

Institut für Materialphysik



DISSERTATION

**Einfluss der starken plastischen Deformation auf
die Korngrenzendiffusion von substitutionell und
interstitiell diffundierenden Elementen**

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

Vorgelegt von Jochen Michael Fiebig

aus Coesfeld

im August 2013

Dekan : Prof.-Dr. Markus Donath
1. Gutachter : Prof.-Dr. Gerhard Wilde
2. Gutachter : Prof.-Dr. Nicolas Stolwijk
Tag der mündlichen Prüfung: 21.10.2013
Tag der Promotion : 21.10.2013

INHALTSVERZEICHNIS

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung-Stand der Dinge	1
2 Theorie	5
2.1 Plastische Deformation	5
2.2 Grenzflächen in polykristallinen Materialien - stationäre Korn- grenzen und Tripellinien	9
2.2.1 Kleinwinkelkorngrenzen	9
2.2.2 Großwinkelkorngrenzen	12
2.2.3 Wechselwirkung von Versetzungen und Korngrenzen . .	16
2.2.4 Borisov-Formalismus - Zusammenhang zwischen Korn- grenzendiffusion und Korngrenzenenergie	20
2.3 Nichtgleichgewichtskorngrenzen	21
2.3.1 Modell von Nazarov - Entstehung von Nichtgleichge- wichtskorngrenzen	21
2.4 Relaxation von Nichtgleichgewichtskorngrenzen	24
2.4.1 Modell von Lojkowski	24
2.4.2 Modell von Varin und Kurzdlowski	25
2.4.3 Modell von Sangal und Tangri	26
2.4.4 Modell von Nazarov	28
2.4.5 Vergleich der Modelle	29
2.4.6 Vergleich der Modelle mit den experimentellen Beob- achtungen	31
2.5 Auswirkungen von extrinsischen Versetzungen auf die Korn- grenzendiffusion	32
2.6 Korngrenzen als Senken für Leerstellen	33
2.6.1 Erzeugung von Gitterdefekten-Leerstellen-homogene De- formation	33
2.6.2 Modell von Perevezentsev	34

INHALTSVERZEICHNIS

2.7	Tripellinien	35
3	Diffusion im Kornvolumen	37
3.1	Diffusionsmechanismen in geordneten Legierungen	37
4	Diffusion entlang von Kurzschlussdiffusionspfaden	40
4.1	Korngrenzendiffusion	40
4.1.1	Die Lösung von Whipple	43
4.1.2	Die Lösung von Suzuoka	44
4.1.3	Anwendung der Lösungen für die Schichtteilungsmethode	45
4.2	Die Diffusionsstadien nach Harrison - Diffusion in Polykristallen	46
4.2.1	Harrison's A-Regime	47
4.2.2	Harrison's B-Regime	49
4.2.3	Harrison's C-Regime	51
4.3	Tripelliniendiffusion	52
5	Experimentelle Methoden	57
5.1	Methoden zur starken plastischen Deformation	57
5.1.1	Equal channel angular pressing (ECAP)	57
5.1.2	Equal channel angular pressing conform (ECAP-C)	61
5.2	Analyse der Mikrostruktur	62
5.2.1	Transmissionselektronenmikroskopie	62
5.2.2	Electron backscatter diffraction (EBSD)	67
5.3	Härtemessungen	69
5.4	Röntgendiffraktometrie	70
5.5	Differential Scanning Calorimeter (DSC)	73
5.6	Radiotracer-Methode	75
5.6.1	Probenpolitur	76
5.6.2	Schichtteilungsmethoden	77

