

Korngrenzdiffusion und  
Mikrostrukturstabilität in stark  
plastisch deformiertem Nickel unter  
dem Einfluss variierter  
Deformationspfade

Simon Trubel  
2019

Korngrenzdiffusion und  
Mikrostrukturstabilität in stark  
plastisch deformiertem Nickel unter  
dem Einfluss variierter  
Deformationspfade

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

vorgelegt von  
Simon Trubel  
aus Münster

14. Januar 2020

Dekan: Prof. Dr. Gerhard Wilde  
Erster Gutachter: Prof. Dr. Gerhard Wilde  
Zweiter Gutachter: PD Dr. Sergiy V. Divinski  
Tag der mündlichen Prüfung:  
Tag der Promotion:

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theorie</b>	<b>5</b>
2.1. Plastische Verformung . . . . .	5
2.2. Kristalle und ihre Defekte . . . . .	7
2.2.1. Defekte nach Dimensionen . . . . .	8
2.3. Diffusion und Korngrenzenergie . . . . .	23
2.3.1. Grundlagen der Diffusion . . . . .	23
2.3.2. Korngrenzdifffusion . . . . .	32
<b>3. Methoden und Materialien</b>	<b>35</b>
3.1. Proben und Materialien . . . . .	36
3.1.1. ECAP . . . . .	37
3.1.2. „Accumulative Roll Bonding“ und Walzen . . . . .	38
3.1.3. Harmonic Nickel . . . . .	40
3.2. Radiotracermethode . . . . .	41
3.2.1. Porositätencheck . . . . .	43
3.2.2. Fehlerquellen in Diffusionsmessungen . . . . .	44
3.3. Elektronenmikroskopie . . . . .	46
3.3.1. Rasterelektronenmikroskopie und Electron backscattered diffraction . . . . .	46
3.3.2. Transmissionenelektronenmikroskopie . . . . .	49
3.4. Kalorimetrie . . . . .	52
3.5. Röntgen . . . . .	53
<b>4. Thermische Vorbehandlung in ECAP Nickel</b>	<b>55</b>
4.1. EBSD . . . . .	56
4.2. Diffusion . . . . .	61
4.3. DSC . . . . .	65
4.4. Analyse und Diskussion . . . . .	66

---

<b>5. Heterogene Mikrostruktur und Zwillinge in Harmonic Nickel</b>	<b>71</b>
5.1. Diffusion . . . . .	73
5.2. Mikrostruktur . . . . .	76
5.3. Analyse und Diskussion . . . . .	86
<b>6. Defektanalyse an gewalztem Nickel mit ultraschnellen Diffusionspfaden</b>	<b>89</b>
6.1. EBSD . . . . .	90
6.2. DSC . . . . .	99
6.3. Röntgen . . . . .	100
6.4. TEM . . . . .	102
6.5. Diffusion . . . . .	111
6.6. Analyse und Diskussion . . . . .	115
<b>7. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>119</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>125</b>
<b>A. Abstract</b>	<b>139</b>
<b>B. Abkürzungen</b>	<b>141</b>
<b>C. Lebenslauf</b>	<b>143</b>
<b>D. Publikationen</b>	<b>145</b>
<b>E. Danksagung</b>	<b>147</b>

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Es konnten einige neue Erkenntnisse zur Diffusion in Korngrenzen verschiedener Struktur gewonnen werden, indem drei unterschiedliche Deformationspfade genutzt wurden, um Nickel zu deformieren. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den vorhergehenden Kapiteln detailliert erklärt und sollen hier noch einmal kurz zusammengefasst werden. Die Verformungen geschahen durch **ECAP**, einer mittlerweile gut untersuchten Methode der stark plastischen Verformung, Kugelmahlen im Falle von **Harmonischem Nickel**, und **ARB**, was in diesem Fall einem reversierenden Walzen ähnlich war. Es wurden also drei grundsätzlich unterschiedliche Varianten der Verformung gewählt, die interessantesten Ergebnissen wurden aber nicht nur zwischen diesen drei Experimentreihen gefunden, sondern auch zwischen älteren Experimenten sehr ähnlichen Aufbaus. So konnte unter anderem gezeigt werden, dass sich die Ergebnisse zu ECAP-Nickel wesentlich von denen von Gerrit Reglitz unterscheiden, obwohl nur wenige Details bei der Probenherstellung variiert wurden.

In der Einleitung sind drei Fragen genannt worden, deren Beantwortung in den drei vorangegangenen Kapiteln erfolgen sollte.

