

Institut für Materialphysik

**Diffusion und Segregation von Silber in
einzelnen hoch-symmetrischen Korngrenzen
und Tripellinien in Kupfer**

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

vorgelegt von
Henning Edelhoff
aus Hagen

- 2019 -

Dekan:

Prof. Dr. Gerhard Wilde

Erster Gutachter:

Prof. Dr. Gerhard Wilde

Zweiter Gutachter:

PD Dr. Sergiy Divinski

Tag der mündlichen Prüfung:

Tag der Promotion:

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Klassifizierung und Strukturmodelle von Korngrenzen	5
2.1.1	Charakterisierung von Korngrenzen	5
2.1.2	Modelle zur Beschreibung von Korngrenzen	6
2.1.3	Spezielle und allgemeine Korngrenzen	12
2.2	Theoretische Beschreibung der Korngrenzendiffusion	14
2.2.1	Diffusion in einer isolierten Korngrenze	14
2.2.2	Korngrenzendiffusion in Polykristallen	22
3	Vorbereitung und Durchführung	29
3.1	Untersuchungsmethoden	29
3.1.1	Diffusionsuntersuchungen mit der Radiotracermethode	29
3.1.2	Transmissionselektronenmikroskopie	33
3.1.3	Elektron backscatter diffraction	35
3.2	Untersuchungsmaterial	38
3.2.1	Kupfer Zweikristalle mit $\Sigma 5$ (310) Kippkorngrenze	38
3.2.2	Kupfer Zweikristalle mit $\Sigma 17$ (410) Kippkorngrenze	38
3.2.3	Kupfer mit $\Sigma 3$ Zwillingskorngrenzen	39
3.2.4	Kupfer Trikristalle	39
4	Kristallzucht	41
4.1	Herstellungsverfahren	41
4.2	Apparatur	42
4.3	Herstellung der Kristallkeime	43
4.3.1	Ausgangsmaterial	44
4.3.2	Einkristall-Zucht	44
4.3.3	Optische Kristallorientierung	45

4.3.4	Herstellung der Kristallkeime	46
4.4	Herstellung der Zweikristalle	47
5	Untersuchungen zum Diffusionsverhalten von $\Sigma 5$ Korngrenzen in Kupfer	49
5.1	Stand der Forschung - Messungen der Bikristall Diffusion	49
5.1.1	Untersuchungen zur Korngrenzendiffusion in Bikristallen	49
5.1.2	Messung der Korngrenzendiffusion in nahe $\Sigma 5$ Korngrenzen	50
5.2	Diskussion der C-Typ Diffusion in einer isolierten Korngrenze	52
5.3	Einteilung der Diffusionsexperimente in die kinetischen Stadien	55
5.4	Diskussion des Diffusionsverhaltens in Abhängigkeit der Temperatur	58
5.4.1	Simulationen des Strukturverhaltens und der Diffusion einer isolierten $\Sigma 5(310)$ Korngrenze	64
6	Untersuchung der Korngrenzendiffusion einer nahe $\Sigma 17 (410)$ Korngrenze	71
6.1	Charakterisierung und Experimentauslegung	71
6.1.1	Charakterisierung mit Electron backscatter diffraction	72
6.1.2	Charakterisierung mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie	73
6.1.3	Diffusionsuntersuchungen	74
6.2	Ergebnisse der Diffusionsuntersuchungen	75
6.3	Auswertung und Diskussion der Untersuchungen	77
6.3.1	Diskussion der Konzentration-Weg-Profile	77
6.3.2	Diskussion des Arrheniusverhaltens der Korngrenzendiffusion	79
6.4	Modell 1 - Sprung der Diffusivität	81
6.5	Modell 2 - Einfluss der kinetischen Stadien	83
6.5.1	Direkte Bestimmung der Korngrenzendiffusion	83
6.5.2	Auswertung und Diskussion der Untersuchungen	85
6.6	Modell 3 - Strukturübergang	92
7	Diskussion der Diffusion in isolierten Korngrenzen	97
7.1	Diskussion der Direkt bestimmten Diffusionswerte	98
7.2	Diskussion der Dreierprodukte	101
7.3	Diskussion der Segregation	103
7.4	Beurteilung der Modelle zur Beschreibung der Diffusion in nahe $\Sigma 17$ Korngrenzen	106
8	Untersuchung der Diffusion in kohärenten Zwillingsgrenzen	107

