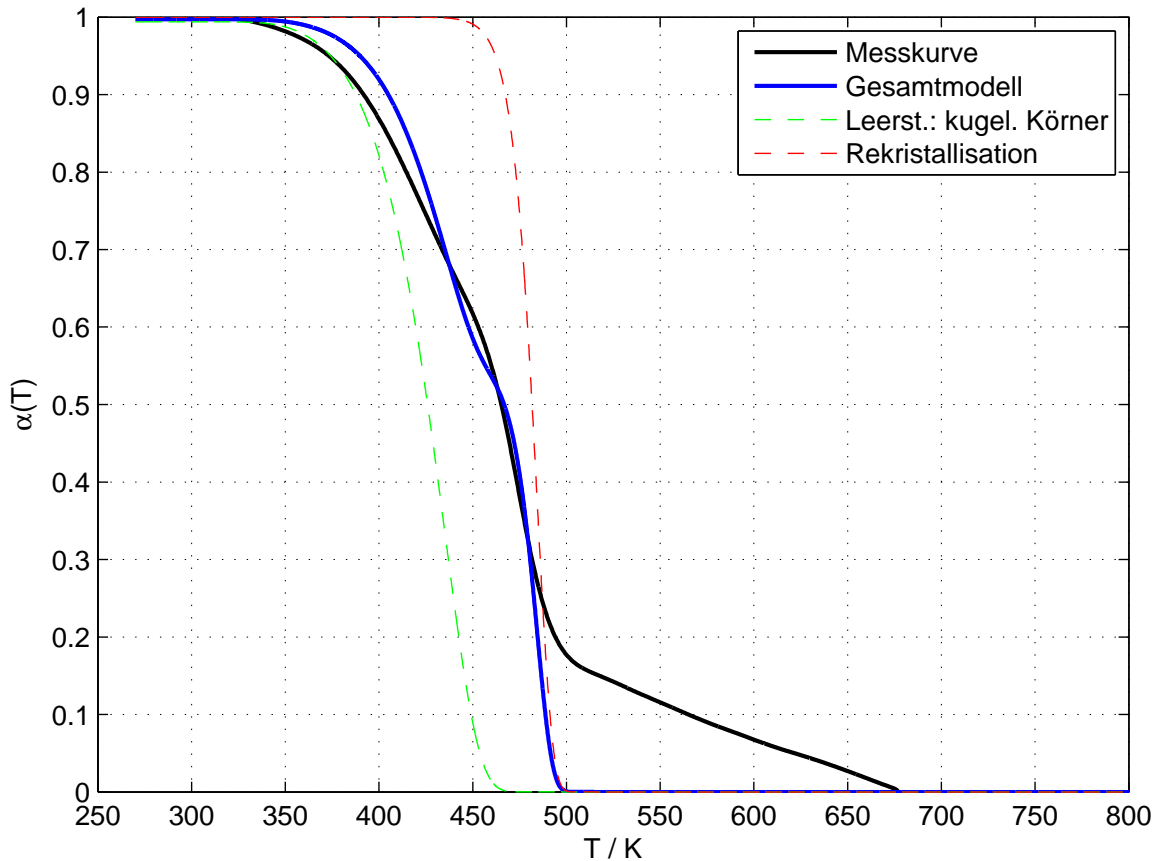


Abbildung 7.3: Normierte ($\alpha(t) - T$) Messkurven von HPT-Ni ($\alpha(t) = \frac{\Delta l}{l_{norm}}$) von Kotzurek bei einer Heizrate h von 6 K/min und einem Verformungsgrad ϵ von 20 (schwarze Linie). Kinetik für Leerstellenausheilung an Korngrenzen von kugelförmigen Kristalliten (strichlierte grüne Kurve). Volumenanteil $\alpha(t)$ des noch nicht umgewandelten Materials nach dem Henderson-Modell (strichlierte rote Kurve). Kombination aus den Teilmodellen nach Glg. (7.1) mit $f_A = 0.45$ und $f_B = 0.55$ (blaue Kurve). Modellparameter: Aktivierungsenergie Bereich A $Q_{0A} = 1.2 \text{ eV}$, Avrami-Exponent Bereich B $n = 2$, ansonsten wie in Tabelle 3.1 und Abbildung 4.5.

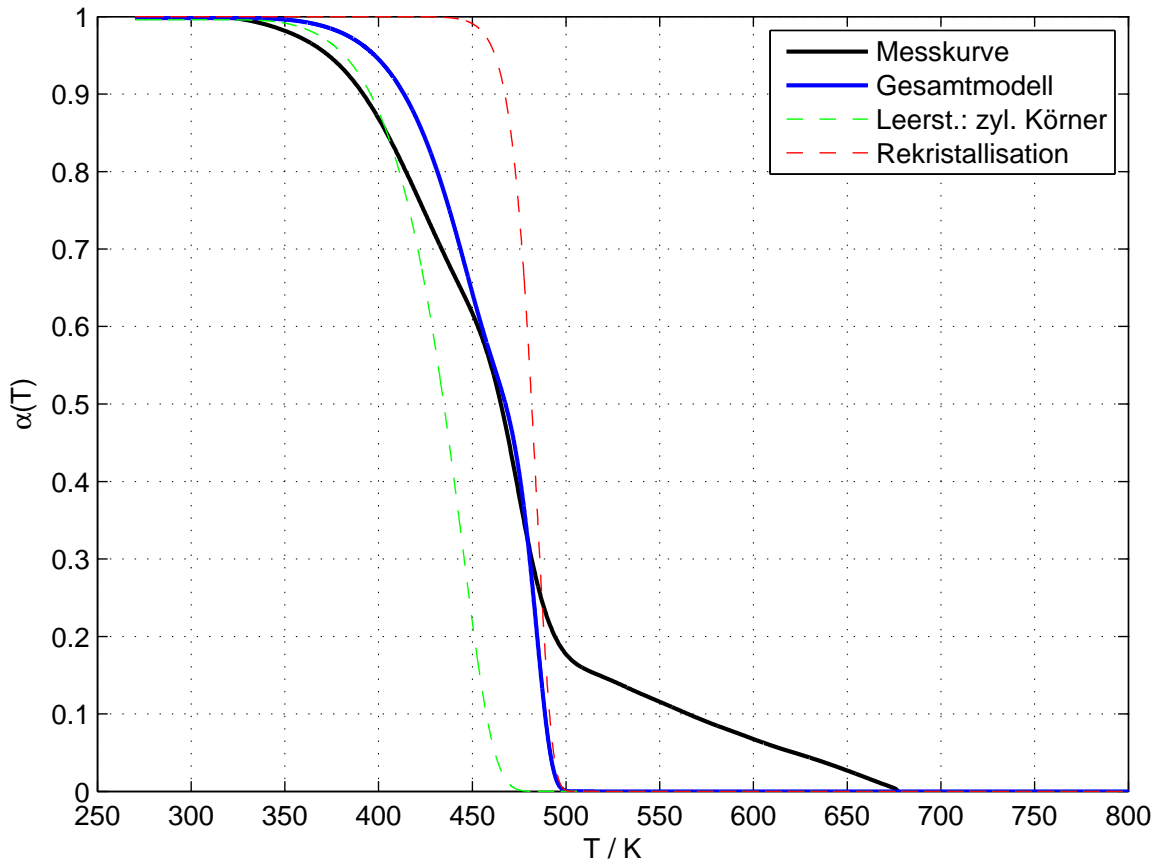


Abbildung 7.4: Messkurve und Modell für Ausheilkinetik von HPT-Ni bei linearem Aufheizen wie in Abbildung 7.3. Für Ausheilstufe A wird die Kinetik für Leerstellenausheilung an Korngrenzen von zylinderförmigen Kristalliten (strichlierte grüne Kurve) dargestellt und berechnet.

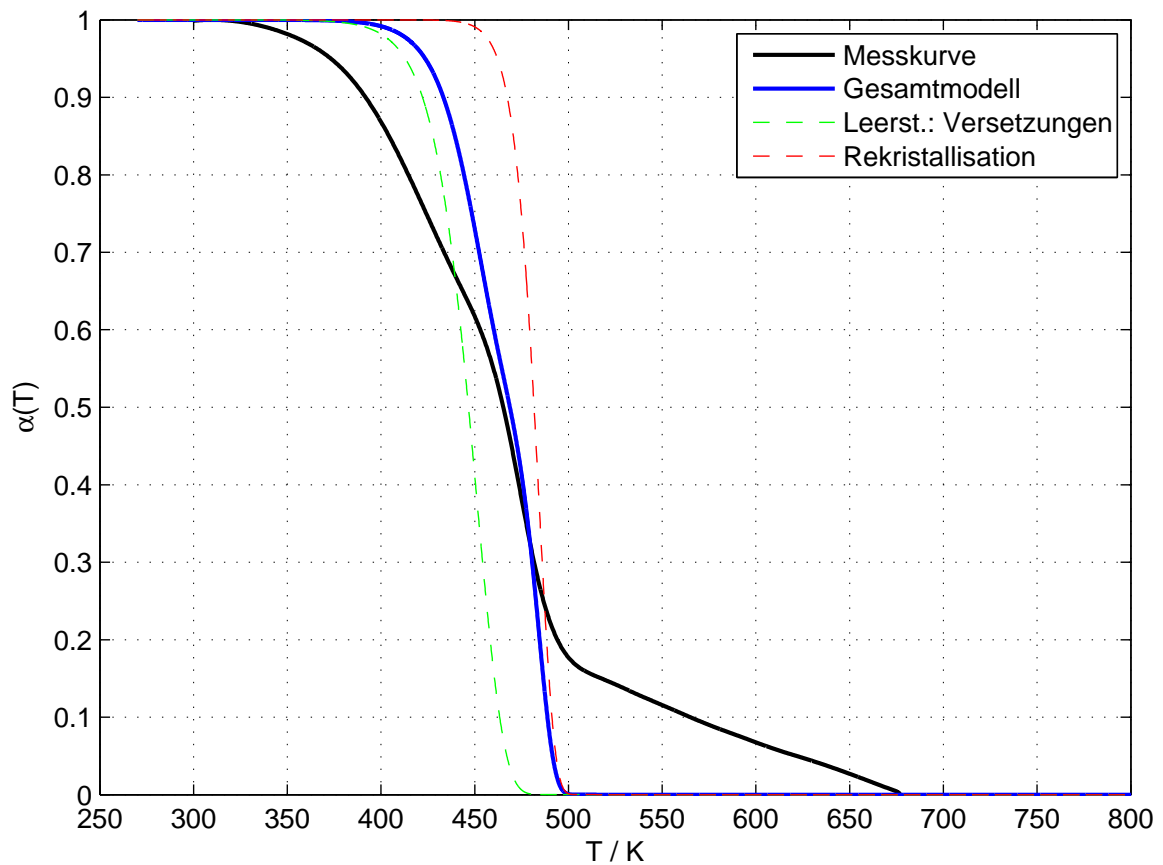


Abbildung 7.5: Messkurve und Modell für Ausheilkinetik von HPT-Ni bei linearem Aufheizen wie in Abbildung 7.3. Für Ausheilstufe A wird die Kinetik für Leerstellen-ausheilung an Versetzungen (strichlierte grüne Kurve) dargestellt und berechnet.

wurden nach Wuttig und Birnbaum [11] wie in Kapitel 6.5.1 eingesetzt. Für Bereich A wurde in diesem Fall nur das Ausheilen von Leerstellen an Korngrenzen in zylinderförmigen Kristalliten verwendet. Die Kombination der Einzelmodelle wurde wieder nach Gleichung 7.1, mit den empirisch ermittelten Faktoren $f_A = 0.38$, $f_B = 0.44$ und $f_C = 0.18$ berechnet. Der Vergleich der Kombination der drei Teilmodelle ist in Abbildung 7.6 mit derselben Messkurve wie im vorherigen Kapitel 7.1 zu sehen. Eine Übersicht der in diesem Kapitel kombinierten Teilmodelle ist in Tabelle 7.2 zu sehen.