- Spielt bei der Entstehung von Nichtgleichgewichtskorngrenzen durch ein SPD-Verfahren die Vorgeschichte eine Rolle, oder egalisiert der SPD-Prozess die Vorgeschichte?
- Finden sich in einer kombinierten Mikrostruktur wie beim Harmonischen Nickel Hinweise auf Nichtgleichgewichtskorngrenzen, beziehungsweise findet eine beschleunigte Korngrenzdifffusion statt?
- Entstehen Nichtgleichgewichtskorngrenzen beim Walzen, welcher Verformungsgrad ist notwendig, damit diese auftreten, und welche weiteren Behandlungen sind notwendig, um ultraschnelle Korngrenzdifffusionspfade zu erzeugen?

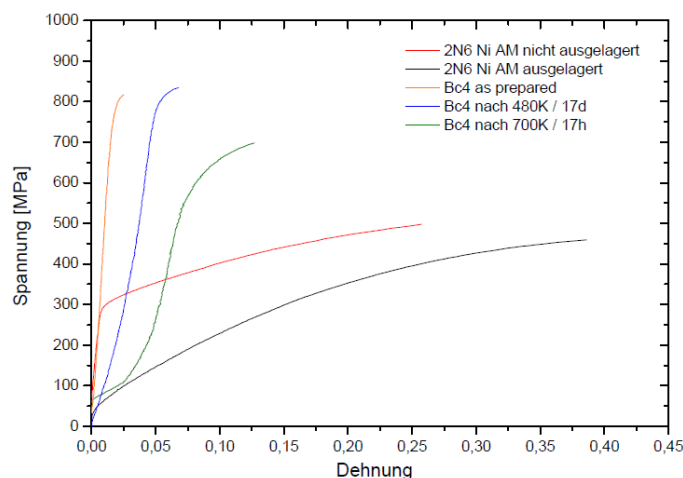
Besonders aufschlussreich ist die Erkenntnis, dass Korngrenzen in ihrer Struktur stark unterschiedlich sein können, selbst wenn der Deformationsprozess nicht unbedingt differenziert. Schlussendlich kann der Zustand des Gefüges und der Korngrenzen vor der Deformation nicht vollständig egalisiert werden, und auch nach starkem Eingriff auf die

grundlegenden Materialeigenschaften verbleibt ein Einfluss des Ausgangszustands. Dies äußert sich im Auftreten eindeutig poröser Diffusionskanäle, wo zuvor nur innere Oberflächen auftraten. Diese unterscheiden sich eindeutig von perkolierenden Porositäten, da eine thermische Aktivierung hierfür unbedingt notwendig ist. Das vor dem ECAP nicht lösungsgeglühte Nickel hatte eine wesentlich niedrigere thermische Stabilität und zeigte bereits im 'as prepared'-Zustand ein Diffusionsverhalten wie das lösungsgeglühte erst nach einer 400 Kelvin-Auslagerung vor der eigentlichen Diffusionsglühe. Diese Aussage steht im Konflikt mit dem Modell der „effective temperature“, nach dem die plastische Verformung Diffusionsprozessen bei höheren Temperaturen gleicht und eine Egalisierung des Gefüges und der Korngrenzzustände zu erwarten wäre. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Korngrenze sich an ihren Zustand vor der Verformung erinnert. Wie genau der Zustand der Korngrenze vor der plastischen Verformung aussieht, und wie er sich sonst noch auf das 'as prepared'-Material auswirkt, wäre ein mögliches Thema weiterer Untersuchungen.

Ein weiterer Hinweis zum Zustand des nicht lösungsgeglühten Nickels lässt sich Abbildung 7.1 entnehmen. Hier ist ersichtlich, dass dieses einen Bereich elastischer Verformung ausweist, wohingegen das lösungsgeglühte Material sofort plastisch verformt wird. Dies ist sicher eine Folge einer anderen Korngröße, was auch die höhere Bruchdehnung erklärt. Die absolute Zugfestigkeit ist in Ersterem nur leicht höher als im lösungsgeglühten Zustand. An den Kurven des ECAP-Nickels kann man sehen, dass sie ebenfalls einen, wenngleich höheren, elastischen Anteil besitzen. Dies kann man als Hinweis verstehen, dass sich auch im Gefüge des nicht lösungsgeglühten Materials bereits einige Defekte finden.

Interessant ist in diesem Zusammenhang die Diffusion in Harmonischem Nickel, welches sich durch seine bimodale Mikrostruktur auszeichnet. Hier können Diffusionspfade ausgemacht werden, welche durch eine starke Defektakkumulation selbst sonst eher diffusionsträge Zwillingskorngrenzen zu schneller Diffusion befähigen. Gegenstand weiterer Untersuchungen könnten ebendiese lokalen Defektakkumulationen sein, welche schließlich Diffusionskanäle darstellen können. Außerdem wäre es interessant, wie sich der Prozess des Harmonischen Nickels skalieren ließe, um mehr makroskopische Eigenschaften zu untersuchen wie z.B. das mechanische Verhalten.

