

Daria Prokoshkina

Effect of purity on structural, kinetic, thermal and
mechanical properties of
ultra-fine grained nickel

Institut für Materialphysik

Dissertationsthema

“Der Einfluss der Reinheit auf die strukturellen,
kinetischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften
vom ultrafeinkörnigen Nickel ”

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

im Fachbereich Physik

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von

Daria Prokoshkina

2014

Dekan: _____ Prof. Dr. Markus Donath
Erster Gutachter: _____ PD Dr. Sergiy V. Divinski
Zweiter Gutachter: _____ Prof. Dr. Gerhard Wilde

Tag der mündlichen Prüfung:

Tag der Promotion:

ABSTRACT

In the first part of this work the evolution of microstructure and thermal and mechanical properties of ultra-fine grained (UFG) nickel were investigated. First, the effect of purity on UFG structure obtained by severe plastic deformation was studied and the stability of such a microstructure was examined. For this purpose, Ni materials of two purities 99.6 wt. % (2N6 Ni) and 99.99 wt. % (4N Ni) were subjected to high pressure torsion (HPT) and subsequent isothermal holding at 423 K. It was shown that for Ni of both purities the homogeneous grain structure was obtained by HPT with increased concentration of lattice defects. The vacancy concentration in prepared materials was found to be independent on Ni purity and estimated to be about $8 \cdot 10^{-5}$. It was shown that for the same heat treatment the structure of 2N6 Ni remains stable, while recrystallization occurs in 4N Ni. Transmission electron microscopy observations showed that structure of 2N6 Ni differs from that of 4N in as-deformed state: in the former grain boundaries (GB) with “zig-zag” contrast can be observed, which are responsible for accelerated GB diffusion. Second, the effect of deformation type and temperature on properties was studied in 2N6 Ni prepared by HPT at room temperature and at 77 K, equal channel angular pressing (ECAP) at room temperature and 473 K and conventional cold rolling (CR). The structural properties revealed to be dependent on the deformation type: the smallest grain size and the most equiaxed grains were obtained by HPT, the temperature stability of structure decreases with decrease in deformation strain. Slight increase in hardness with temperature at low temperatures was observed in 2N6 Ni after all deformations, which was attributed to redistribution of vacancies on heating. For Ni deformed by different techniques the calorimetric curves revealed three processes of defects recovery, except the deformation by hot-ECAP, where recovery had already started during sample processing. Vacancy concentration estimated for 2N6 Ni after all deformations depends on the deformation strain: the higher the strain the higher the vacancy concentration. Finally, during the present study the strong effect of high temperature pre-annealing on properties of Ni deformed by HPT was found in 4N Ni, while no effect was observed in 2N6 Ni.

The main goal of the second part of this work was the investigation of kinetic properties of GBs in UFG Ni. First of all the effect of purity and grain size on diffusion in Ni was studied. For this purpose the grain boundary width and energy as well as GB self-diffusion coefficient were

investigated by radiotracer self-diffusion measurements in coarse-grained Ni as a function of purity. A non-monotonous dependence of GB self-diffusion coefficient on purity is found, which associated with different impurities, which are responsible for the retardation of GB diffusivity in 2N6 and 4N Ni. The GB diffusional width is measured to be similar in Ni of all purities as well as for other materials and represents a temperature-independent value. The GB energy calculated from diffusion data revealed to be dependent on Ni purity, while it increases with temperature in less pure materials, it decreases in the purest one and at the melting temperature it approaches a common value. A model that predicts the dependence of GB diffusion coefficient of solvent atoms on material purity and grain size is proposed. It is shown that a decrease in the grain size can yield an effective enhancement of GB self-diffusion in less pure matrixes towards the values typical for a pure material. This effect is pronounced for the nano-scaled materials. The self-diffusion along the stationary recrystallization front was investigated in partly recrystallized 2N6 Ni after CR with stable microstructure during diffusional anneals. The kinetic properties of this front were found to be similar to those of general high-angle GBs. No special pathways of “ultra-fast” GB self-diffusion were found that confirmed that stationary recrystallization front in partly recrystallized 2N6 Ni after CR does not possess any special diffusion properties. The self-diffusion along moving recrystallization front and effect of grain growth on GB self-diffusion was investigated as well in 4N Ni deformed by HPT. Measured concentration profiles of GB self-diffusion in this material, which was undergoing recrystallization and grain growth during diffusion annealing exhibited a unique shape, which has never been reported previously. The observed characteristic “kinks” were related to specific kinetic properties of the recrystallization fronts (GBs encompassing the recrystallized areas and consuming deformation-induced defects of the UFG matrix during their motion). A semi-quantitative model, which satisfactory explains the behaviour of the experimentally measured penetration profiles, was suggested. The diffusion coefficient of a moving recrystallization front is found to be the largest as compared both with that of the general (relaxed) high-angle GBs as they can be found in the well-annealed coarse-grained polycrystals and even with that of non-relaxed GBs. This super-fast diffusivity is supposed to be a result of the consumption of the deformation-induced defects in the UFG matrix by the moving front. At the end as soon as diffusion measurements revealed ultrafast diffusion rates in HPT-processed UFG Ni of both purities, the effect of diffusional annealing on it was also investigated. The ultrafast diffusion was observed in 4N Ni even after long annealing times and almost complete recrystallization. The studies of microstructure of the 4N Ni samples after long annealing times revealed a significant fraction of the untransformed UFG matrix, well beyond the prediction of the Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov model (based on calorimetric measurements). A model which takes into account the redistribution of impurities in front of the moving recrystallization front is proposed.

