

Institut für Materialphysik

**Korngrenzendominierte
Eigenschaften von stark plastisch
deformiertem Nickel**

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

vorgelegt von
Gerrit Reglitz
aus Oelde

- 2013 -

Dekan	Prof. Dr. Markus Donath
Erster Gutachter	Prof. Dr. Gerhard Wilde
Zweiter Gutachter	Prof. Dr. Roland Würschum
Datum der mündlichen Prüfung	08. Juli 2013
Datum der Promotion	08. Juli 2013

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Aufbau der Arbeit	5
2. Theoretische Grundlagen	7
2.1. Das „Equal-channel angular pressing“ Verfahren	7
2.2. Grundlagen der Kornverfeinerung	11
2.3. Korngrenztypen in einem polykristallinen Material	13
2.4. Das Nazarov-Modell sogenannter „Nicht-Gleichgewichtskorngrenzen“ .	15
2.4.1. Abschätzung der Excess-Energie von „Nicht-Gleichgewichtskorngrenzen“	19
2.4.2. Abschätzung der Relaxationszeit von „Nicht-Gleichgewichtskorngrenzen“	20
2.4.3. Abschätzung des in „Nicht-Gleichgewichtskorngrenzen“ zusätzlich enthaltenen freien Volumens	21
2.5. Grundlagen der Diffusion in Metallen	21
2.5.1. Diffusion entlang von Korngrenzen in Metallen	22
2.5.2. Das Korngrenzendiffusionsmodell von Fischer	23
2.5.3. Die Lösung von Whipple	25
2.5.4. Die Lösung von Suzuoka	26
2.5.5. Diffusion in polykristallinen Materialien	28
2.5.6. Der Einfluss von Verunreinigungen	30
2.5.7. Bestimmung von Korngrenzenergien nach Borisov	31
3. Vorbereitung und Durchführung der Experimente	33
3.1. Radiotracermethode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten . . .	33
3.1.1. Probenvorbereitung	34

3.1.2.	Beschreibung der Messmethode	35
3.1.3.	Der mögliche Einfluss der Schichtenteilungsmethode auf Dif- fusionsprofile	39
3.2.	Methoden zur Mikrostrukturcharakterisierung	41
3.2.1.	Transmissionselektronenmikroskop (TEM)	41
3.2.2.	Scanning electron microscope (SEM) mit Electron Backscatter Diffraction-Option (EBSD)	44
3.3.	Kalorimetrische Messmethoden	50
3.3.1.	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	50
3.3.2.	Mikrokalorimeter	54
3.4.	Methoden zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften . .	55
3.4.1.	Bestimmung der Vickershärte	55
3.4.2.	Nanoindenter	59
3.4.3.	Dilatometrie	60
3.4.4.	Zugversuche	63
4.	Darstellung und Auswertung der Experimente	67
4.1.	Charakterisierung des Materials	67
4.1.1.	Charakterisierung des verwendeten Ausgangsmaterials	67
4.1.2.	Charakterisierung des stark plastisch deformierten Materials .	68
4.2.	Diffusionsmessungen	74
4.2.1.	Überprüfung des Materials auf möglicherweise vorhandene per- kulierte Porosität	74
4.2.2.	Bestimmung der Korngrenzselbstdiffusion	76
4.3.	Der Einfluss von Wärmebehandlungen auf das stark verformte Material	91
4.4.	Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen	102
4.5.	Die Reaktion der Mikrostruktur auf Auslagerungen	124
4.6.	Stabilität der Mikrostruktur	132
4.7.	Zeitabhängigkeit der Diffusion	142
4.8.	Der Einfluss von Vorauslagerungen auf die Diffusion	144
4.9.	Zugversuche	152
4.10.	Persönliche Einschätzung zum Nazarov-Modell	155
5.	Zusammenfassung	159
6.	Conclusion	163

7. Publikationen	167
8. Konferenzbeiträge	169
A. Diffusionsendringprofile	173
Literaturverzeichnis	175
Abbildungsverzeichnis	194
Tabellenverzeichnis	196
Lebenslauf	197
Danksagung	201