In den ARB-Proben, welche durch reversierendes Walzen hergestellt wurden, konnten ebenfalls metastabile Korngrenzzustände erzeugt werden, welche erst durch ein weiteres Zwischenglühen zu hohen Diffusionsgeschwindigkeiten in der Lage waren. Dies ist insofern interessant, da herkömmlich gewalzte Nickelproben diese Charakteristik nicht aufwiesen.



**Abbildung 7.1.:** Gemessen und publiziert durch G. Reglitz ([Reg13]): „Graphische Darstellung der Ergebnisse der Zugversuche. Neben dem vorausgelagerten (schwarz) und nicht vorausgelagerten Ausgangsmaterial (rot) wurde auch das stark deformierte Material im Zustand direkt nach der Deformation (orange) in Zugversuchen getestet. Deutlich ist im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien eine Steigerung der Zugfestigkeit festzustellen, wobei gleichzeitig ein Verlust an Duktilität auftritt. Eine außergewöhnliche Eigenschaftskombination aus gesteigerter Härte bei gleichzeitiger Zunahme der Duktilität ist nicht zu beobachten. Nachdem das stark deformierte Material bei 480 K vorausgelagert wurde (blau), ist ein leichter Anstieg der Zugfestigkeit zu erkennen, welcher sich auf die Erholung des Materials und die Neuorganisation der in dem Material vorhandenen Versetzungen zurückführen lässt. Nach einer Vorauslagerung bei 700 K sinkt die Zugfestigkeit deutlich ab, wobei eine Zunahme an Duktilität festzustellen ist. Dieses Ergebnis lässt sich durch die teilrekrystallisierte Kornstruktur des so ausgelagerten Materials erklären.“

Der Unterschied zwischen Diffusionskanälen, welche lediglich durch plastische Deformation erzeugt wurden, und denen, die durch zusätzliche thermische Behandlung entstehen, scheint darin zu bestehen, dass thermische erzeugte ultraschnelle Diffusionskanäle die Natur innerer Oberflächen besitzen und somit eine Vorstufe zu porösen Kanälen darstellen oder im Einzelfall perkolierende Porosität gebildet haben.

Betrachtet man die sehr unterschiedlichen Versetzungsdichten, fällt insbesondere das Harmonische Nickel aus der Reihe. Dabei ist zu bedenken, dass dieser Wert lediglich auf einer Abschätzung anhand einer TEM-Aufnahme beruht. Eine wesentlich niedrigere Versetzungsdichte erklärt allerdings auch die Tatsache, dass im DSC nahezu keine Erholung gemessen werden konnte. Umso erstaunlicher ist dann der Umstand, dass an Harmonischem Nickel eine stark beschleunigte Diffusion gemessen werden konnte.

- ECAP:  $1,7 \times 10^{15} m^{-2}$
- HarmNi:  $0,04 \times 10^{15} m^{-2}$  (nur geschätzt, siehe Kapitel 5.2)
- ARB:  $1,6 - 2,3 \times 10^{15} m^{-2}$