INHALTSVERZEICHNIS

6 Volumendiffusion von ^{63}Ni und ^{44}Ti in grobkristallinem NiTi	83
6.1 Volumendiffusion von ^{63}Ni in grobkristallinem NiTi	83
6.2 Diffusionsergebnisse zur Volumendiffusion von ^{44}Ti	86
6.3 Diskussion der Volumendiffusion	89
7 Ergebnisse zu ECAP-verformten NiTi	101
7.1 Mikrostruktur	101
7.2 Konrgrenzendiffusion von ^{63}Ni und ^{44}Ti in NiTi nach starker plastischer Deformation	103
7.3 Diskussion	109
7.3.1 Vergleich der Korngrenzendiffusionkoeffizienten von ^{44}Ti und ^{63}Ni	109
7.3.2 Einfluss der thermischen Vorbehandlung auf die Diffu- sionseigenschaften	110
8 Einfluss der starken plastischen Verformung auf die Selbst- diffusion in Silber	113
8.1 Untersuchung der Mikrostruktur des Ausgangsmaterials mittels EBSD	113
8.2 Differentielle Rasterkalorimetrie (engl. DSC = differential scan- ning calorimetry)	114
8.3 Darstellung der Diffusionsergebnisse in Silber	130
8.3.1 Grobkristallines Material	130
8.3.2 Feinkristallines Material	134
8.4 Diskussion	136
8.4.1 Thermische Stabilität der Mikrostruktur - Einfluss der Diffusionsglühungen	136
8.4.2 Einfluss der stärkeren Deformation auf das Diffusions- verhalten	142

INHALTSVERZEICHNIS

8.4.3	Einfluss von Versetzungen auf die Ausdiffusion ins Volumen	146
8.5	Ursache der gemessenen erhöhten Diffusivitäten - Mögliche schnelle und ultraschnelle Diffusionspfade	154
8.5.1	Perkolierte Porosität als ultraschneller Diffusionspfad .	155
8.5.2	Spezielle Korngrenzen als Ursache für die schnellen Diffusionspfade	161
8.6	Tripellinien als Ursache für die schnelle Diffusion	164
8.7	Nichtgleichgewichtskorngrenzen als Ursache für die schnelle Diffusion	167
8.7.1	Korngrenzenenergie - Anwendung des Borisov Formalismus	167
8.8	Korngrenzenversetzungen-Anwendung des Modells von Nazarov	170
8.8.1	Quantifizierung des freien Volumens - Anwendung der Modelle von Nazarov und Perevezentsev	172
8.8.2	Relaxation der schnellen Diffusionspfade	176
9	Darstellung der Messergebnisse in α-Ti	187
9.1	Charakterisierung der Mikrostruktur der Ausgangsmaterialien .	187
9.2	Röntgendiffraktometrie	189
9.3	Temperaturabhängigkeit der Härte	191
9.4	Darstellung der Diffusionsexperimente in α -Ti	195
9.4.1	Darstellung der Ergebnisse zur Korngrenzendiffusion von substitutionell gelösten Elementen in α -Ti	196
9.4.2	Darstellung der Ergebnisse zur Korngrenzendiffusion von Co in α -Ti	205
9.5	Diskussion	208
9.5.1	Perkolierte Porosität als Ursache der schnellen Diffusion	208
9.6	Tripellinien als Ursache für die erhöhte Diffusion	212

INHALTSVERZEICHNIS

9.7 Nichtgleichgewichtskorngrenzen als Ursache für die schnelle Diffusion	216
9.7.1 Korngrenzenenergie - Anwendung des Borisov Formalismus	216
9.7.2 Korngrenzenversetzungen - Anwendung des Modells von Nazarov	219
9.7.3 Quantifizierung des freien Volumens - Anwendung der Modelle von Nazarov und Perevezentsev	220
9.7.4 Relaxation der schnellen Diffusionspfade	221
9.7.5 Segregation von Co in den Korngrenzen von α -Ti	224
9.8 Interstitielle Diffusion	227
10 Generelle Aspekte zur Diffusion in stark verformten Materialien	231
10.1 Einfluss der Korngrenzenversetzungen und Spannungsfeldern auf den Korngrenzendiffusionskoeffizienten	231
10.2 Diffusionsmechanismen in Korngrenzen	233
10.3 Änderung der Aktivierungsenthalpie - Änderung des Diffusionsmechanismus?	236
10.4 Ansatz zur Beschreibung der erhöhten Diffusion in stark verformten Materialien	241
10.5 Entstehung eines perkolierenden Netzwerkes von Nichtgleichgewichtskorngrenzen	242
11 Zusammenfassung und Ausblick	245
12 Anhang	248