The ultra-fast GB diffusion, which was found in the samples processed by HPT represents a characteristic material property, which can be only obtained by introducing very high plastic strain into the material.

ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden die Entwicklung der Mikrostruktur, sowie die thermischen und mechanischen Eigenschaften vom ultrafeinkörnigen (UFK) Nickel untersucht. Als Erstes wurde der Einfluss der Reinheit auf die Struktur der ultrafeinkörnigen Materialien und die Stabilität einer solchen Mikrostruktur analysiert. Zu diesem Zweck wurden zwei Nickelproben unterschiedlicher Reinheit 99,6 Gew. % (2N6 Ni) und 99,99 Gew. % (4N Ni) mit Hilfe der „high-pressure-torsion“-Methode (HPT) hergestellt und anschließend bei 423 K ausgelagert. Es wurde gezeigt, dass für beide Proben mittels HPT eine homogene Kornstruktur mit einer erhöhten Konzentration an Gitterdefekten entsteht. Die Leerstellenkonzentration in den untersuchten Materialien ist dabei unabhängig von der Reinheit des Ausgangsmaterials und wurde zu einem Wert von $8 \cdot 10^{-5}$ bestimmt. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass für die gleiche Wärmebehandlung die Struktur der 2N6 Ni-Proben stabil bleibt, während in der 4N Ni-Probe Rekristallisation auftritt. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten, dass die Struktur der 2N6 Ni-Probe sich von der der verformten 4N-Probe unterscheidet: In der 2N6 Ni-Probe wurden Korngrenzen (KG) mit einem sogenannten "Zick-Zack"-Kontrast beobachtet, die für eine beschleunigte Korngrenzdifffusion verantwortlich sind.

Als Zweites wurde die Wirkung der Deformationsweise und der Deformationstemperatur auf die Eigenschaften von Ni untersucht. Dafür wurde die 2N6 Ni-Probe in unterschiedlicher Weise hergestellt: Mit Hilfe der HPT bei Raumtemperatur und bei 77 K, mittels der "Equal-channel angular pressing"-Methode (ECAP) bei Raumtemperatur und bei 473 K und mit einer konventionellen Kaltwalze (KW). Es hat sich gezeigt, dass die strukturellen Eigenschaften abhängig von dem Verformungstyp sind. Die kleinste Korngröße und gleichachsige Körner wurden mit Hilfe der HPT-Methode erhalten. Die thermische Stabilität der Struktur nimmt mit abnehmender Verformungslast ab. Bei tiefen Temperaturen wurde für die 2N6 Ni-Probe, für alle Verformungsarten, ein kleiner Anstieg der Härte mit steigender Temperatur gemessen. Dieser Effekt ist der Umverteilung von Leerstellen mit zunehmender Temperatur zuzuschreiben. Für die, mit verschiedenen Techniken, verformten Ni-Proben, zeigten die kalorimetrischen Messkurven drei

Prozesse der Gitterdefektausheilung, mit Ausnahme der durch das hot-ECAP verformten Probe, wo die Erholung bereits während der Probenherstellung begonnen hatte. Die abgeschätzte Leerstellenkonzentration im 2N6 Ni-Material nach allen Verformungsarten hängt dabei von der Deformationslast ab: je höher die Belastung desto höher die Leerstellenkonzentration. Schließlich wurde in der vorliegenden Arbeit ein starker Einfluss des Vorglüehens bei hohen Temperaturen auf die Eigenschaften von HPT-verformten 4N Ni-Proben gefunden, während kein Effekt in 2N6 Ni beobachtet wurde.