Ausheilstufe A	Ausheilstufe B	Ausheilstufe C
Ausheilen von Leerstellen an Korngrenzen (zylinderförmige Kristallite)	Rekristallisation und Kornwachstum I	<i>void shrinkage</i> (<i>pipe</i> -Diffusion)
		Rekristallisation II

Tabelle 7.2: Übersichtstabelle für die in diesem Gesamtmodell kombinierten Einzelmodelle. Teilausschnitt aus Tabelle 1.1.

Als eine weitere Möglichkeit für das Ausheilen von freiem Volumen in Bereich C wurde ein weiterer Rekristallisationsprozess ähnlich dem aus Bereich B in Betracht gezogen. Statt des Schrumpfen von Voids durch *pipe*-Diffusion wird nun für diesen Bereich ein zweites Rekristallisationsmodell mit den anderen Modellen aus Bereich A und Bereich B kombiniert (siehe Abbildung 7.7). Für dieses zweite Rekristallisationsmodell nach Henderson wird 1.4 eV für die Aktivierungsenergie Q_{OCR} und 1.2 für den Avrami-Exponenten n_{CR} eingesetzt. Die höhere Aktivierungsenergie und der niedrigere Avrami-Exponent wurden gewählt, da dieser zweite Rekristallisationsprozess später startet und langsamer vonstatten geht.

In den Abbildungen 7.6 und 7.7 ist deutlich zu erkennen, dass das Gesamtmodell für Bereich A und Bereich B weiterhin noch sehr gute Ergebnisse liefert, die beiden betrachteten Modelle für Bereich C jedoch keine gute Übereinstimmung mit der Messkurve haben. Zudem ist ersichtlich, dass die Aktivierungsenergie für *pipe*-Diffusion zu hoch gewählt wurde, da der Prozess im Modell viel zu spät startet.

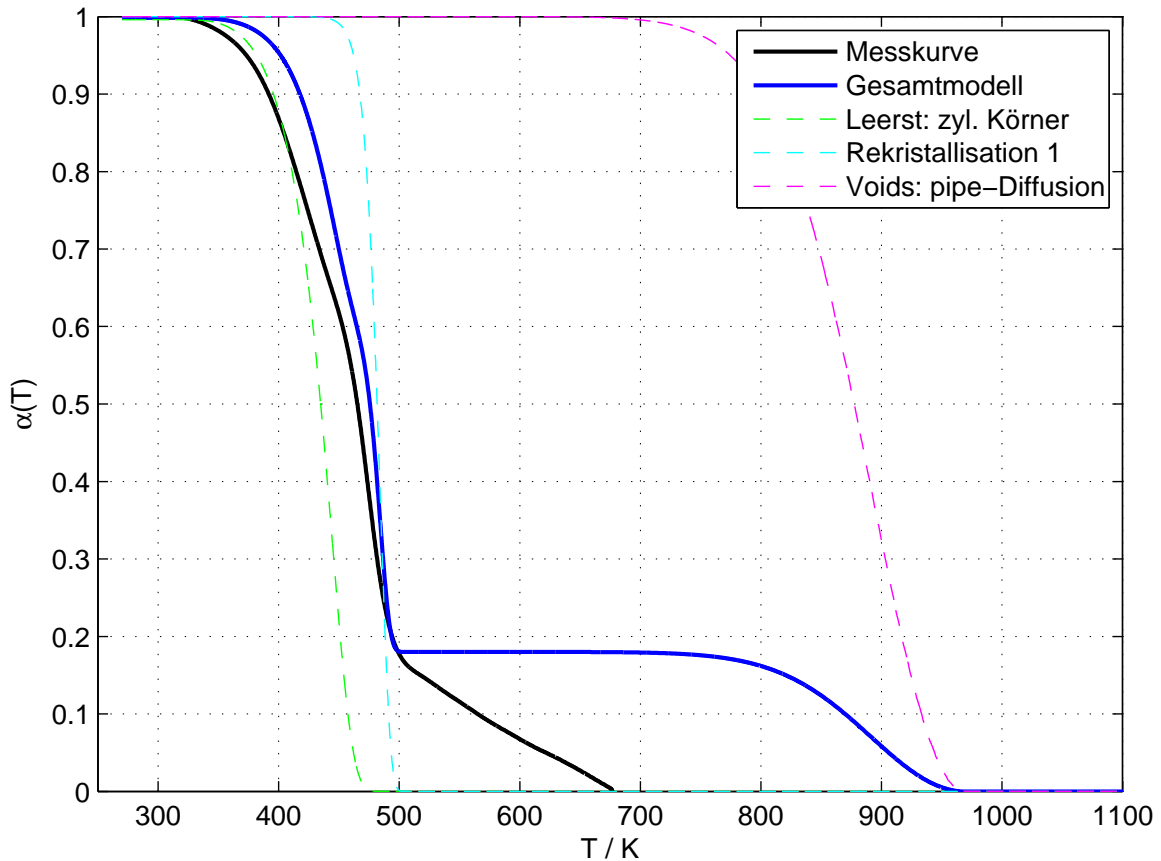


Abbildung 7.6: Normierte ($\alpha(t) - T$) Messkurven von HPT-Ni ($\alpha(t) = \frac{\Delta l}{l_{norm}}$) von Kotzurek bei einer Heizrate h von 6 K/min und einem Verformungsgrad ϵ von 20 (schwarze Linie). Kinetik für Leerstellenausheilung an Korngrenzen von zylinderförmigen Kristalliten (strichlierte grüne Kurve). Volumenanteil $\alpha(t)$ des noch nicht umgewandelten Materials nach dem Henderson-Modell (strichlierte türkise Kurve). Ausheilen von Überschussvolumen $\alpha(t)$ durch Schrumpfen von Voids über *pipe*-Diffusion nach dem Modell von Bowden und Balluffi (strichlierte violette Kurve). Kombination aus den Teilmodellen nach Glg. (7.1) mit $f_A = 0.38$, $f_B = 0.44$ und $f_C = 0.18$ (blaue Kurve). Modellparameter wie in Abbildung 7.3 und wie in Tabelle 3.1.

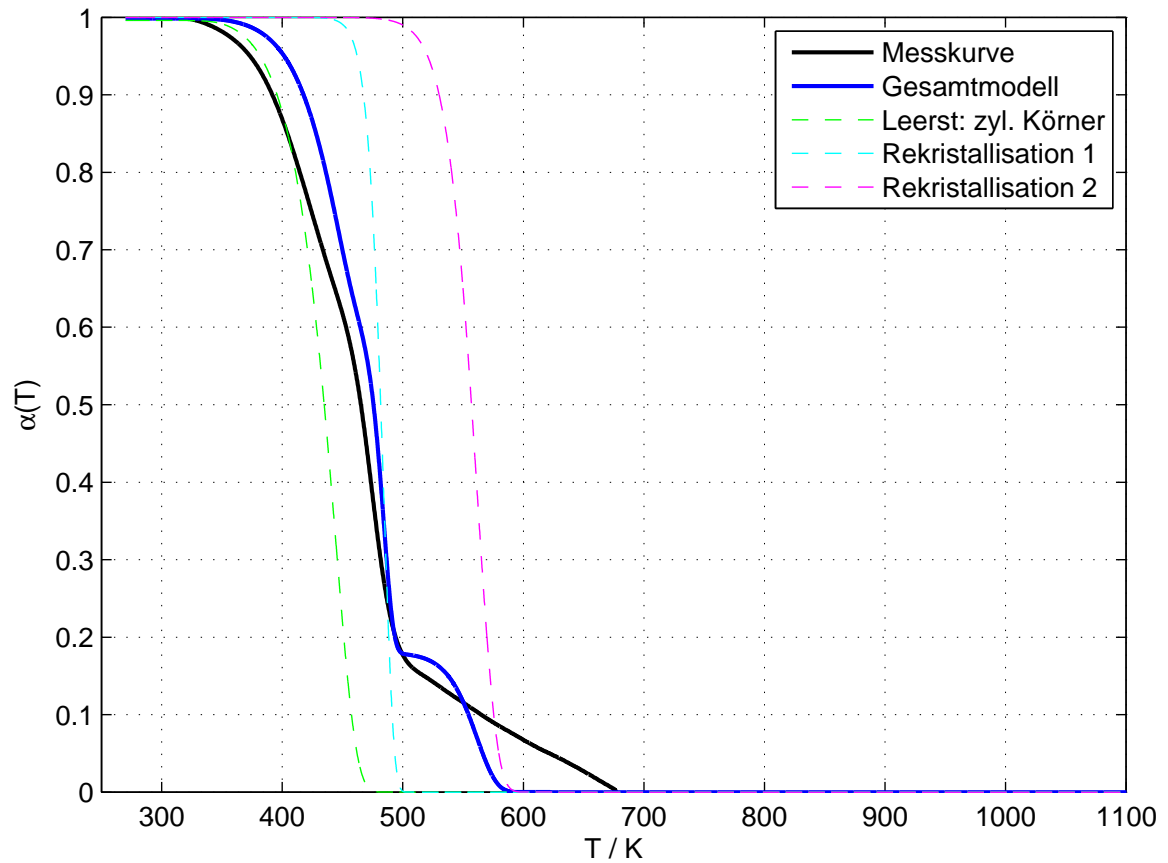


Abbildung 7.7: Messkurve und Modell für Ausheilkinetik von HPT-Ni bei linearem Aufheizen wie in Abbildung 7.6. Jedoch wird die Ausheilstufe C mit einem zweiten Rekristallisationsmodell nach Henderson (strichlierte violette Kurve) beschrieben. Zusätzliche Modellparameter für Bereich C: Aktivierungsenergie $Q_{0CR} = 1.4 \text{ eV}$ und Avrami-Exponent $n_{CR} = 1.2$.

7.3 Kombination von Ausheilstufe A, B und einer Erweiterung für Bereich C

Um das Gesamtmodell noch weiter zu verbessern, wird zur Beschreibung von Bereich C das Schrumpfen von Voids durch *pipe*-Diffusion zusammen mit dem zweiten Rekristallisations- und Kornwachstumsmodell nach Henderson verwendet. Das bedeutet, dass in diesem Fall vier Modelle nach Glg. (7.1) zusammengefügt werden. Für Bereich A und Bereich B werden dieselben Einzelmodelle wie im vorherigen Kapitel 7.2 und daneben die beiden für Bereich C ausgewerteten Modelle gleichzeitig zur Berechnung der Gesamtkurve ausgewertet. Eine Übersicht über diese Zusammenfassung ist in Tabelle 7.3 zu sehen.

Ausheilstufe A	Ausheilstufe B	Ausheilstufe C
Ausheilen von Leerstellen an Korngrenzen (zylinderförmige Kristallite)	Rekristallisation und Kornwachstum I	<i>void shrinkage</i> (<i>pipe</i> -Diffusion) + Rekristallisation II

Tabelle 7.3: Übersichtstabelle für die in diesem Gesamtmodell kombinierten Einzelmodelle. Teilausschnitt aus Tabelle 1.1.

Die empirisch ermittelten Wichtungsfaktoren betragen nun: $f_A = 0.38$, $f_B = 0.44$, $f_{CR} = 0.09$ und $f_{CV} = 0.09$. Es wurde hier angenommen, dass beide Teilprozesse jeweils zur Hälfte zum Bereich C beitragen. Für eine bessere Anpassung an die Messkurve, wurden die Parameter der zugehörigen Modelle in den Ausheilstufen nochmals angepasst. Eine gute Übereinstimmung ergibt sich mit einer Aktivierungsenergie $Q_{0A} = 1.15$ eV und einem Diffusionsvorfaktor D_{0A} von 3.0×10^{-5} m²/s für die Ausheilstufe A. Für Bereich B ergibt sich für die Aktivierungsenergie $Q_{0B} = 1.18$ eV und 1.8 für den Avrami-Exponenten n_B . Für den zweiten Rekristallisationsprozess in Bereich C ergab sich für die Aktivierungsenergie $Q_{0CR} = 1.35$ eV und für den Avrami-Exponenten n_C ein Wert von 1.1. Dies scheint folgerichtig, da dieser Prozess etwas später startet und zugleich langsamer abläuft. Etwas problematischer war jedoch die Anpassung für den zweiten Ausheilvorgang in Bereich C. So musste die Aktivierungsenergie für den Schrumpfungsvorgang der Voids durch *pipe*-Diffusion doch deutlich auf $Q_{0CP} = 1.2$ eV gesenkt werden, um eine gute Anpassung zu erhalten.