5

Zusammenfassung

Das große wissenschaftliche Interesse an Materialien, welche durch Methoden der starken plastischen Deformation hergestellt wurden, liegt in den teilweise ungewöhnlichen Eigenschaftskombinationen, die für solche Materialien beobachtet wurden. Bis heute werden besondere Eigenschaften oder auch Eigenschaftskombinationen nicht nur mit der erhöhten Anzahl von Korngrenzen, sondern auch mit einem speziellen, deformationsinduzierten Korngrenzenzustand, den sogenannten „Nichtgleichgewichtskorngrenzen“ in Verbindung gebracht. Gerade jedoch dieser spezielle Zustand von Korngrenzen liefert immer wieder Anlass für Diskussionen: Kann so ein Zustand überhaupt existieren, und wenn ja, warum sind dann nicht alle Korngrenzen in einem stark deformierten Material in diesem Nichtgleichgewichtszustand? Ziel dieser Arbeit war es deswegen, aus materialphysikalischer Sicht folgende in der Einleitung formulierte Fragen zu beantworten:

1. Existieren die in der Literatur vorgeschlagenen „Nicht-Gleichgewichts-Korngrenzen“ (zumindest in dem hier untersuchten Material)?
2. Wenn diese „Nicht-Gleichgewichts-Korngrenzen“ tatsächlich existieren: Wie und warum entstehen diese und lassen sie sich näher charakterisieren?
3. Wenn diese „Nicht-Gleichgewichts-Korngrenzen“ tatsächlich existieren und man sie näher charakterisieren kann, lässt sich dann auch eine Verbindung zwischen diesen „Nicht-Gleichgewichts-Korngrenzen“ und den unter Umständen geänderten mechanischen Eigenschaften des Materials herstellen?

Um diese Fragen beantworten zu können, wurde durch die ECAP-Methode stark deformiertes Nickel mit Hilfe zahlreicher experimenteller Methoden untersucht. Die Wahl des Materials fiel dabei auf Nickel, da dieses aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften wie z.B. Schmelzpunkt, Stapelfehlerenergie und Kaltverfestigung als recht vielversprechender Kandidat für die Beantwortung dieser Fragen angesehen kann.

Die Diffusionsexperimente an diesem Material haben zweifelsfrei ergeben, dass hier Diffusionspfade existieren, die einen sehr schnellen atomaren Transport ermöglichen. Gleichzeitig konnten diese Diffusionspfade eindeutig von perkulierter Porosität unterschieden werden, einem potentiell ebenfalls sehr schnellen Diffusionspfad. Aufgrund des Vergleiches der experimentellen Ergebnisse mit den Voraussagen des Nazarov-Modells wurde festgestellt, dass dieses Modell nicht in der Lage ist, die Ergebnisse vollständig zu erklären. Vielmehr konnte geschlossen werden, dass die für diesen ultra-schnellen atomaren Transport verantwortlichen Korngrenzen eine Korngrenzensubstruktur aufweisen müssen, welche neben der erhöhten Diffusion entlang dieser Pfade auch einen Einfluss auf die Relaxation dieses Hochenergiezustands ausübt.

Auf der Basis ausführlicher Mikrostrukturuntersuchungen sowohl am Material im Zustand direkt nach der Deformation als auch nach gezielten Auslagerungen konnte eine mögliche Ursache für die Entstehung dieser Hochenergiekorngrenzen identifiziert werden: Während der starken plastischen Deformation des Materials kommt es zu einer starken Lokalisierung der eingebachten Deformation, was letztendlich zur Ausbildung von Deformationsbändern führt. Aufgrund dieser Lokalisierung ist es für Korngrenzen innerhalb der Deformationsbänder möglich, den Hochenergiezustand zu erreichen.

Gezielte Diffusionsexperimente an vorausgelagertem Material führten zu dem Ergebnis, dass durch die geeignete Wahl der Auslagerungsparameter der Hochenergiezustand irreversibel in einen weiteren Zustand überführt werden kann. Untersuchungen zum Rekristallisations- und Erholungsverhalten des Materials haben gezeigt, dass die Mobilität der in dem Material vorhandenen Defekte stark von der Wahl der Auslagerungsparameter abhängig ist und letztendlich auch darüber entscheidet, ob es innerhalb des Materials zur Bildung interner Oberflächen oder aber zur Bildung von perkulierter Porosität kommt. Dass es aufgrund von Auslagerungen in einem stark deformierten Material, welches nach der Deformation keine perkulierte Porosität aufweist, zur Bildung eben dieses Effektes kommen kann, wurde in dieser Arbeit ebenfalls, soweit in der Literatur bekannt, erstmalig dokumentiert.