Das Hauptziel des zweiten Teils dieser Arbeit war die Untersuchung der kinetischen Eigenschaften der Korngrenzen in UFK Ni. Zunächst wurde die Auswirkung der Reinheit und der Korngröße auf die Diffusion in Ni untersucht. Hierzu wurden die Korngrenzbreiten, die Korngrenzenergien sowie die KG-Selbstdiffusionskoeffizienten mit Hilfe der Radiotracer-Selbstdiffusionsmethode im grobkörnigen Ni als Funktion der Reinheit ermittelt. Eine nicht-monotone Abhängigkeit des KG-Selbstdiffusionskoeffizienten mit der Reinheit wurde gefunden, da die unterschiedlichen Verunreinigungen für die Verlangsamung der Korngrenzdifffusion in 2N6 und 4N Ni verantwortlich sind. Die aus den Messungen bestimmte KG-Diffusionsbreite ist für Ni unterschiedlicher Reinheit vergleichbar und stellt einen temperaturunabhängigen Wert dar. Die Diffusionsdaten haben ergeben, dass die Korngrenzenergie von der Reinheit der Ni-Proben abhängig ist. Während sie bei weniger reinen Materialien mit der Temperatur zunimmt, nimmt die Korngrenzenergie in den reinen Proben ab. Bei der Schmelztemperatur nähern sie sich einem gemeinsamen Wert an. Ein Modell, das die Abhängigkeit der KG-Diffusionskoeffizienten von der Materialreinheit und der Korngröße beschreibt, wurde in dieser Arbeit vorgestellt. Damit wurde gezeigt, dass eine Abnahme der Korngröße zu einer effektiven Zunahme der KG-Selbstdiffusion in weniger reinen Materialien führt, mit Werten vergleichbar mit denen für reine Materialien. Dieser Effekt ist bei nanoskaligen Materialien besonders ausgeprägt. Des Weiteren wurde die Selbstdiffusion entlang einer stationären Rekristallisationsfront im teil-rekristallisierten 2N Ni nach dem Kaltwalzen untersucht. Dabei war die Mikrostruktur während des Diffusionsglühens stabil. Es wurde festgestellt, dass die kinetischen Eigenschaften einer allgemeinen Großwinkelkorngrenze sind. Keine speziellen ultra-schnellen Diffusionswege wurden gefunden, was beweist, dass die stationäre Rekristallisationsfront in diesem Material keine speziellen Diffusionseigenschaften hervorruft. Zudem wurde die Selbstdiffusion entlang einer beweglichen Rekristallisationsfront und der Einfluss des Kornwachstums auf die KG-Selbstdiffusion im HPT-verformten 4N Ni untersucht. Die gemessenen Profile der KG-Selbstdiffusion in diesem Material, das Rekristallisation und Kornwachstum während des Diffusionsglühens zeigt, weisen eine einzigartige Form auf, die nie zuvor berichtet wurde. Die beobachteten, charakteristischen "Knicke" können den spezifischen kinetischen Eigenschaften der Rekristallisationsfront zugeschrieben werden. Die KG umgeben

während ihrer Bewegung die rekristallisierten Bereiche und vernichten die verformungsinduzierten Defekte der ultrafeinkörnigen Matrix. Ein semi-quantitatives Modell, das die gemessenen Diffusionsprofile gut beschreibt, wurde vorgeschlagen. Dabei wurde festgestellt, dass der Diffusionskoeffizient einer beweglichen Rekristallisationsfront größer ist, verglichen sowohl mit dem Diffusionskoeffizienten einer allgemeinen (relaxierten) Großwinkelkorngrenze als auch mit denen einer nicht-relaxierten Korngrenze. Dieses super schnelle Diffusionsvermögen resultiert daraus, dass die bewegliche Rekristallisationsfront die verformungsinduzierten Defekte in der ultrafeinkörnigen Matrix vernichtet. Zuletzt, nach dem die Diffusionsmessungen die ultraschnellen Diffusionsraten im HPT-verformten, ultrafeinkörnigen Ni für beide Reinheiten zeigten, wurde der Einfluss des Diffusionsglühens auf die ultraschnellen Diffusionswege untersucht. Die ultraschnelle Diffusion wurde in 4N Ni selbst nach langen Glühzeiten und fast vollständiger Rekristallisation beobachtet. Die Mikrostrukturuntersuchung der 4N Ni-Proben zeigte nach langen Glühzeiten, dass ein signifikanter Bruchteil der ultrafeinkörnigen Matrix unverändert blieb, weit über dem was von dem Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov-Modell (basierend auf kalorimetrischen Messungen) vorhergesagt wird. Ein Modell, das eine Umverteilung der Verunreinigungen vor der beweglichen Rekristallisationsfront berücksichtigt, wurde vorgeschlagen. Die ultraschnelle KG-Diffusion, die in den HPT-verformten Proben festgestellt wurde, stellt eine charakteristische Materialeigenschaft dar, die nur durch die Einführung sehr hoher plastischer Spannungen in das Material erhalten werden können.