Diese Anpassung der Modellkurve an die Messung ist in Abbildung 7.8 zu sehen. Man sieht deutlich, dass das Modell sehr gut mit dem Experiment übereinstimmt.

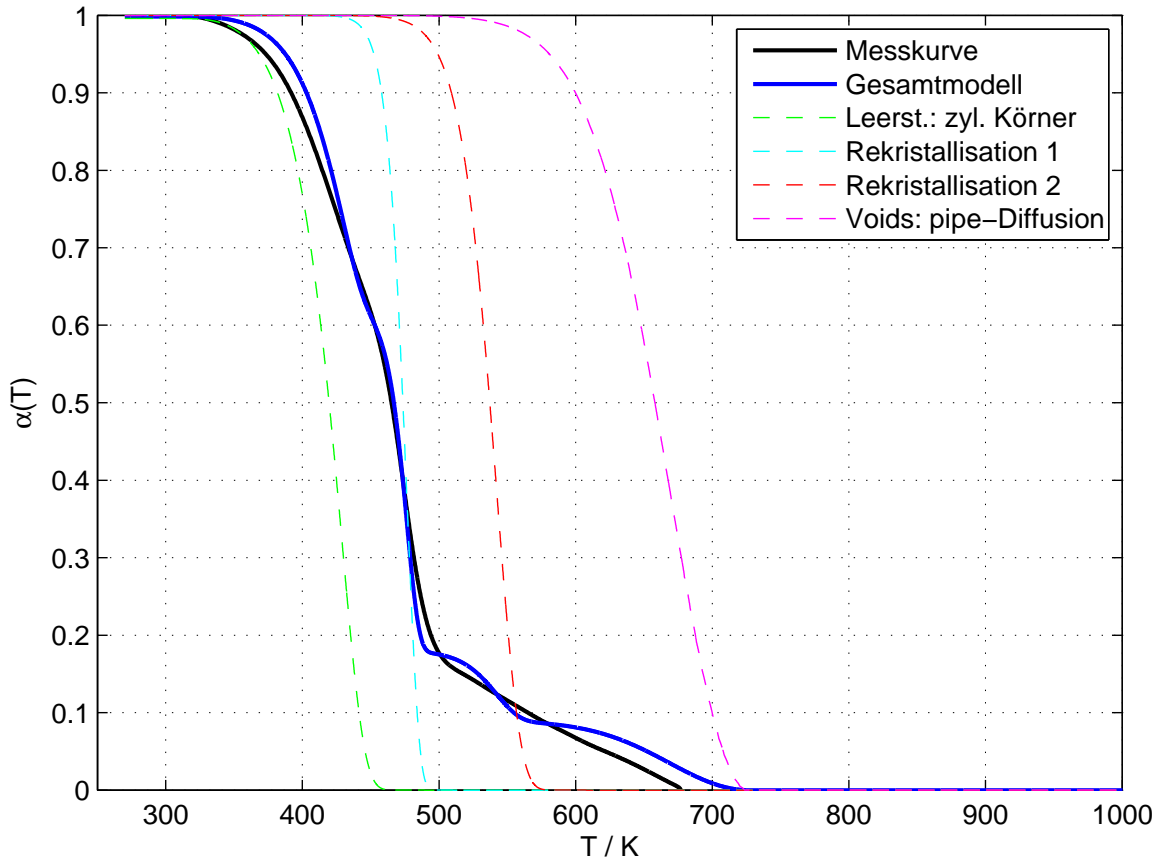


Abbildung 7.8: Normierte ($\alpha(t) - T$) Messkurven von HPT-Ni ($\alpha(t) = \frac{\Delta l}{l_{norm}}$) von Kotzurek bei einer Heizrate h von 6 K/min und einem Verformungsgrad ϵ von 20 (schwarze Linie). Kinetik für Leerstellenausheilung an Korngrenzen von zylinderförmigen Kristalliten (strichlierte grüne Kurve). Volumenanteil $\alpha(t)$ des noch nicht umgewandelten Materials nach dem Henderson-Modell (strichlierte türkise Kurve). Ausheilen von Überschussvolumen $\alpha(t)$ durch Schrumpfen von Voids über *pipe*-Diffusion nach dem Modell von Bowden und Balluffi (strichlierte violette Kurve). Zweites Rekristallisationsmodell nach Henderson (strichlierte rote Kurve). Kombination aus den Teilmodellen nach Glg. (7.1) mit $f_A = 0.38$, $f_B = 0.44$, $f_{CV} = 0.09$ und $f_{CP} = 0.09$ (blaue Kurve). Modellparameter wie in Abbildung 7.6 und 7.7 und wie in Tabelle 3.1.

In den folgenden Abbildungen 7.9 bis 7.13 sind nun zehn weitere Messkurven mit denselben Modellparametern, aber mit verschiedenen Heizraten h und Verformungsgraden ϵ von Kotzurek [7] und Steyskal [24] dargestellt.

In den Abbildungen 7.9 bis 7.13 ist zu erkennen, dass das berechnete Gesamtmodell teilweise sehr gute Übereinstimmungen mit den verschiedenen Messkurven hat. Jedoch gibt es auch einige Kurven bei denen das Modell keine guten Ergebnisse liefert, was aufgrund des empirisch f ermittelten Faktor f auch zu erwarten war.

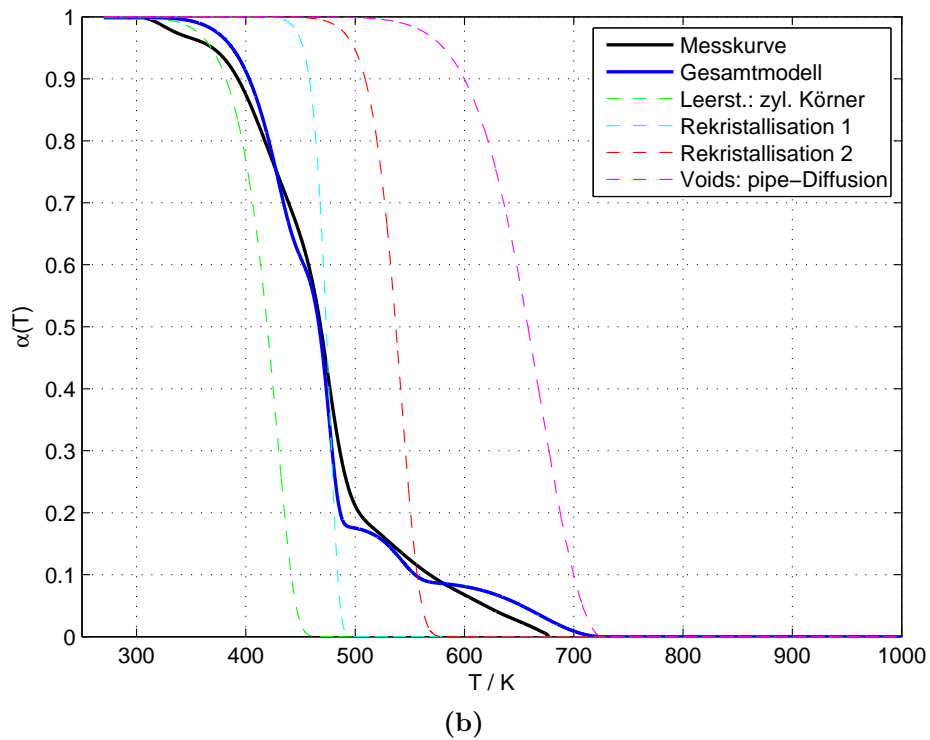
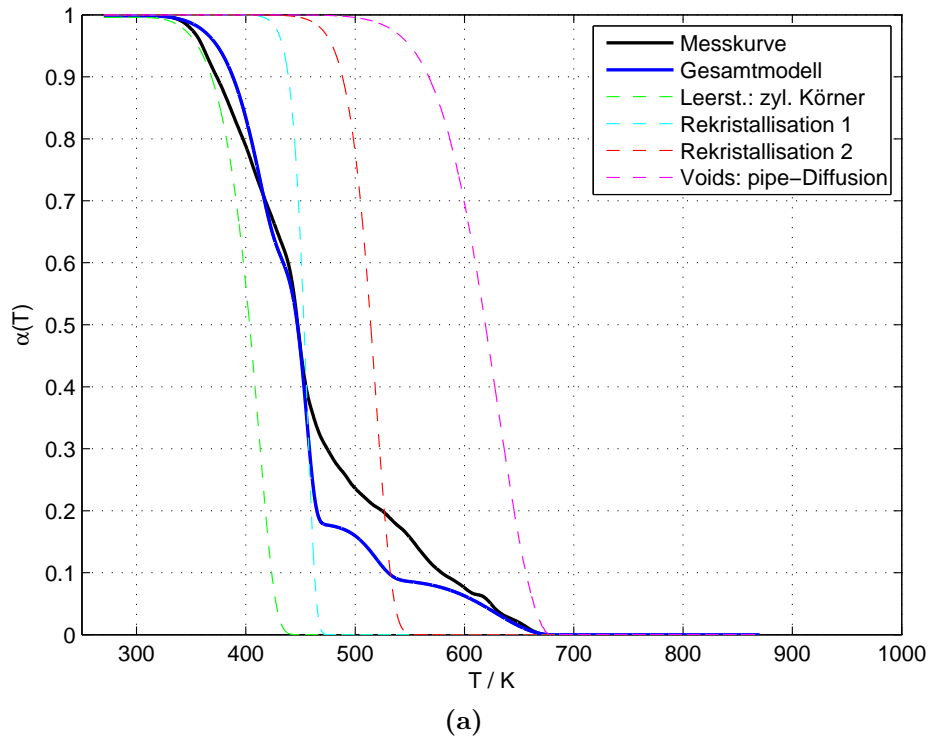


Abbildung 7.9: Messkurven und Modelle für Ausheilkinetik von HPT-Ni bei linearem Aufheizen. Messkurven von Kotzurek mit den Verformungsgrad $\epsilon = 30$ (a, b) und der Heizrate $h = 1.5 \text{ K/min}$ (a), 6.0 K/min (b). Es wurden dieselben Modellparameter wie in Abbildung 7.8 verwendet.

