

Institut für Materialphysik

**Microstructure evaluation in Cu based alloys, subjected to
severe plastic deformation by High Pressure Torsion: effect
of component solubility**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften im Fachbereich Physik

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von

Nazar Ibrahim

aus, Khartoum, Sudan

-2017-

Dekan: Prof. Dr. Christian Weinheimer

Erster Gutachter: Prof. Dr. Gerhard Wilde

Zweiter Gutachter: PD Dr. Sergiy V. Divinski

Tag der mündlichen Prüfung:

Tag der Promotion

Abstract

Mechanical alloying (MA) is generally considered as a solid-state powder processing technique, which involves repeated cold welding, fracturing and re-welding of powder particles in a high-energy ball mill. Recently, high pressure torsion (HPT) has been considered as a new MA method and was used for the fabrication of advanced materials with unique properties. In this work, HPT-induced mechanical alloying is thoroughly studied for the Cu-based model systems ranging from immiscible Cu-Ta system to completely miscible Cu-Ni one, including the Cu-Al system with a limited solubility and intermetallic phase formation.

Stacks of alternating 25 μm thick sheets of pure Cu and Ta were subjected to HPT processing at a pressure of 4 GPa for 10, 30, 50, 100 and 150 revolutions, respectively. The effect of subsequent heat treatment on the phase composition and microstructure evolution of Cu/Ta and pure Cu or pure Ta foil stacks is examined by X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, differential scanning calorimetry and microhardness measurements. The HPT processing of the Cu/Ta assembly by 150 revolutions is shown to produce a mixture of ultrafine grains corresponding to a Cu-16% Ta solid solution with embedded nano-scaled Ta-rich particles and almost pure Ta grains. The microstructure reveals a superior thermal stability and remains fine-grained even after annealing at 1000°C for 1 hour. HPT deformation of pure Cu stacks results in formation of a mixture of pure Cu and CuO, presumably due to availability of numerous interfaces in the assembly, with the existence of the copper mono-oxide being verified by X-ray and magnetic measurements.

HPT processing of the Cu₁₆ at.% Al alloy was another focus of my work and the HPT processing was found to be an effective tool for production of ultrafine grained materials with extraordinary mechanical properties, corresponding to a high strength and relatively good ductility. Disks with a thickness of 0.9 mm and diameter of 10 mm were processed via HPT for 2, 5, 10 and 20 revolutions at room temperature under hydrostatic pressure levels of 2, 4 and 6 GPa and a rotational speed of 1 rpm. Structural and thermal analyses were carried out using Transmission Electron Microscopy and differential scanning calorimetry. The hardness and strengthening has been studied using nano-indentation. The HPT processing yielded a highly distorted structure, including dislocations, fragmented grains and twins. The DSC experiments using constant heating rates revealed the existence of two exothermic peaks in the temperature range from 373 K to 722 K which were related to the dislocation recovery and recrystallization. Due to a low stacking fault energy

of the Cu16 at.% Al alloy, twinning was found to contribute significantly to the plasticity during HPT.

Furthermore, the HPT processing was used to investigate the influence of mechanical mixing and deformation-induced diffusion on the Cu-Ni foil assemblies. Copper-nickel samples were assembled by placing one disc of copper on the top of one disc of Ni. The disks were 10 mm in diameter and 0.5 mm in thickness. The purity of Cu and Ni were 99.999 (wt%). The Cu-Ni assembly was processed by HPT through 0.5, 10, and 50 rotations under an applied pressure of 2 GPa. The Electron Probe Microanalysis EPMA was used to measure the concentration profiles across the interfaces after the HPT straining. The effective interdiffusion coefficients of about $3.0 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ were determined which confirmed continuous mixing of Cu and Ni alloy. The interatomic mixing was found to result from intensive dislocation drag via dislocation shuffling mechanism and atomic diffusion enhanced by deformation-induced vacancies.

ZUSAMMENFASSUNG

Mechanisches Legieren (ML) ist ein Verfahren, bei dem Proben mittels wiederholtem Kaltverschweißen und Brechen von Metallpulver in einer Hochenergie-Kugelmühle hergestellt werden. Neuerdings wird die Hochdruck-Torsion (HPT) als ein Verfahren des ML eingesetzt um fortschrittliche Materialien mit einzigartigen Eigenschaften zu erzeugen. In dieser Arbeit wird hochdrucktordiertes Material verschiedener Kupfer-Systeme untersucht. Dabei werden Systeme vom vollständig unmischbaren Cu-Ta zum vollständig mischbaren Cu-Ni über Cu-Al mit begrenzter Mischbarkeit und intermetallischen Phasen analysiert.

25 µm dicke Folien reinen Kupfers und Tantals werden abwechselnd gestapelt und mittels HPT bei 4 GPa Druck und 10, 30, 50, 100 und 150 Umdrehungen kaltverschweißt und mechanisch legiert. Der Einfluss von wiederholter Wärmebehandlung auf die Phasenzusammensetzung und Mikrostruktur der Cu-Ta sowie reiner Cu bzw. Ta Folienstapel wird mittels Röntgenbeugung, Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Differenzkalorimetrie (DSC) und Mikrohärtemessungen untersucht. HPT prozessiertes Cu-Ta nach 150 Umdrehungen zeigt nachweislich eine Mischung ultrafeiner Körner ähnlich eines Cu-16%Ta Mischkristalls mit eingebetteten Ta-reichen Nanopartikeln und nahezu reinen Ta-Körnern. Die Mikrostruktur zeigt eine hohe thermische Stabilität und behält seine feinen Körner auch nach einstündiger Auslagerung bei 1000°C. HPT an reinen Kupferstapeln erzeugte eine heterogene Struktur mit reinen Cu und CuO Regionen. Die Anwesenheit des Oxids konnte mittels Röntgenbeugung und magnetischen Messungen gezeigt werden.