CONTENTS

INTRODUCTION	1
CHAPTER I. LITERATURE OVERVIEW.....	2
1. Severe plastic deformation.....	2
1.1 SPD techniques.....	2
1.2 Grain refinement mechanisms during SPD.....	6
2. Grain boundaries: types, structures, characterization	10
2.1 Classification of GBs by misorientation angle.....	11
2.2 Geometrical models of grain boundary structure	12
2.3 Energetic-criterion models of grain boundary structure	16
2.4 GB interaction with lattice defects	18
3. Thermodynamic and kinetic properties of GBs.....	23
3.1 GB energy	23
3.2 Grain boundary diffusion.....	32
4. Special properties of interfaces in nano- and ultra-fine grained materials	39
4.1 “Non-relaxed” GBs.....	39
4.2 GB diffusion in nanocrystalline materials processed by SPD	40
4.3 GB energy excess in nano-grained materials	44
4.4 Relaxation time of “non-relaxed” GBs.....	44
MOTIVATION.....	47
CHAPTER II. EXPERIMENTAL.....	49
1. Material under investigation.....	49
2. Severe plastic deformation.....	49
3. Hardness measurements.....	50
4. Direct methods of lattice defects observation	52
4.1 SEM and FIB.....	52
4.2 SEM and EBSD.....	53

4.3 TEM.....	53
5. Indirect methods of lattice defects observation.....	53
5.1 Differential scanning calorimetry (DSC).....	54
5.2 Modulated DSC (MDSC)	55
5.3 Isothermal microcalorimetry.....	56
6. Radiotracer diffusion measurements	56
CHAPTER III. MICROSTRUCTURE AND THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES..	59
1. Microstructure characterization.....	59
1.1 As-received	59
1.2 Effect of deformation on microstructure	59
2. Recrystallization of deformed materials	61
2.1 Hardness measurements.....	61
2.2 FIB	65
2.3 Analysis of recrystallization kinetics.....	67
3. Defects recovery on heating	70
3.1 Differential scanning calorimetry.....	70
3.2 Isothermal micro-calorimetry.....	78
3.3 Estimation of vacancy concentration.....	81
4. Transmission electron microscopy of SPD Ni	83
4.1 Effect of purity on structural properties.....	83
4.2 Effect of deformation type and temperature on structural properties.....	84
5. Effect of pre-annealing on Ni properties after HPT	86
5.1 Mechanical properties.....	86
5.2 Thermal properties.....	89
5.3 Structural properties	90
6 Conclusions of Chapter III.....	91
CHAPTER IV. KINETIC PROPERTIES OF GBS IN NICKEL.....	93
1. Effect of purity and grain size on GB self-diffusion in nickel	93
1.1 Self-diffusion in coarse-grained Ni	93
1.2 Non-linearity of penetration profiles	96
1.3 Grain boundary diffusional width	99
1.4 Theoretical evidence for dependence of GB self-diffusion coefficient on matrix purity and grain size	102
1.5 Effect of purity on GB energy.....	107

2. Types of GBs in SPD materials.....	108
3. Kinetic properties of stationary recrystallization front	109
4. Kinetic properties of moving recrystallization front.....	112
4.1 Penetration profiles of GB self-diffusion in HPT Ni.....	113
4.2 First branch of penetration profiles	116
5. Kinetic properties of deformation-induced grain boundaries.....	125
5.1 Diffusion along paths of high-diffusivity (Second branch of concentration profiles)	125
5.2 Stability of ultra-fast paths for GB diffusion	130
6. Probable reason for stability of microstructure in 2N6 Ni.....	135
7. Conclusions of Chapter IV	136
 PUBLICATIONS.....	 150
 INTERNATIONAL CONFERENCES	 150
 AKNOWLEDGEMENTS	 151
 ERKLÄRUNG.....	 152