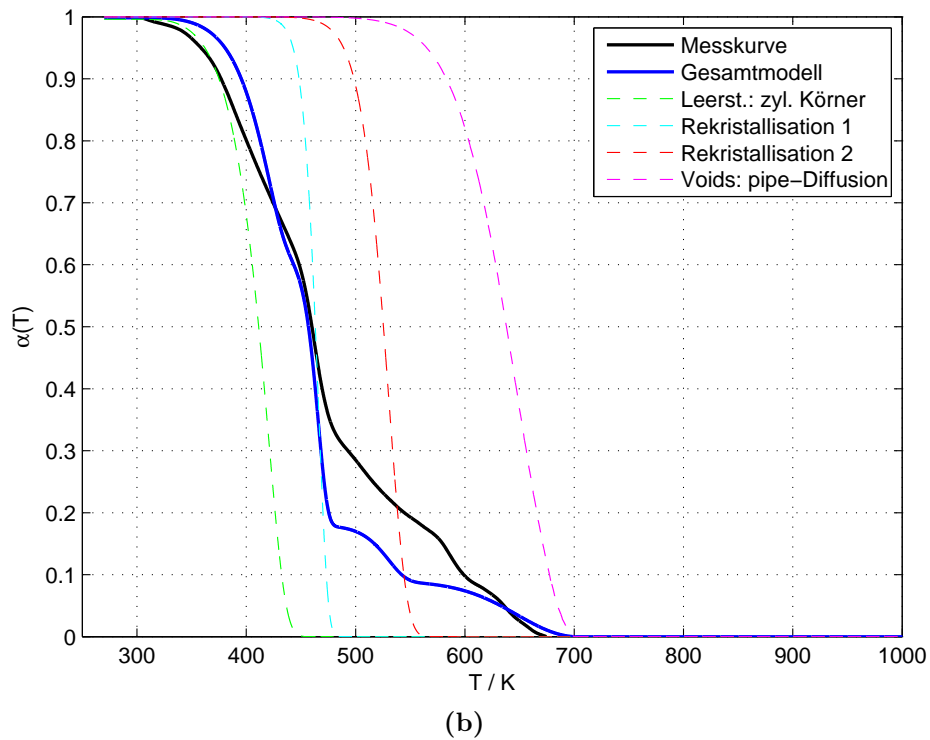
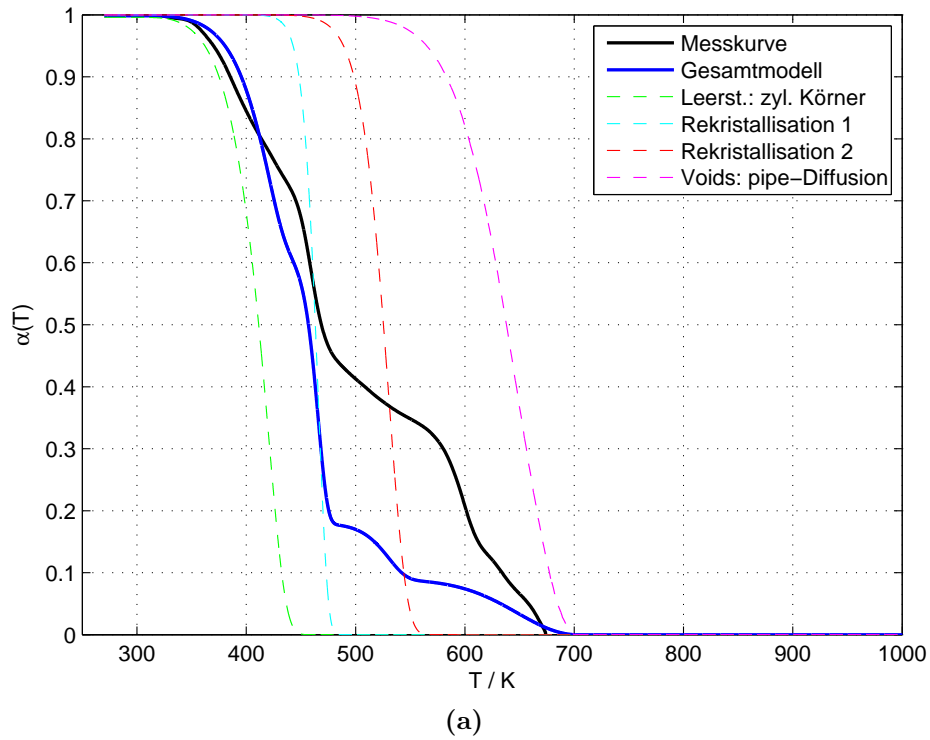


Abbildung 7.10: Messkurven und Modelle für Ausheilkinetik von HPT-Ni bei linearem Aufheizen. Messkurven von Kotzurek mit den Verformungsgrad $\epsilon = 30$ (a), 20 (b) und der Heizrate $h = 3.0 \text{ K/min}$ (a, b). Es wurden dieselben Modellparameter wie in Abbildung 7.8 verwendet.

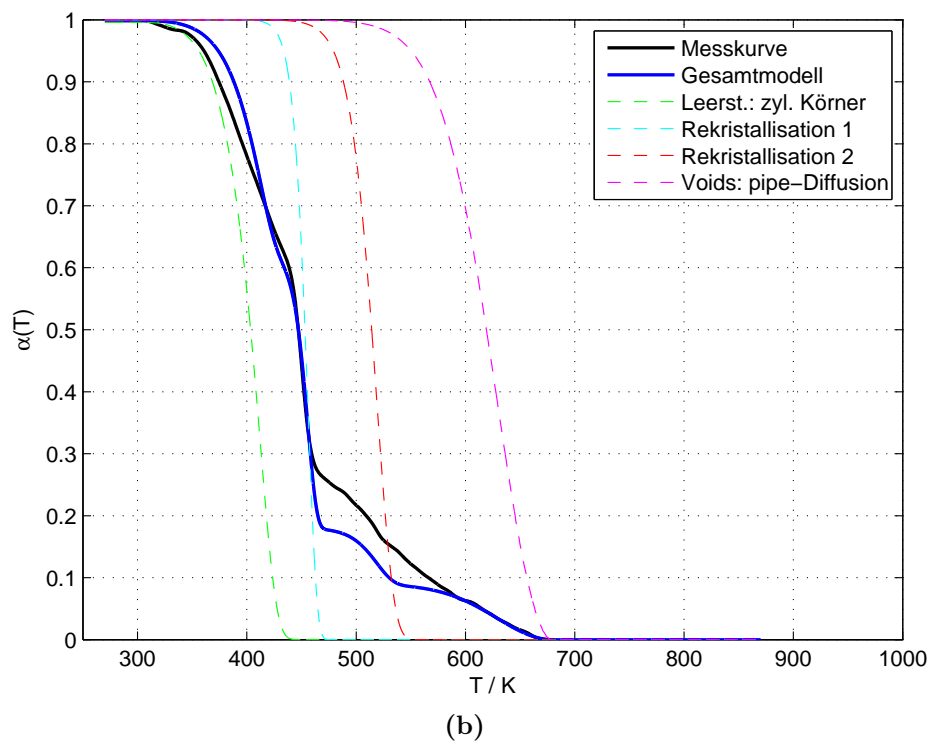
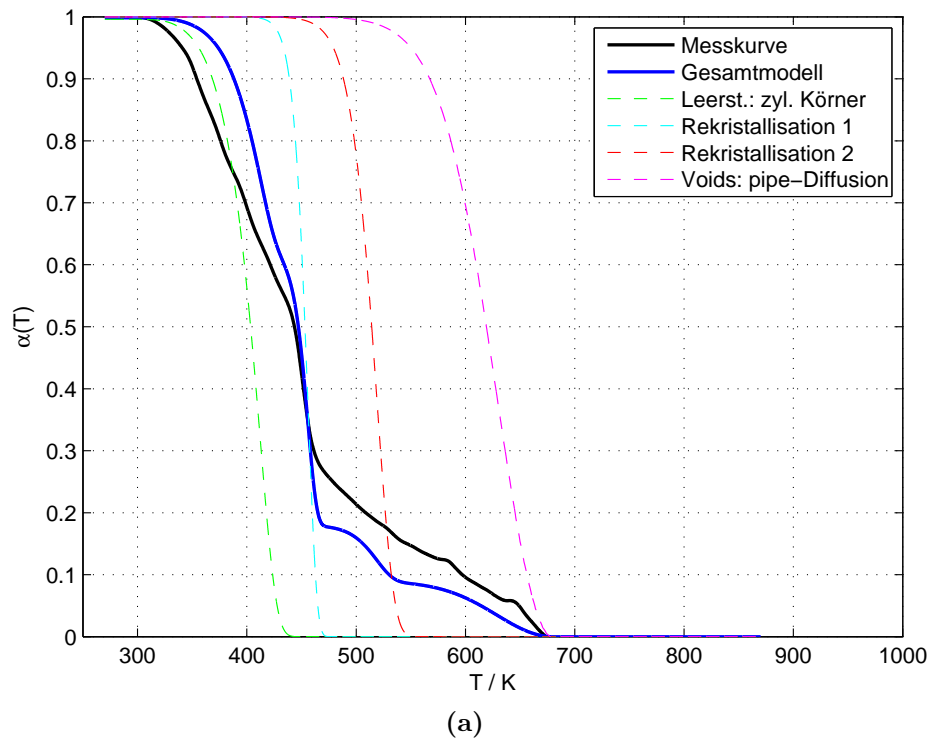


Abbildung 7.11: Messkurven und Modelle für Ausheilkinetik von HPT-Ni bei linearem Aufheizen. Messkurven von Kotzurek mit den Verformungsgrad $\epsilon = 20$ (a), 12 (b) und der Heizrate $h = 1.5 \text{ K/min}$ (a, b). Es wurden dieselben Modellparameter wie in Abbildung 7.8 verwendet.

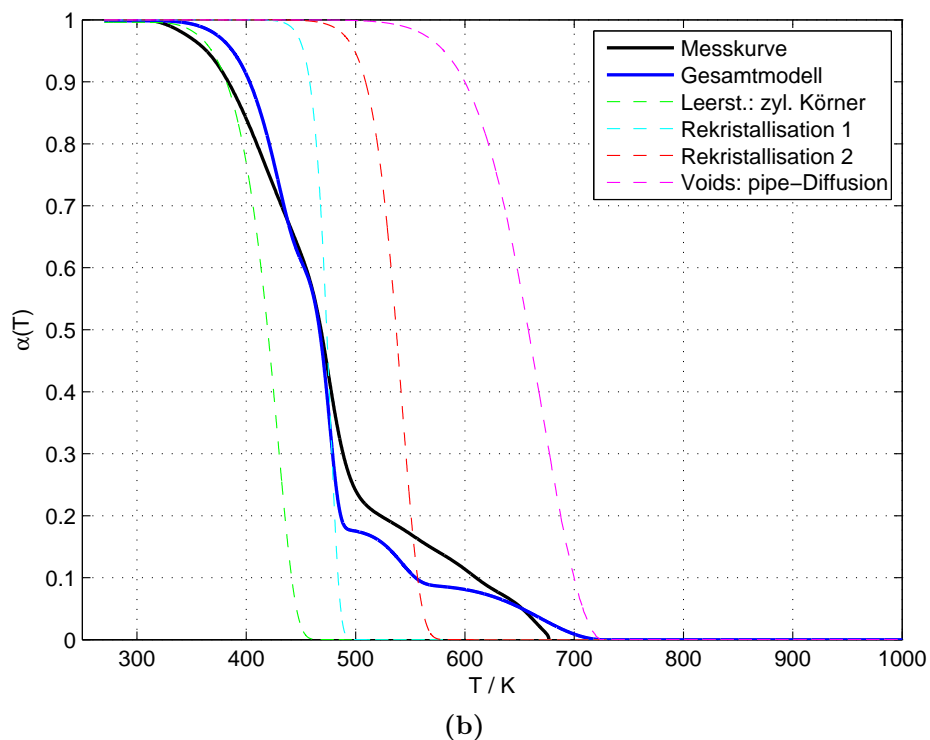
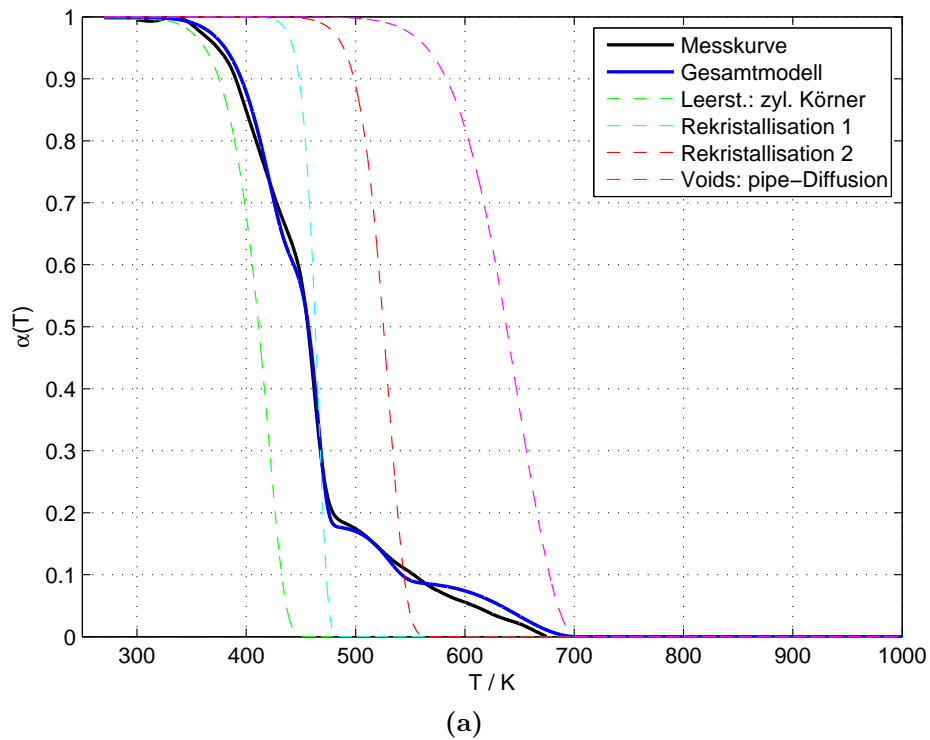