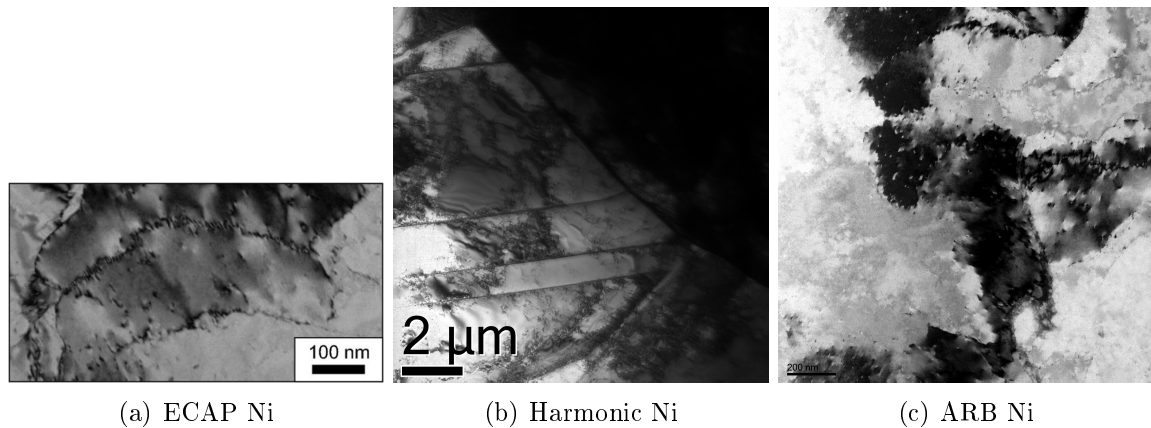
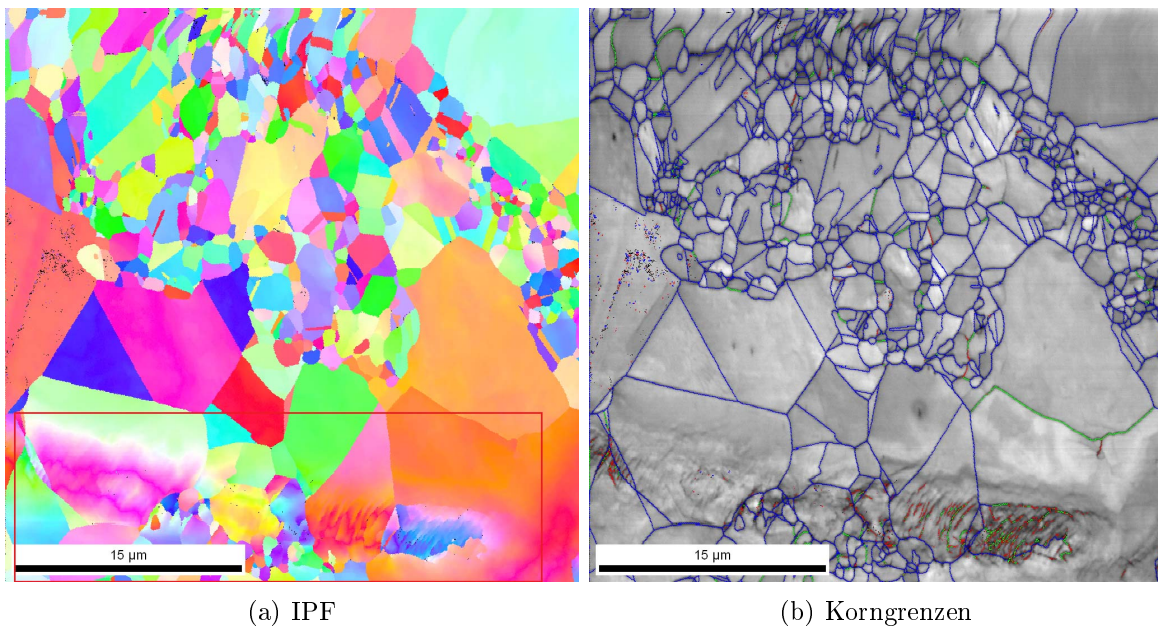


Abbildung 7.2.

Einen Ansatz könnten auch in diesem Fall die Ergebnisse von Srolovitz liefern, da auch die Herstellung von Harmonischem Nickel ein Prozess aus kombinierter Verformung und anschließender Erholung ist. Denkbar ist, dass die Korngrenzen zwischen großen Körnern und feinkörnigen Bereichen in der Erholung besonderen Spannungen ausgesetzt werden, da offensichtlich besonders häufig an Tripelpunkten erhöhte Spannungen auftreten und eine solche Grenzfläche gleich mehrere Tripelpunkte in Reihe enthält. Dieser Ansatz könnte durch weitere TEM-Untersuchungen oder auch Simulationen näher untersucht werden.

Ein sonderbarer Fall, der nicht weiter verfolgt werden konnte, war der folgende: In Harmonischem Nickel konnten die in 7.3 abgebildeten Artefakte beobachtet werden. Diese sind zwar nicht wiedergefunden worden, aber sie sind insofern erwähnenswert, da es sich wohl nicht um einen Messfehler handeln dürfte. Die Mikrostruktur changiert über kleine Abstände stark, ohne jedoch ein „matching“ der Kikuchi-pattern zu unterbinden, wie es bei stark gestörten Oberflächen der Fall wäre. Es ist natürlich denkbar, dass dieses Artefakt durch die Probenpräparation entstanden ist.



**Abbildung 7.3.:** Auffälliges Feature in Harmonischem Nickel 'as prepared'. In (b) sind die Korngrenzen anhand der Missorientierung zwischen benachbarten Regionen eingezeichnet. Blau beschreibt Großwinkelkorngrenzen. Grün beschreibt Kleinwinkelkorngrenzen. Rot beschreibt Orientierungsunterschiede unter  $5^\circ$ .

# A. Abstract

The content of this work focuses on three different ways of severe plastic deformation. The chapters cover 99,6% pure Nickel deformed by Equal Channel Angular Pressing and Accumulative Roll Bonding and a material called Harmonic Nickel. It could be shown that all three materials showed the possibility to contain ultra-fast diffusion paths in the form of special grain-boundaries. In the case of ARB-Nickel an additional thermal treatment is necessary to open these diffusion paths. It is important to differentiate these from opening porosities. In the case of ECAP-Nickel it was possible to show, that the microstructure and thermal stability of the as prepared samples depended highly on the state before deformation in a way that was not assumed under certain concepts like the effective temperature concept. In harmonic Nickel ultrafast diffusion was found, even though the microstructure did not contain a dislocation density as high as in SPD-materials. It wa