Um den Hochenergiezustand von Korngrenzen in dem hier untersuchten Material genauer charakterisieren zu können, wurden die Ergebnisse verschiedenster experimenteller Methoden (teilweise schon im Vorfeld der Experimente) miteinander kombiniert. Als Ergebnis dieser Kombination lässt sich dieser Hochenergiezustand insofern charakterisieren, als dass Korngrenzen in diesem Zustand über ein zwischen 5% und 10% erhöhtes freies Volumen und über eine bei Raumtemperatur um 30% erhöhte Korngrenzenenergie (jeweils im Vergleich zu relaxierten Großwinkelkorngrenzen) verfügen.

Letztendlich wurde in dieser Arbeit ebenfalls ein möglicher Einfluss der Hochenergiekorngrenzen auf die mechanischen Eigenschaften des Materials untersucht. Hierbei stellte sich heraus, dass dieser Korngrenzenzustand keinen messbaren Einfluss auf die Ergebnisse der durchgeführten Zugversuche hat. Dass sich der Einfluss der Hochenergiekorngrenzen jedoch unter Umständen durch Experimente zu mechanischen Eigenschaften aufzeigen lässt, welche noch sensitiver auf die genauen Eigenschaften von Korngrenzen reagieren (z.B. Kriechexperimente), kann hier nicht ausgeschlossen werden und bedarf weiterer experimenteller Untersuchungen.

Durch diese Arbeit konnten folgende neuen Erkenntnisse gewonnen werden:

1. Für das stark deformierte Nickel konnten Diffusionspfade nachgewiesen werden, deren Diffusivitäten diejenigen um Größenordnungen überschreiten, die in nicht-deformiertem Nickel die schnellst möglichen Diffusionspfade darstellen.
2. Das Nazarov-Modell sogenannter „Nichtgleichgewichtskorngrenzen“ ist nicht in der Lage, die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse vollständig zu erklären. Aus diesem Grund ist auf der Grundlage des Nazarov-Modells ein Hochenergiezustand von Korngrenzen vorgeschlagen worden, in den relaxierte Korngrenzen durch starke plastische Deformation überführt werden können.
3. Dieser Hochenergiezustand von Korngrenzen ist durch eine Korngrenzensubstruktur charakterisiert, die einen erheblichen Einfluss sowohl auf die Korngrenzenselbstdiffusion als auch auf das Relaxationsverhalten dieses Zustands

ausübt.

4. Korngrenzen in einem Hochenergiezustand weisen bei Raumtemperatur eine ca. um 30% erhöhte Korngrenzenenergie im Vergleich zu relaxierten Korngrenzen auf und verfügen über ein um zwischen 5% und 10% erhöhtes freies Volumen.
5. Grundlage für die Überführung von Korngrenzen in einen Hochenergiezustand ist die starke Lokalisation der eingebrachten Deformation.
6. Durch eine gezielte thermische Behandlung des Materials kann der Hochenergiezustand von Korngrenzen irreversibel in einen zweiten Zustand überführt werden.
7. Auch wenn in dem Material direkt nach der Deformation keine perkulierte Porosität nachzuweisen ist, kann diese durch eine auslagerungsbedingte Umverteilung des in dem Material enthaltenen freien Volumens entstehen.
8. Die Präsenz der Hochenergiekorngrenzen wirkt sich nicht messbar auf die Ergebnisse der durchgeführten Zugversuche aus.

6

Conclusion

The great scientific interest in materials prepared by different methods of severe plastic deformation (SPD) is due to their partially unusual combination of properties, which are reported in the literature. Many of these attractive properties have been claimed to be the result of a special deformation-induced state of grain boundaries, called „non-equilibrium“ grain boundaries.

However, it is precisely this special state of grain boundaries always provides opportunity for discussion: Is it possible that such a special state can exist, and if so, why are not all grain boundaries in a highly deformed material in this „non-equilibrium“ state?