Abbildung 7.12: Messkurven und Modelle für Ausheilkinetik von HPT-Ni bei linearem Aufheizen. Messkurven von Kotzurek mit den Verformungsgrad $\epsilon = 12$ (a, b) und der Heizrate $h = 3.0 \text{ K/min}$ (a), 6.0 K/min (b). Es wurden dieselben Modellparameter wie in Abbildung 7.8 verwendet.

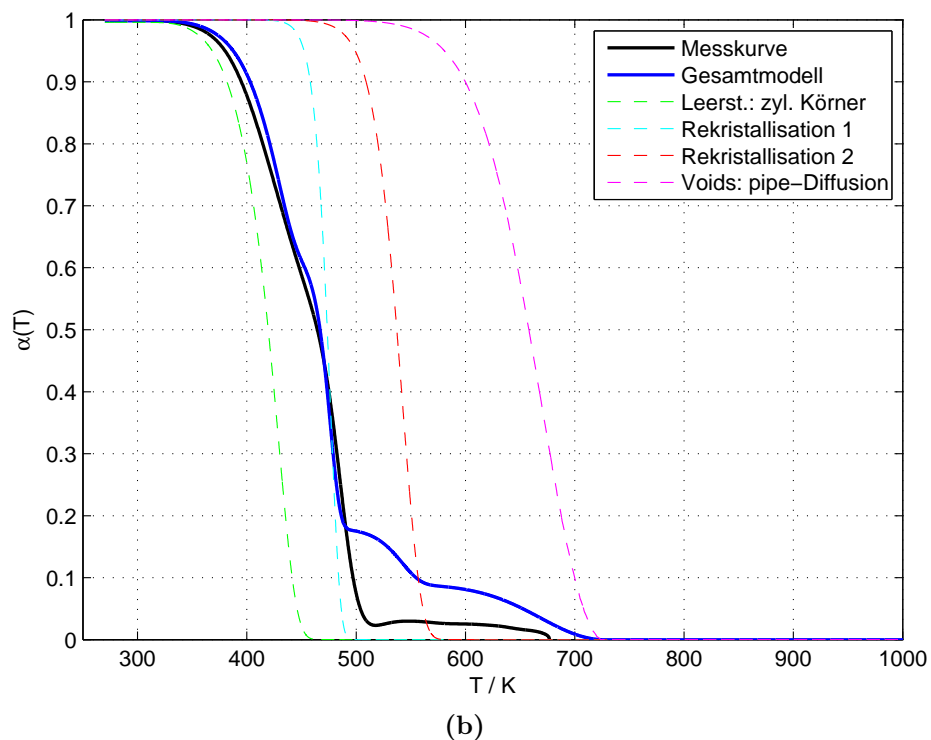
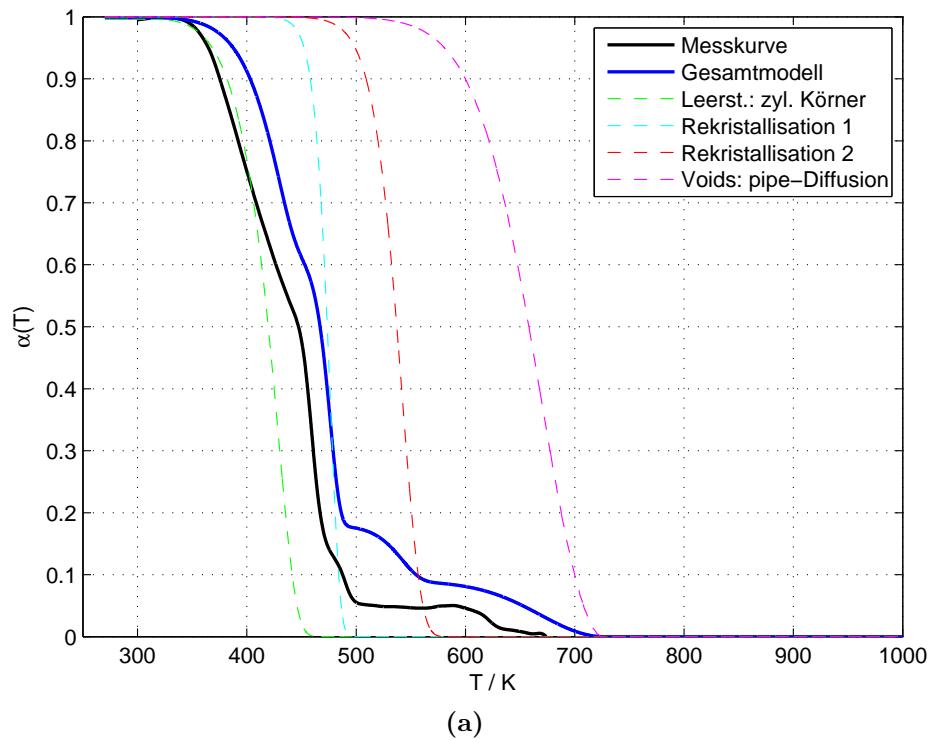


Abbildung 7.13: Messkurven und Modelle für Ausheilkinetik von HPT-Ni bei linearem Aufheizen. Messkurven von Kotzurek mit den Verformungsgrad $\epsilon = 30$ (a), 12 (b) und der Heizrate $h = 1.5 \text{ K/min}$ (a), 6.0 K/min (b). Es wurden dieselben Modellparameter wie in Abbildung 7.8 verwendet.

8 Diskussion

Die Ausheilkinetik von HPT verformten Nickel während linearen Aufheizens lässt sich in drei verschiedene Ausheilstufen (A, B und C) einteilen. Für den Bereich A wurden drei verschiedene Modelle für das Ausheilen von Leerstellen ausgewertet. Diese Modelle beschreiben die Kinetik für Leerstellenausheilung an Korngrenzen in kugel- und zylinderförmigen Kristalliten sowie die Leerstellenausheilung an Versetzungen. Für Bereich B wurde das Rekristallisationsmodell nach Henderson [2] modelliert. Für die Stufe C wurde das Ausheilen von Voids nach Bowden und Balluffi [3] durch *bulk*- und *pipe*-Diffusion beschrieben. Es wird jedoch vermutet, dass in Bereich C ein weiterer Rekristallisationsvorgang stattfindet. Ein Überblick über diese verschiedenen Theorien und Modelle ist in Kapitel 1 in Tabelle 1.1 zu finden.

In Kapitel 7 wurden diese verschiedenen Einzelmodelle kombiniert und zu einem Gesamtmodell zusammengefügt. In Abbildung 7.8 ist dieses Gesamtmodell mit einer von Kotzurek [7] aufgenommenen Messkurve ($\frac{\Delta l}{l_{norm}} - T$) zu sehen. Zu erkennen ist, dass das hergeleitete Gesamtmodell eine sehr gute Übereinstimmung mit der Dilatometerkurve aufweist. In weiterer Folge wurde diese berechnete Gesamtkurve mit zehn weiteren Dilatometerkurven von Kotzurek und Steyskal [24] verglichen. In diesen Abbildungen 7.9 bis 7.13 ist klar ersichtlich, dass das ausgewertete Gesamtmodell sehr gute Ergebnisse für manche Messkurven liefert und für einige Messkurven nur eine sehr schlechte Übereinstimmung zeigt.

Wie in Kapitel 7 von Abbildung 7.3 bis Abbildung 7.8 zu erkennen ist, stimmt das berechnete Gesamtmodell in Ausheilstufe A und Ausheilstufe B sehr gut mit der betrachteten Messkurve von Kotzurek (Heizrate $h = 6.0 \text{ K/min}$ und Verformungsgrad $\epsilon = 20$) überein.

Um das Gesamtmodell in Bereich C gut an die Dilatometerkurve anpassen zu können, musste in diesem Bereich das *void-shrinkage*-Modell durch *pipe*-Diffusion darüber hinaus mit einem zweiten Rekristallisationsmodell nach Henderson kombiniert werden. Ferner musste, um eine gute Anpassung in diesem Bereich erreichen zu können, die Aktivierungsenergie nach Wuttig und Birnbaum [11] für das *void-shrinkage* Modell von 1.6 eV auf $Q_{0CP} = 1.2 \text{ eV}$ deutlich gesenkt werden. Die beste Anpassung ergab

sich hier, wenn die beiden Ausheilmodelle in Bereich C als gleichwertig angesehen und mit jeweils 50 % in diesem Bereich gewichtet wurden.

Der Avrami-Exponent des zweiten Rekristallisationsvorganges nach Henderson wurde in Anlehnung an Cahn und Haasen [25] mit $n_C = 1.1$ gewählt. Da dieser Rekristallisationsvorgang erst nach dem ersten einsetzt und Cahn und Haasen einen solchen Avrami-Exponenten n von 1 für *grain-boundary-nucleation-after-saturation* vorschlagen. In Anlehnung daran, dass dieser zweite Rekristallisationsvorgang später einsetzt, wurde eine im Vergleich zum ersten Kornwachstumsprozess höhere Aktivierungsenergie von $Q_{OCR} = 1.35$ eV favorisiert.

Mögliche Erweiterungen und Ideen für die Zukunft

Der Faktor f , mit welchem die verschiedenen Modelle der zugehörigen $\alpha(t)$ -Kurven nach Glg. (7.1) miteinander kombiniert werden, wurde in diesem Modell empirisch an eine bestimmte Messkurve (Heizrate $h = 6.0$ K/min und Verformungsgrad $\epsilon = 20$) angepasst. Aus diesem Grund ist es plausibel, dass das berechnete Gesamtmodell nicht mit allen Messkurven übereinstimmen kann. Eine mögliche Erweiterung wäre eine probenspezifische Anpassung des Kombinationsfaktors f welche abhängig von der Heizrate h , des Verformungsgrades ϵ oder anderen material- und probenspezifischen Parametern ist, um in weiterer Folge das Gesamtmodell verbessern zu können.

Auch ist zu erwähnen, dass Messungen in anderen Orientierungen (siehe Steyskal [24] und Oberdorfer [1]) andere Kurvenverläufe ergeben, was vermutlich auf die Kristallitform und/oder Kristallorientierung zurückgeführt werden kann. Diese Parameter sollten in Zukunft ebenfalls berücksichtigt werden.