Ein weiterer Fokus der vorliegenden Arbeit ist das HPT-Verfahren auf Cu16 at% Al anzuwenden, was sich als effektiver Prozess zur Erzeugung ultrafeinkörniger Materialien mit außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften erwies, insbesondere durch eine höhere Festigkeit bei relativ guter Duktilität: Scheiben mit einer Dicke von 0,9 mm und einem Durchmesser von 10 mm wurden bei Zimmertemperatur unter 2, 4 und 6 GPa und 2, 5, 10 und 20 Umdrehungen bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 1 rpm verformt. Strukturelle und thermische Analysen wurden mittels DSC und TEM durchgeführt, Härte und Verfestigung wurden durch Nanoindentation untersucht. Der HPT Prozess führte zu einer stark gestörten Mikrostruktur, reich an Versetzungen, fragmentierten Körnern und Zwillingen. Die DSC Messungen, durchgeführt bei konstanten Heizraten, zeigten zwei exotherme Signale zwischen 373 K und 722 K, welche der Versetzungserholung und der Rekristallisation zugeschrieben werden. Aufgrund der niedrigen Stapelfehlerenergie im Cu16

at% Al System wird die Zwillingsbildung als signifikanter Faktor für die Plastizität während des HPT Prozesses diskutiert.

Zusätzlich wird die Hochdrucktorsion genutzt um mechanisches Legieren und deformationsinduzierte Diffusion in Cu-Ni Stapeln zu untersuchen. Für die Cu-Ni Proben wurden je eine Kupfer und Nickel Scheibe aufeinandergesetzt. Die Reinheit beider Materialien ist 99,999 wt% (5N). Diese werden bei 0,5, 10 und 50 Umdrehungen bei 2 GPa HPT-deformiert. Mittels Mikrosonden-Analysen (EPMA) werden nach der Verformung durch HPT Konzentrationsprofile entlang der Grenzfläche aufgezeichnet. Die ermittelten effektiven Interdiffusionskoeffizienten liegen bei $3,00 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ und bestätigen vorherige Messungen an Cu-Ni Legierungen. Der Atomaustausch resultiert dabei aus der Zugwirkung der Versetzungsbewegung und einer, auf deformationsinduzierten Leerstellen basierenden, erhöhten Diffusivität.

Contents

<u>Abstract</u>	<u>i</u>
<u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	<u>iii</u>
<u>Acronyms</u>	<u>viii</u>
<u>List of Symbols</u>	<u>ix</u>
<u>1 Introduction</u>	<u>5</u>
1.1 Motivations	5
<u>2 Theoretical background</u>	<u>6</u>
2.1 Severe Plastic Deformation	6
2.2 Mixing behaviour	7
2.2.1 The Cu Ta System as a case study for immiscible alloys	7
2.2.1.1 Thermodynamics aspects	9
2.2.1.2 Kinetics aspects	10
2.2.2 Cu –Al phase diagram	11
2.2.3 Cu-Ni alloy System.....	14
<u>3 Experimental Methods</u>	<u>17</u>
3.1 Processing Methods.....	17
3.1.1 Arc- Melting.....	17
3.1.2 High Pressure Torsion.....	18
3.2 Characterization Techniques	22
3.2.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)	22
3.2.2 Differential Thermal Analysis (DTA)	26
3.2.3 Mechanical Property Measurements	27
3.2.3.1 Vicker’s Hardness Tests.....	27

3.2.3.2	Nanoindentation Tests.....	30
3.2.4	X-Ray Diffraction (XRD)	33
3.2.5	Scanning Electron Microscopy (SEM).....	36
3.2.6	Electron Backscatter Diffraction (EBSD).....	38
3.2.7	Transmission Electron Microscopy (TEM).....	40
3.2.7.1	High Resolution TEM	43
3.2.7.2	Sample Preparation for TEM.....	43
3.2.7.3	Scanning Transition Electron Microscopy (STEM) Mode.....	45
3.2.8	Electron Microprobe Analysis (EMPA)	47
4	<u>Microstructure Evolution of HPT-Processed Layered of CuTa</u>	50
4.1	Assembly of Layered Samples	50
4.2	X-ray diffraction (XRD) Profiles.....	51
4.3	Microstructure evolution.....	54
4.4	Microhardness	56
4.5	Thermal Analysis	58
4.6	EBSD Investigation.....	59
4.7	TEM investigation.....	64
4.8	Discussion.....	69
4.8.1	Atomic mixing by mechanical alloying	69
4.8.2	Microhardness evolution	72
4.8.3	Calorimetric study	73
4.8.4	Microstructure evolution.....	76
4.8.5	Deformation-induced oxidation of pure Cu assemblies	77
4.9	Summary	80

<u>5</u>	<u>Microstructure Evolution of CuAl</u>	82
5.1	Calorimetric Observation.....	82
5.2	Nanoindentation Tests	87
5.3	TEM Observations.....	89
5.4	Discussion.....	94
5.4.1	DSC Thermal Analysis	94
5.4.2	Hardness.....	94
5.4.3	Microstructure observation	95
5.5	Summary	97
<u>6</u>	<u>CuNi mixing behavior study by EMPA</u>	99
6.1	Assembly of layered samples.....	99
6.2	Results and discussion	100
6.3	Conclusion.....	107
<u>7</u>	<u>Summary and Conclusion</u>	109
	<u>Bibliography</u>	112
	<u>List of Figures</u>	124
	<u>List of Tables</u>	128
	<u>Acknowledgment</u>	129
	<u>Curriculum Vitae</u>	131