8.1	Durchführung	107
8.2	Ergebnisse	108
8.3	Diskussion der Diffusion in kohärenten Zwillingsgrenzen	108
9	Untersuchung der Ag Diffusion in einer einzelnen Tripellinie in Cu	111
9.1	Diffusion entlang von Tripellinien	111
9.2	Experimentauslegung	113
9.3	Ergebnisse der Diffusionsuntersuchungen in Tripellinien	114
9.4	Auswertung und Diskussion der Tripelliniendiffusion	115
9.4.1	Vergleich der Diffusion in Bi-, Tri- und Polykristallen	118
9.4.2	Untersuchung des Einflusses der Tripelliniendiffusion auf den oberen Teil des Diffusionsprofils	120
10	Zusammenfassung	125
	Literatur	129
	Abbildungsverzeichnis	141
	Tabellenverzeichnis	147

10 Zusammenfassung

Diffusionsuntersuchungen mit der Radiotracermethode sind ein sehr empfindliches Verfahren, um Änderungen der Korngreneigenschaften, seien diese struktureller oder chemischer Natur, zu messen. Der Großteil der früheren Experimente beschränkte sich auf die Korngrendiffusion in Polykristallen, bei denen über alle Korngrenzen und deren Eigenschaften gemittelt wurde [KGK89]. Um das grundlegende Verständnis von Korngrenzen systematisch zu erweitern, ist es erforderlich, einzelne gut charakterisierte Korngrenzen zu untersuchen. Um zusätzlich Aussagen zur chemischen Zusammensetzung der Korngrenzen treffen zu können, müssen die Experimente in HARRISONs Stadium B- und C-Kinetik durchgeführt werden, was aufgrund der sehr niedrigen Tracermengen in der Stadium C-Kinetik für einzelne Korngrenzen als unmöglich angesehen wurde und daher keine experimentellen Daten in der Literatur vorhanden sind. Mit dem Ziel diese Lücke zu schließen, wurden in der vorliegenden Arbeit Zweikristalle mit einer nahe speziellen $\Sigma 5$ (310) Korngrenze und einer nahe speziellen $\Sigma 17$ (410) Korngrenze mit der Radiotracermethode untersucht. Dabei wurden Versuchsparameter gewählt, die für den Fall der Diffusion von Ag in polykristallinem Cu in den Bereich der Stadium B- und C-Kinetik fallen.

Die Korngrendiffusion von Ag in der nahe $\Sigma 5$ (310) Korngrenze wurde mit Hilfe von zwei unterschiedlichen Probengeometrien parallel und senkrecht zur Kippachse mit der Radiotracermethode untersucht. Im Zuge der Experimente konnte die Bestimmung der Korngrendiffusion einer isolierten Korngrenze mit der Radiotracermethode zum ersten Mal auf die Stadium C-Kinetik ausgeweitet werden. Dies wurde durch eine Diffusionsmessung im einkristallinen Bereich des Zweikristalls nachgewiesen. Diese Messung hat gezeigt, dass die Diffusion entlang anderer Pfade, wie Versetzungen oder Kleinwinkelkorngrenzclustern, keinen messbaren Einfluss auf die Eindringprofile nimmt und damit die ermittelten Diffusionskoeffizienten allein auf die direkte Diffusion entlang der Korngrenze zurückgeführt werden können.

Durch die Messung der Diffusion parallel und senkrecht zur Kippachse wurde die Anisotropie der $\Sigma 5$ (310) Korngrenze in der Stadium B- und C-Kinetik untersucht. Es wurde

gezeigt, dass die Anisotropie bis zu einer Temperatur von etwa 820 K kontinuierlich abnimmt und bei höheren Temperaturen nicht messbar in Erscheinung tritt.

Oberhalb der Temperatur $T_C \approx 820$ K wurde eine Abweichung von dem linearen Temperaturverhalten der Ag Diffusion in der nahe $\Sigma 5$ (310) Korngrenze in Cu beobachtet. Die Änderung der Aktivierungsenergie der Diffusion in Verbindung mit dem Verschwinden der Anisotropie deutet auf einen Strukturübergang der nahe $\Sigma 5$ (310) Korngrenze bei T_C hin. Durch diese Arbeit motivierte Simulationen [Fro13b; Fro13a] bestätigen und präzisieren einen Phasenübergang der $\Sigma 5$ (310) Korngrenze.