9 Zusammenfassung

Am Institut für Materialphysik an der TU Graz liegen umfangreiche experimentelle Untersuchungen von Gitterdefekten vor, die durch starke plastische Verformung hervorgerufen wurden. Mit Hilfe der Differenzdilatometrie wurden diese Gitterdefekte (Leerstellen, Korngrenzen,...) hinsichtlich ihres relativen Anteils und ihres Ausheilverhaltens charakterisiert. Ziel dieser Arbeit war es, die dilatometrischen Messkurven mit Hilfe kinetischer Modelle für Defektausheilung qualitativ auszuwerten, und zu beschreiben.

Anhand der aufgenommenen Dilatometerkurven, ist eine eindeutige Charakteristik des Ausheilvorganges während des linearen Aufheizens zu erkennen. Dieser Ausheilvorgang kann deshalb in drei verschiedene Teilbereiche mit unterschiedlicher Steigung aufgeteilt werden. Ausgehend von dieser Aufteilung wurden verschiedene Modelle zur Beschreibung dieses mehrstufigen Ausheilvorganges erstellt. Jedem Teilbereich wurde dabei ein primärer Prozess zugewiesen, welcher hauptverantwortlich für die Volumenänderung der Probe ist.

Der erste der drei Ausheilstufen, welcher einfach als Bereich A bezeichnet wird, wurde bereits in vorherigen Arbeiten am Institut als jener Bereich identifiziert, in welchem das Ausheilen von Leerstellen stattfindet. Aus diesem Grund wurden für diesen Bereich mehrere Modelle ausgewertet, adaptiert und neu erstellt, um das Ausheilen von Leerstellen durch Diffusion zu Korngrenzen in einem kugelförmigen sowie einem zylinderförmigen Kristallit sowie darüber hinaus die Diffusion zu Versetzungen modellieren zu können. Für diese Modellierung wurden die Lösungen von Crank adaptiert und erweitert, um lineares Aufheizen und eine Größenverteilung der Kristallite in den Berechnungen berücksichtigen zu können. Anhand dieser Berechnungen war zu erkennen, dass die Charakteristik des Ausheilvorganges von diesen Modellen sehr ähnlich dargestellt wird. Jedoch ist zu bemerken, dass der Ausheilvorgang mit Kugelsymmetrie immer schneller abläuft. Dies kann einfach damit erklärt werden, dass eine weitere Raumdimension für die Leerstellenausheilung in kugelförmigen Kristalliten

zur Verfügung steht. Des Weiteren wurde, um den Ausheilvorgang von Leerstellen an Versetzungen modellieren zu können, ein Hohlzylindermodell unter Verwendung der allgemeinen Lösung nach Carslaw und Jaeger hergeleitet. Bei diesem Modell befindet sich eine Versetzung als ideale Leerstellensenke in der Mitte eines Hohlzylinders. Weiters war zu fordern, dass der Gradient der Konzentration C in der Mitte von zwei benachbarten Versetzungen verschwindet. Der Abstand zweier benachbarter Versetzungen ist dabei durch die Versetzungsdichte gegeben. Diese Modellkurven wurden bei einem Kornradius von 100 nm und einer Versetzungsdichte von $5 \times 10^{14} \text{ m/m}^3$ miteinander verglichen. Dabei war zu erkennen, dass das modellierte Ausheilen von Leerstellen an Korngrenzen bei niedrigeren Temperatur einsetzt und zugleich länger dauert als die Diffusion von Leerstellen zu Versetzungen.

Die zweite Ausheilstufe wurde ebenso in vorherigen Arbeiten als jener Bereich bestimmt, in welchem primär Rekristallisation und Kornwachstum stattfinden. Dabei wurde das von Henderson adaptierte JMAK (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov) Modell ausgewertet. Gezeigt wurden in verschiedenen Plots der Einfluss der drei freien Parameter des Modells nach Henderson (Frequenzfaktor K_0 , Aktivierungsenergie Q_0 und Avrami-Exponent n). Durch *least-squares*-Fits wurde das Modell an die Messkurven von Kotzurek angepasst. Bei niedrigen Heizraten konnten die bereits von Oberdorfer bestimmten Modellparameter verifiziert werden. Bei höheren Heizraten musste der Avrami-Exponent, im Vergleich zu den Werten von Oberdorfer, stark verringert werden, um eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Messkurve zu erhalten.

Zur dritten Ausheilstufe konnten in den bisherigen Arbeiten zu diesem Thema nur Vermutungen aufgestellt werden. Plausibel ist jedoch, dass Mikrovoids in diesem Bereich ausheilen und überdies noch ein weiterer Rekristallisationsvorgang, ähnlich dem aus Bereich B, abläuft. Das Schrumpfen von Voids wird in dieser Arbeit durch *bulk*- und *pipe*-Diffusion nach Bowden und Balluffi beschrieben und für den nicht-isothermen Fall angepasst. In den Modellkurven ist klar zu sehen, dass das Schrumpfen von Voids durch *pipe*-Diffusion immer schneller als durch *bulk*-Diffusion abläuft. Festgestellt wurde jedoch, dass die *void shrinkage*-Modelle in diesem Bereich C nur schlecht mit den experimentell aufgenommenen Dilatometermesskurven ($\frac{\Delta l}{l} - T$) von Kotzurek übereinstimmen, da sowohl das Schrumpfen von Voids durch *bulk*- als auch durch *pipe*-Diffusion erst bei höheren Temperaturen einsetzen.

Das Hauptziel dieser Arbeit bestand darin, eine quantitative Modellierung des mehrstufigen Ausheilvorganges zu erstellen und diese mit experimentell aufgenommenen

Dilatometerkurven ($\frac{\Delta l}{l} - T$) von Kotzurek und Steyskal zu vergleichen. Dafür wurden anfangs nur jeweils zwei Modelle aus Bereich A und Bereich B kombiniert. In diesen ersten Modellierungen wurde nach und nach jeweils das Ausheilen von Leerstellen zu Korngrenzen in kugelförmigen sowie zylinderförmigen Kristalliten und die Diffusion zu Versetzungen mit dem Rekristallisationsmodell nach Henderson kombiniert. In den Bereichen A und B zeigten sich sehr gute Übereinstimmungen zwischen Modell und Messkurve. Um auch die dritte Ausheilstufe gut mit dem Gesamtmodell in Einklang bringen zu können, wurde das Gesamtmodell erweitert und die Gesamtkurve ausschließlich mit dem void-shrinkage-Modell durch *pipe*-Diffusion bzw. ausschließlich mit einem zweiten Rekristallisationsvorgang nach Henderson berechnet. In den berechneten Kurven war jedoch zu erkennen, dass Bereich C nur unzureichend mit nur einem dieser beiden Modellen beschrieben werden kann. Aus diesem Grund wurde das Gesamtmodell nochmal verbessert, indem Voidschrumpfen durch *pipe*-Diffusion und das zweite Rekristallisationsmodell für Bereich C zusammen mit dem Ausheilen von Leerstellen an Korngrenzen in zylinderförmigen Kristalliten in Bereich A und dem Rekristallisationsmodell aus Bereich B miteinander kombiniert wurden. Dieses Gesamtmodell zeigte nach Anpassung der einzelnen Modellparameter teilweise ausgezeichnete Übereinstimmung mit den experimentell aufgenommenen Dilatometerkurven.

Literatur

1. B. Oberdorfer. *Atomic Free Volume in Bulk Nanocrystalline Metals studied by Dilatometry and Positron Annihilation*, Dissertation (TU Graz, Institut für Materialphysik, 2012).
2. D. W. Henderson. Thermal analysis of non-isothermal crystallization kinetics in glass forming liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids* **30**, 301 (1979).
3. H. G. Bowden und R. W. Balluffi. Measurements of self-diffusion coefficients in copper from the annealing of voids. *Philosophical Magazine* **19**, 1001 (1969).
4. G. Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde* (Springer, 2007).
5. M. Zehetbauer, J. Kohout, E. Schafner, F. Sachslehner und A. Dubravina. Plastic deformation of nickel under high hydrostatic pressure. *Journal of Alloys and Compounds* **378**, 329 (2004).
6. R. W. Balluffi, S. M. Allen und W. C. Carter. *Kinetics of materials* 645 S. (J. Wiley & Sons, Hoboken, N.J., 2005).
7. J. A. Kotzurek. *Defektuntersuchungen mittels Dilatometrie an feinkörnigem Nickel nach Tieftemperaturverformung*, Masterarbeit (Institut für Materialphysik, Technische Universität Graz, 2013).
8. B. Oberdorfer, E.-M. Steyskal, W. Sprengel, R. Pippan, M. Zehetbauer, W. Puff und R. Würschum. Recrystallization kinetics of ultrafine-grained Ni studied by dilatometry. *Journal of Alloys and Compounds* **509**, S309 (2011).
9. D. L. Olmsted, S. M. Foiles und E. A. Holm. Survey of computed grain boundary properties in face-centered cubic metals: I. Grain boundary energy. *Acta Materialia* **57**, 3694 (2009).
10. P. Ehrhart. in *Ni* (Hrsg. H. Ullmaier) *Landolt-Börnstein* 25 (Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1991).
11. M. Wuttig und H. Birnbaum. Self-Diffusion along Edge Dislocations in Nickel. *Physical Review* **147**, 495 (1966).

12. J. Crank. *The mathematics of diffusion* (Clarendon Press, Oxford, 1975).
13. H.-J. Bartsch. *Taschenbuch mathematischer Formeln* (Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verl., München, 2007).
14. D. N. Seidman und R. W. Balluffi. Sources of thermally generated vacancies in single-crystal and polycrystalline gold. *Physical Review* **139**, A1824 (1965).
15. H. S. Carslaw und J. C. Jaeger. *Conduction of heat in solids* (Clarendon Press ; Oxford University Press, Oxford; New York, 1986).
16. *NIST handbook of mathematical functions* (Hrsg. F. W. J. Olver und National Institute of Standards and Technology (U.S.)) (Cambridge University Press : NIST, Cambridge ; New York, 2010). 951 S.
17. W. A. Johnson und R. Mehl. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *T. Am. I. Min. Met. Eng* **135**, 416 (1939).
18. M. Avrami. Kinetics of Phase Change. I General Theory. *The Journal of Chemical Physics* **7**, 1103 (1939).
19. A. N. Kolmogorov. On the statistical theory of metal crystallisation. *Izv. Acad Nauk SSSR, Ser Fiz.* **3**, 355 (1939).
20. E. Louis und C. Garcia-Cordovilla. On the determination of kinetic parameters through the peak temperature method for differential scanning calorimetry. *Journal of thermal analysis* **29**, 1139 (1984).
21. J. Čermák und Z. Čochnář. Self-diffusion of ⁶³Ni along dislocations. *Materials Science and Engineering: A* **174**, 9 (1994).
22. G. Stechauner und E. Kozeschnik. Self-Diffusion in Grain Boundaries and Dislocation Pipes in Al, Fe, and Ni and Application to AlN Precipitation in Steel. *Journal of Materials Engineering and Performance* **23**, 1576 (2014).
23. S. V. Divinski, G. Reglitz und G. Wilde. Grain boundary self-diffusion in polycrystalline nickel of different purity levels. *Acta Materialia* **58**, 386 (2010).
24. E.-M. Steyskal. *Untersuchung freier Volumen in submikrokristallinem Nickel mit der Methode der Dilatometrie*, Masterarbeit (Institut für Materialphysik, Technische Universität Graz, 2010).
25. *Physical metallurgy* (Hrsg. R. W. Cahn und P. Haasen) 4th Edition (North-Holland, Amsterdam ; New York, 1996).
26. F. Fischer, J. Svoboda, F. Appel und E. Kozeschnik. Modeling of excess vacancy annihilation at different types of sinks. *Acta Materialia* **59**, 3463 (2011).

Danksagung

Zum erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit haben viele Menschen beigetragen und wäre ohne deren Unterstützung nicht möglich gewesen. Mein besonderer Dank geht daher an:

Univ.-Prof. Dipl.-Phys. Dr.rer.nat. Roland Würschum für die Vergabe und der freundlichen und kompetenten Betreuung dieser Arbeit, sowie der Interpretation der Ergebnisse und steten Hilfe.