11 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss von starker plastischer Verformung auf die Reinmetalle Titan und Silber und die Formgedächtnislegierung NiTi untersucht. Folgende Erkenntnisse konnten dabei gewonnen werden:

- Sowohl in den Reinmetallen Ag und α -Ti als auch in einer NiTi-Legierung konnte die Existenz von Diffusionspfaden nachgewiesen werden, deren Diffusionkoeffizient den von relaxierten Großwinkelkorngrenzen um mehrere Größenordnungen übersteigt. Dieses Verhalten wurde sowohl für die Korngrenzensediffusion als auch für substitutionell diffundierende Elementen (110m Ag in α -Ti) gefunden. Dagegen verringert sich jedoch die Diffusion von interstitiell diffundierendem 57 Co in α -Ti.
- Aus den experimentellen Daten konnte anhand von Modellen die Korgrenzenenergie (Borisov-Fromalismus) von relaxierten Großwinkelkorgrenzen und den Nichtgleichgewichtskorngrenzen ermittelt werden. Weitergehende Berechnungen lieferten Abschätzungen für das freie Volumen innerhalb der schnellen Diffusionswege (Modellen von Nazarov [NRV96] und Perevezentsez [Per02]). Dabei hat sich herausgestellt, dass ein auf Versetzungen basierendes Modell die physikalisch vernünftigeren Werte für das freie Volumen innerhalb der gefundenen schnellen Diffusionswege liefert.
- Das Relaxationsverhalten der Korngrenzen wurden mit den in der Literatur vorhandenen Modelle verglichen. Tendenziell erwiesen sich die Modelle von Nazarov [Naz00] und Lojkowski, bei denen die Korngrenzendiffusion der kontrollierende Prozess ist, als geeigneter für die Beschreibung der experimentell gemessenen Daten als Modelle bei denen die Relaxation durch die Volumendiffusion getrieben wird.

-
- Die erhöhte Diffusion wird durch das während der Deformation in die Korngrenzen eingegebene Exzessvolumen (z. B. durch Absorption von Versetzungen) erklärt. Die Korngrenzenversetzungen könnten möglicherweise Bereiche innerhalb der Korngrenze sein, die einen höheren Diffusionskoeffizienten besitzen als der Rest der Korngrenze. Innerhalb dieses Defektes könnte möglicherweise ein anderer Diffusionsmechanismus die Diffusion substitutionell diffundierender Elemente beschleunigen, während das Exzessvolumen bei interstitiell diffundierenden Elementen zu einer Verringerung der Diffusivität führt, die durch den Trapping-Effekt erklärt werden kann.
 - Normiert man das Verhältnis der Korngrenzenselfdiffusionskoeffizienten in ECAP-verformten und grobkristallinem α -Ti und Ni [DRR⁺¹¹] mit der reduzierten Stapelfehlerenergie, lassen sich die Daten durch eine Gerade beschreiben. Dies deutet möglicherweise einen vergleichbaren Zustand der Korngrenzenstruktur an.
 - Sowohl in stark plastisch verformten Ag als auch in NiTi konnte auch nach der Rekristallisation der Proben noch erhöhter atomarer Transport, verglichen mit der Diffusion entlang von relaxierten Großwinkelkorngrenzen, nachgewiesen werden. Dies wird dadurch erklärt, dass sich während der Migration Gitterdefekte vor der sich bewegenden Korngrenze aufstauen, welche nacheinander absorbiert werden. So kann auch während der Bewegung der Korngrenze noch ein Zustand aufrecht erhalten werden, der einen erhöhten atomaren Transport ermöglicht.

Um ein besseren Verständnis der Diffusion in stark plastisch verformten Metallen zu erlangen sind weiterführende Experimente erforderlich. Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit vom Druck könnte einen Aufschluss über den Diffusionsmechanismus geben. Weitere zeitabhängige Diffusionsexperiment und Experimente nach thermischer Vorbehandlung könn-

ten dazu betragen den Relaxationsvorgang in den Nichtgleichgewichtskorngrenzen zu verstehen und ein Modell zu entwickeln. Dies sollte in Kombination mit mikrostrukturellen Untersuchungen, z. B. hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie, durchgeführt werden um die strukturellen Veränderungen in der Korngrenze besser erfassen zu können.