Thus it is the aim of the present dissertation to answer the following questions from the perspective of materials physics:

1. Do the so called „non-equilibrium“ grain boundaries that are described in the scientific literature really exist (at least in the material examined within the context of this thesis)?
2. In case these „non-equilibrium“ grain boundaries do exist: How and why do they form - and is it possible to characterize them in more detail?
3. If the „non-equilibrium“ grain boundaries exist and if it is possible to characterize them in more detail, is it then also possible to determine whether this special state of grain boundaries is the cause of the potentially altered mechanical properties of the material tested in this study?

To answer these questions, ECAP-deformed Nickel was analyzed with numerous experimental methods. Nickel was selected for these experiments because - due to its

physical properties such as melting point, stacking fault energy and strain hardening - it seemed to be a more promising candidate in comparison to e.g. copper for answering these questions.

The diffusion experiments that were conducted using this material have unequivocally revealed the existence of diffusion pathways which permit a very fast atomic transport. At the same time, these diffusion paths could clearly be distinguished from percolating porosity which potentially too provides a very fast diffusion path. Based on a comparison of the experimental results with the predictions of the Nazarov model, it was found that this model is not able to fully explain these results. In fact it could be concluded that the grain boundaries (which are responsible for this ultra-fast atomic transport) must exhibit a grain boundary sub-structure, that is not only responsible for the fast atomic transport but also has a large influence on the relaxation behavior of this high-energy state of grain boundaries.

Based on detailed microstructure investigations on both the as-deformed material as well as after specific annealings, the reason for the formation of the high energy state of grain boundaries could be identified: During the severe plastic deformation of the material a extensive localization of the deformation occurs that ultimately results in the formation of deformation bands. The formation of deformation bands can also explain why it is the case that not all grain boundaries in the materials can reach the high energy state.

Specific diffusion experiments on pre-annealed samples led to the conclusion that the high energy state of the grain boundaries can be irreversibly converted into another state through a suitable choice of the parameters of the pre-annealing. Studies on the recovery and recrystallization behavior of the material have shown that the mobility of the deformation-induced defects in the material is very sensitive to the choice of the pre-annealing conditions. These conditions ultimately decide whether internal surfaces or percolating porosity form in the material during the annealings. This study (as far as is known) documents for the first time that a formation of percolating porosity in severely deformed materials is possible due to a heat treatment, even if percolating porosity didn't exist prior to the heat treatment.

The results of different experimental methods were combined to characterize the high energy state of grain boundaries in this material in more detail.

As a result of this combination it can be concluded, that the high energy state of the grain boundaries is characterized by about 5% to 10% excess free volume and by an excess grain boundary energy of about 30% at room temperature, both related to a relaxed random high angle grain boundary.

Finally, this study also comprises an analysis that tested for a possible influence of the high-energy state of the grain boundaries on the mechanical properties of the material. The result of this investigation was that there is no measurable influence of the high energy grain boundaries on the outcomes of tensile tests.

However, the study does not exclude the possibility that the influence of the high energy state of the grain boundaries on the mechanical properties cannot be investigated by methods which are more sensitive on the exact properties of the grain boundaries (e.g. creep experiments). Such a proof would require further experimental investigations.

The following new findings were produced from this study:

1. Ultra-fast diffusion paths could be detected in the severely deformed material - the diffusivities of which exceed those along general high-angle grain in annealed coarse-grained Nickel by orders of magnitude.
2. The Nazarov model of so-called „non-equilibrium“ grain boundaries is not able to explain the results of the presented study completely. For this reason, a Nazarov-based new model of high-energy grain boundaries has been proposed in which the relaxed grain boundaries can be converted by severe plastic deformation.
3. This high energy state of grain boundaries influences the diffusion along these interfaces as well as the relaxation of this high energy state.
4. The high energy state of the grain boundaries is characterized by about 5% to 10% excess free volume and of an excess grain boundary energy of about 30% at room temperature, both related to a relaxed random high angle grain boundary.
5. The cause of the formation of the high-energy state is the strong localization of the introduced deformation.
6. When using a specific thermal treatment of the material, the high energy state of the grain boundaries can irreversibly be transferred into in a second state.

6. Conclusion

7. Even if the material contains no percolating porosity directly after the deformation such porosity can be formed by specific annealing conditions and the related redistribution of the free volume in the material.
8. The presence of the high-energy grain boundaries did not affect results of the tensile tests.