Assoc.Prof. Dipl.-Phys. Dr.rer.nat. Wolfgang Sprengel für die gute Zusammenarbeit, die häufigen ergebnisreichen Diskussionen und der Unterstützung in allen möglichen Bereichen im Laufe dieser Arbeit.

Dipl.-Ing. Jaromir Anatol Kotzurek für die Bereitstellung seiner Messdaten, der zahlreichen Diskussionen und Tipps, sowie der guten Zusammenarbeit zum Lösen der Problemstellung.

Dipl.-Ing. Dr.techn. Bernd Oberdorfer für das Anbieten von Tipps und Hinweisen zum erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit.

Dipl.-Ing. Martin Luckabauer für die anregenden Diskussionen und Unterstützung.

Dipl.-Ing. Gregor Klinser für die guten Ratschläge und Einführung in die Arbeitsschritte zum Schreiben dieser Arbeit.

Eva Kniewasser für die Hilfe bei der Erstellung diverser, in dieser Arbeit gezeigten, Skizzen.

Allen Freunden und Studienkollegen welche immer mit Rat und Tat zur Seite standen wenn ich Fragen hatte.

Danksagung

Weiters möchte ich mich noch bei allen Mitgliedern des Institutes für Materialphysik für die freundliche Zusammenarbeit, die schöne Zeit und beständigen Hilfe bedanken.

Anhang

1 Vergleich mit den von Oberdorfer bestimmten Henderson-Modellparametern

In diesem Kapitel werden die Parameter des Henderson-Modells (Frequenzfaktor K_0 , Aktivierungsenergie Q_0 und Avrami-Exponent n) anhand von gemessenen Dilatometerkurven von HPT-Ni ($\alpha(t) = \frac{\Delta l}{l_{norm}} - T$) von Kotzurek [7] ermittelt. Mit Hilfe von *least-squares*-Fits wurde das Modell an mehrere Messkurven mit Heizraten von 1.5 K/min, 3 K/min und 6 K/min gefittet. Verglichen wurden diese Fitparameter mit den von Oberdorfer [8] bestimmten Modellparametern.

In Teil (a) der Abbildungen 1, 2 und 3 sind jeweils drei gemessene Dilatometerkurven mit auf eins normierten Amplituden für verschiedene Heizraten h zu sehen. In den Teilen (b) sind deren Ableitungen dargestellt. Die beiden schwarzen Balken markieren den Rekristallisationsbereich in diesen Kurven, welche durch die lokalen Peaks neben den Minima bestimmt sind. Diese Minima bestimmen die Temperatur bei welcher die Umwandlungsrate maximal ist. In den Teilausschnitten (c), (d) und (e) stellen die farbigen strichlierten Kurven die Ausheilstufen B aus den Messkurven von Teil (a) dar. Die strichlierten schwarzen Kurven entsprechen dem berechneten Henderson-Modell nach Glg. (5.9) und (5.11) mit den Modellparametern nach Oberdorfer (Frequenzfaktor $K_0 = 1.92 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, Aktivierungsenergie $Q_0 = 1.2 \text{ eV}$, Avrami-Exponent $n = 2.17$). Die dickeren durchgezogenen farbigen Kurven in den Teilen (c), (d) und (e) in den Abbildungen sind *least-squares*-Fits des Henderson-Modells, um die Modellparameter besser an die Messkurven anpassen zu können. Die Ergebnisse der *least-squares*-Fits sind in Tabelle 1 zu finden.

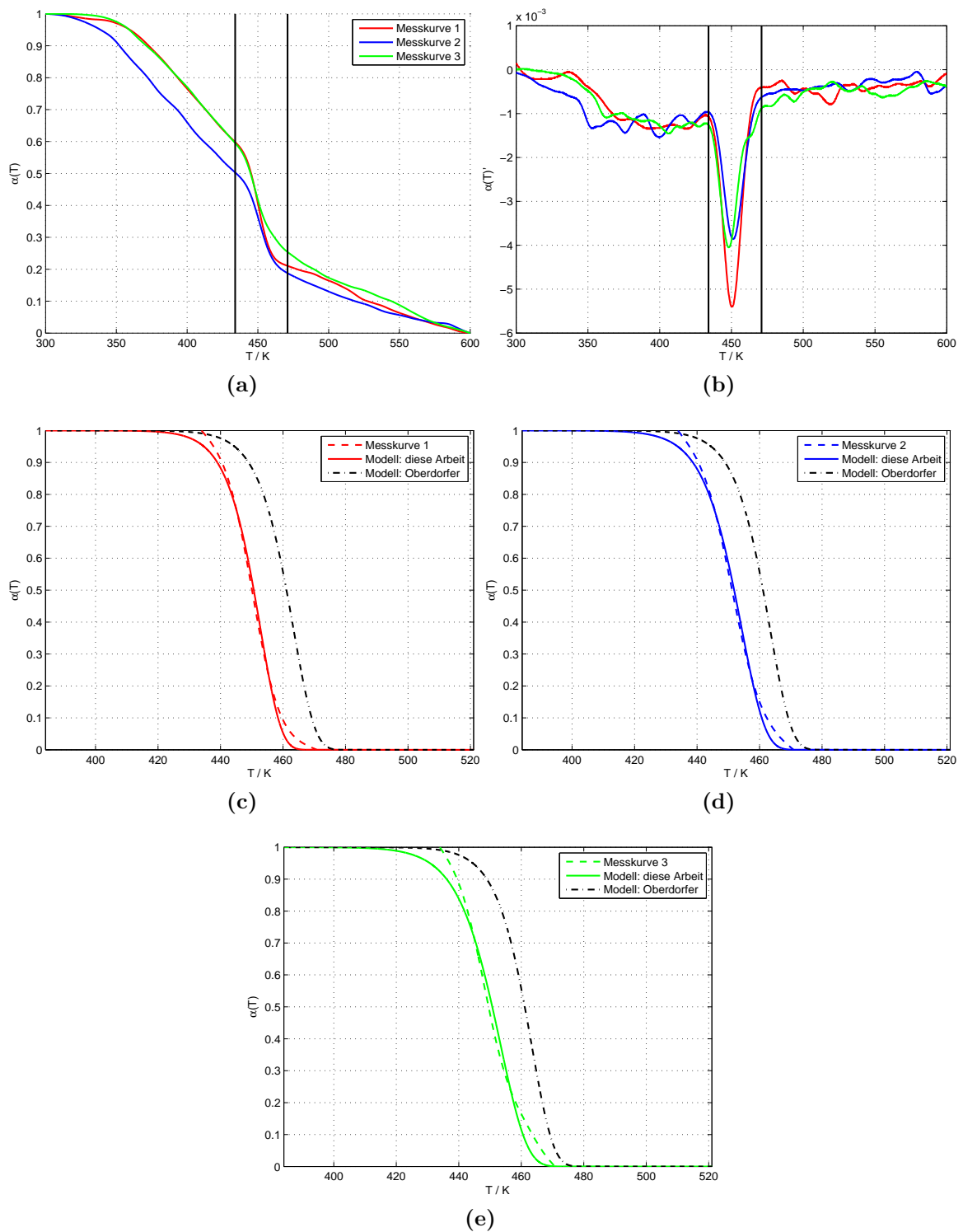


Abbildung 1: Teil (a): normierte Messkurven von HPT-Ni ($\alpha(t) = \frac{\Delta l}{l_{norm}} - T$) von Kotzerek bei einer Heizrate h von 1.5 K/min . Teil (b): Die Ableitungen der Messkurven - die schwarzen Balken begrenzen den Rekristallisationsbereich. Teil (c)-(d): Strichlierte farbige Kurven: normierte Teilausschnitte des Rekristallisationsbereichs. Strichlierte schwarze Kurve: Henderson-Modell mit Parametern nach Oberdorfer. Dickere farbige Kurve: *least-squares*-Fit zur Anpassung des Henderson-Modells an die Messkurven.

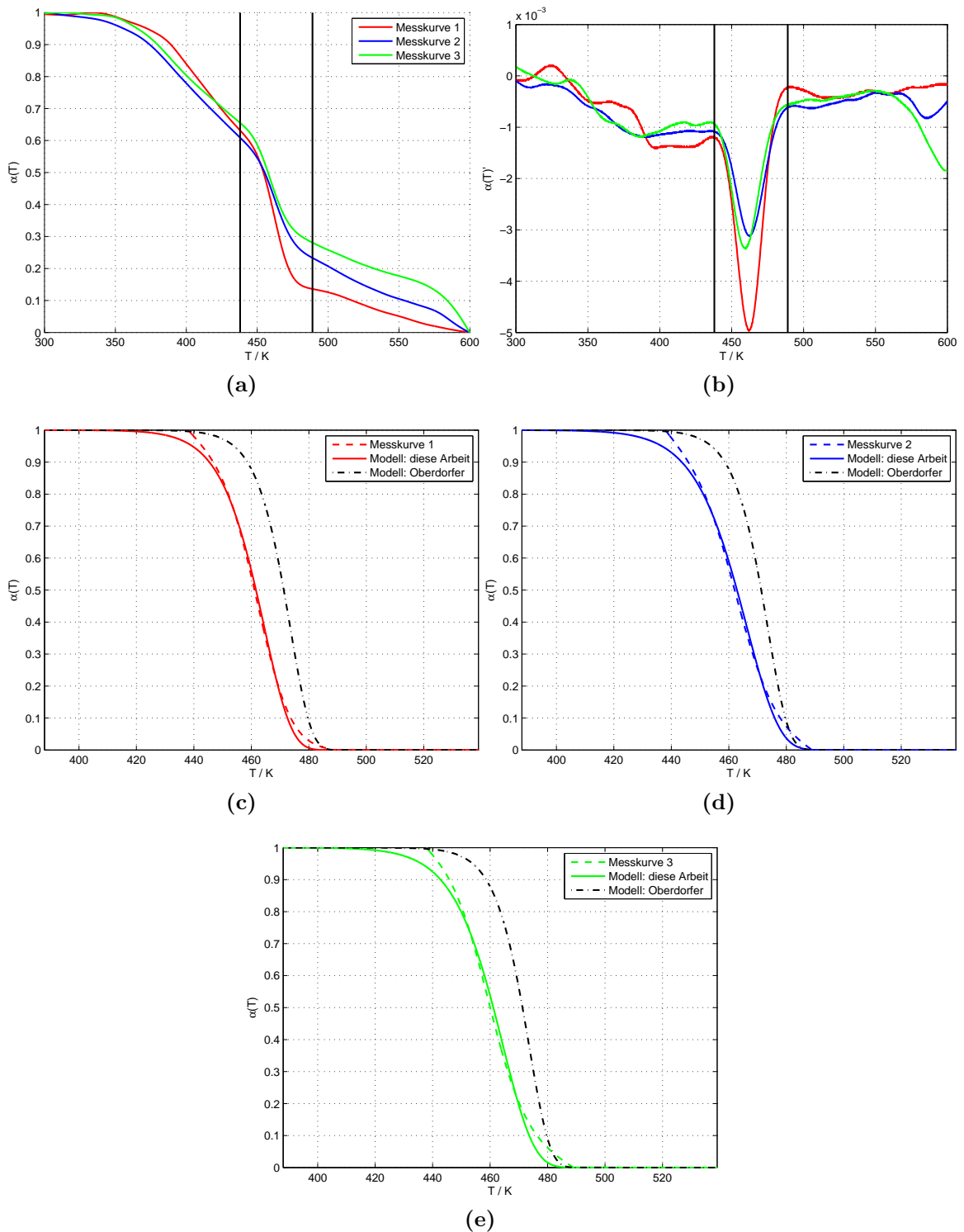


Abbildung 2: Messkurven, Modelle und *least-squares*-Fits wie in Abbildung 1 bei einer Heizrate h von $3.0 \text{ K}/\text{min}$.