Bei der Untersuchung eines Strukturübergangs der nahe $\Sigma 17$ (410) Korngrenze in der Stadium B-Kinetik zeigte sich bei der Diskussion der Ergebnisse, dass in diesem Fall für qualitative Aussagen die Segregation bekannt sein muss. Mit weiterführenden Experimenten in der Stadium C-Kinetik und Ermittlung der Segregation konnten die Diskussion der Ergebnisse abgeschlossen werden. Es wurde gezeigt, dass das Temperaturverhalten der Diffusion der nahe $\Sigma 17$ (410) Korngrenze zwei lineare Arrheniusabhängigkeiten mit einem diskreten Übergang bei $T_C \approx 840$ K aufweist. Dies deutet auf einen Phasenübergang der Korngrenzenstruktur, welcher prinzipiell in Simulationen der $\Sigma 17$ (410) Korngrenze beobachtet wurde [Zhu18].

Die in der Stadium C-Kinetik direkt bestimmten Diffusionskoeffizienten der nahe $\Sigma 5$ (310) als auch der nahe $\Sigma 17$ (410) Korngrenze liegen unterhalb derer, die für allgemeine Korngrenzen ermittelt wurden. Dabei liegen die Diffusionskoeffizienten der $\Sigma 17$ Korngrenze noch unter denen der $\Sigma 5$ Korngrenze. Aus der Kombination von Messungen der Stadium B- und C-Kinetik konnte in dieser Arbeit erstmalig der Segregationsfaktor von isolierten Korngrenzen mittels Radiotracerdiffusion ermittelt werden. Es wurde festgestellt, dass die Segregation der nahe $\Sigma 5$ (310) Korngrenze als auch der nahe $\Sigma 17$ (410) Korngrenze größer als die von allgemeinen Korngrenzen ist.

Für qualitative Aussagen zur Misorientierungsabhängigkeit der mittels Radiotracermethode bestimmten Diffusionskoeffizienten und Segregationsfaktoren sind Experimente mit weiteren Misorientierungsbeziehungen erforderlich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass sich die Ergebnisse in die Daten aus vergleichbaren Simulationen und Experimenten aus der Literatur einordnen lassen [BB83; Som89; LH95].

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit bestand darin, zu beantworten, in wieweit mit Radiotraceruntersuchungen in Systemen mit anzunehmenden sehr geringen Diffusionsströmen, wie einzelnen Zwillingsgrenzen und Tripellinien, Aussagen zu deren Diffusionsverhalten getroffen werden können. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die direkte Messung der Diffusion entlang dieser Kurzschlusspfade unterhalb der zurzeit realisierbaren Nach-

weisgrenzen liegt. Während für die Zwillingsgrenzen eine Abschätzung der maximalen Diffusionsgeschwindigkeit angegeben werden konnte, konnten für die Trikristalldiffusion Diffusionskoeffizienten bestimmt werden, die der Größenordnung nach der Tripellinien-diffusion zugeordnet werden können. Diese wurden in einem Bereich der Konzentration-Weg-Profilen bestimmt, der basierend auf den aktuellen Modellvorstellungen keine Tripellinien-diffusion erwarten lässt. Zu deren Bestätigung sind weitere Untersuchungen erforderlich.

Durch diese Arbeit konnten folgende neue Erkenntnisse gewonnen werden:

1. Die Ergebnisse der Korngrenzendiffusionsuntersuchungen der nahe $\Sigma 5$ (310) Korngrenze geben wichtige Hinweise auf einen Strukturübergang der Korngrenze, welche entscheidend zu einer Anpassung [HVS17] des Struktureinheitenmodells [BC68; SV83a; SV83b; SV83c] beigetragen haben.
2. Die Diffusionsuntersuchungen der $\Sigma 17$ (410) Korngrenze deuten auf einen Strukturübergang bei $T_C \approx 840$ K und darauf, dass dieser keinen Sonderfall der $\Sigma 5$ Korngrenze darstellt.
3. Zum ersten mal konnte die Messungen der Korngrenzendiffusion von Ag in einzelnen nahe speziellen Korngrenzen in Cu in der Stadium C-Kinetik nachweislich durchgeführt werden.
4. In den Diffusionsuntersuchungen von Trikristallen wurden Diffusionskoeffizienten bestimmt, die in der Größenordnung der Tripellinien-diffusion liegen. Die Bestätigung erfordert jedoch weiterführende Untersuchungen eventuell in Verbindung mit einer Anpassung an die bestehenden Modelle.
5. Die Untersuchung der Korngrenzendiffusion von Ag entlang von $\Sigma 3$ kohärenten Zwillingsgrenzen in Cu hat gezeigt, dass die Korngrenzendiffusion unterhalb der Nachweisgrenze liegt. Einer Einschätzung nach ist die Korngrenzendiffusion bei 1023 K nicht schneller als $P = 3,6 \times 10^{-19} \text{ m}^3/\text{s}$.