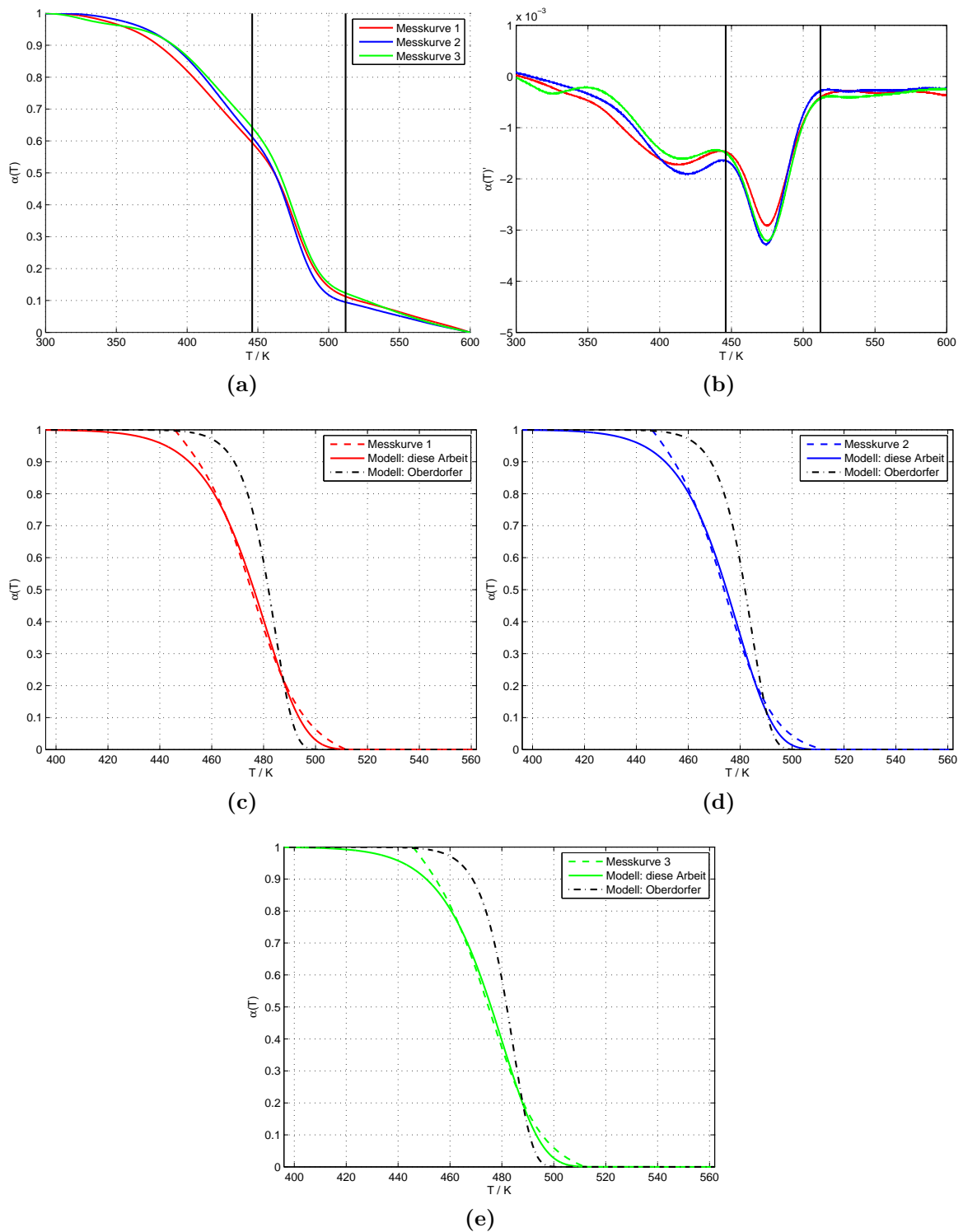


Abbildung 3: Messkurven, Modelle und *least-squares*-Fits wie in Abbildung 1 und 2 bei einer Heizrate h von 6.0 K/min .

Heizrata h [K/min]	Frequenzfaktor K_0 [s ⁻¹]	Aktivierungsenergie Q_0 [eV]	Avrami-Exponent n
1.5	1.92×10^{10}	1.17	2.2
1.5	1.92×10^{10}	1.18	1.9
1.5	1.92×10^{10}	1.18	1.8
3.0	1.92×10^{10}	1.18	1.6
3.0	1.92×10^{10}	1.18	1.4
3.0	1.92×10^{10}	1.18	1.4
6.0	1.92×10^{10}	1.2	1.1
6.0	1.92×10^{10}	1.2	1.2
6.0	1.92×10^{10}	1.2	1.1

Tabelle 1: Ergebnisse der *least-squares*-Fits des Henderson-Modells anhand von Kotzurek aufgenommenen Messkurven von HPT-Ni ($\alpha(t) = \frac{\Delta l}{l_{norm}} - T$) bei Heizraten h von 1.5 K/min, 3.0 K/min und 6.0 K/min.

Fitergebnisse

Wie zu erkennen ist, beschreibt die vorliegende Anpassung die Messdaten sehr gut. Der Frequenzfaktor K_0 und die Aktivierungsenergie Q_0 bleiben in allen Anpassungen aber nahezu konstant und passen gut mit den von Oberdorfer bestimmten Werten überein. Große Abweichungen zeigten sich jedoch bei der Optimierung des Avrami-Exponenten n , welcher mit steigender Heizrate h immer kleiner wird. Oberdorfer hat das Henderson-Modell aber nicht, wie in dieser Arbeit, an die einzelnen Messkurven gefittet, sondern eine *least-squares* ähnliche Methode angewandt, um die Modellparameter über mehrere Messkurven gleichzeitig anpassen zu können. Aufgrund der verschiedenen Heizraten, bei welchen die Messkurven aufgenommen wurden, lassen sich mit diesem Verfahren aber schwerer geeignete Modellparameter für die aufgenommen Messkurven finden. So ist in Tabelle 1 deutlich zu erkennen, dass die Werte des Avrami-Exponenten bei verschiedenen Heizraten sehr verschieden sind und ein gemittelter konstanter Avrami-Exponent eine schlechtere Anpassung an die Messkurven bewirken würde.

Im Zuge dieser Arbeit ist es jedoch nicht gelungen einheitliche Modellparameter zu erhalten, welche das Henderson-Modell für den Rekristallisationsbereich bei verschiedenen Heizraten an die Messkurven anpassen kann.

2 Leerstellenausheilung an unterschiedlichen Senken nach Fischer et al.

Fischer et al. [26] behandeln das Ausheilen von eingeschreckten thermischen Leerstellen, da die Gleichgewichtskonzentration von Leerstellen mit zunehmender Temperatur höher wird, kann schnelles Abkühlen zu einem Zustand von Leerstellenübersättigung führen. Überschussleerstellen können dann allmählich an verschiedenen Senken ausheilen. Diese Senken können Stufen in Versetzungslinien *jogs*, Korngrenzen oder freie Oberflächen sein. Eine Leerstellenübersättigung kann weiters zur Bildung und Wachstum von *frank-loops* führen, welche dann als zusätzliche Senken dienen können. Fischer et al. behandeln dabei in ihrer Arbeit das Ausheilen von Leerstellen an homogen verteilten *jogs*, das Ausheilen an homogen verteilten *frank-loops* und das Ausheilen an Korngrenzen. Fischer et al. stellen in ihrer Arbeit Differentialgleichungen auf, mit denen sie den Anteil y_0 der Leerstellen am Gesamtvolumen während des Ausheilvorganges berechnen können.

2.1 Ausheilen an *jogs*

Den ersten Effekt, dem Ausheilen von Leerstellen an *jogs* beschreiben Fischer et al. durch die Zeitableitung

$$\dot{y}_0^{DJ} = -\frac{2\pi a H y_0 D_{eq}}{y_{0,eq} f} \left(\ln \frac{y_0}{y_{0,eq}} - \frac{\Omega}{R_g T} \sigma_H \right) \quad (1)$$

des Leerstellenanteils y_0 . Hier beschreibt

$$H = \frac{\rho}{n_p a} \quad (2)$$

die *jog*-Dichte. Die Variable a steht für die Gitterkonstante des Materials (in diesem Fall Aluminium) und der geometrische Korrelationsfaktor f ist für fcc 0.7815. Weiters ist R_g die Gaskonstante, σ_H der hydrostatische Druck und Ω das molare Volumen. Die Versetzungsdichte ρ und die *jog-spacing-number* n_p bestimmen die *jog*-Dichte nach

Glg. (2).

2.2 Ausheilen an *frank-loops*

Das Ausheilen an *frank-loops* wird durch Fischer et al. wieder beschrieben durch die Zeitableitung

$$\dot{y}_0^{FL} = -\frac{4\pi^2 N r y_0 D_{eq}}{y_{0,eq} f n_p} \left[\ln \frac{y_0}{y_{0,eq}} - \frac{N_A a^3}{R_g T} \left(\sigma_H + \frac{\gamma_L}{ar} \right) \right]. \quad (3)$$

des Leerstellenanteils y_0 . Hierbei steht N für die *frank-loop*-Dichte, γ_L für die Versetzungslinienspannung und r für den *frank-loop*-Radius. Das molare Volumen

$$\Omega = N_A a^3 \quad (4)$$

lässt sich über die Avogadro Konstante N_A und die bereits erwähnte Gitterkonstante a bestimmen. Zusammen mit Glg. (5) bildet

$$\dot{r} = -\frac{\dot{y}_0^{FL}}{2\pi N a r} \quad (5)$$

ein System von zwei Differentialgleichungen. In den späteren Berechnungen wird der *frank-loop*-Radius r jedoch zur Vereinfachung konstant gehalten. Alle anderen Konstanten entsprechen jenen aus Kapitel 2.1.

2.3 Ausheilen an Korngrenzen

Der dritte und letzte behandelte Effekt wird von Fischer et al. durch

$$\dot{y}_0^{GB} = -\frac{15 y_0 D_{eq}}{y_{0,eq} f R^2} \left[\ln \frac{y_0}{y_{0,eq}} - \frac{\Omega}{R_g T} \left(\sigma_H - \frac{\gamma_B}{R} \right) \right] \quad (6)$$

beschrieben. Hier wird das Kristallit näherungsweise als Kugel mit dem Radius R und der spezifischen Korngrenzenenergie γ_B modelliert. Alle anderen Konstanten entsprechen wieder jenen aus Kapitel 2.1.

2.4 Auswertung der Modelle

Um den Anteil der Leerstellen y_0 am Volumen durch die von Fischer et al. bestimmten Gleichungen (1), (3) und (6) für den nicht-isothermen Fall auswerten zu können, müssen diese ähnlich den vorherigen Kapiteln angepasst werden. So ergibt sich für die Temperatur während linearen Aufheizens mit der Heizrate h :

$$T(t) = T_0 + h \times t . \quad (7)$$

Weiters ergibt sich somit für den Diffusionsfaktor mit der Aktivierungsenergie Q und dem Diffusionsvorfaktor D_0 :

$$D_{eq} = D_0 \exp \left[- \frac{Q}{R_g T(t)} \right]. \quad (8)$$

Der Leerstellengleichgewichtsanteil $y_{0,eq}$ ist bestimmt durch:

$$y_{0,eq} = \exp \left(- \frac{H_0}{R_g (T_0 + h \times t)} \right). \quad (9)$$

Hier steht H_0 für die Leerstellenbildungsenergie und T_0 für die Starttemperatur.

Um entsprechende Modelle wie in der vorliegenden Arbeit berechnen zu können, müssten die Differentialgleichungen (1), (3) und (6) von Fischer et al. mit den hier durchgeführten Anpassungen (7 bis 9) gelöst werden. Die Berechnung dieser Modelle ist nicht Gegenstand dieser Arbeit.