

Atomic Transport and Relaxation Kinetics in Nanocrystalline and Severely Deformed Copper

Matthias Wegner

- 2015 -

Institut für Materialphysik

Atomic Transport and Relaxation Kinetics in Nanocrystalline and Severely Deformed Copper

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

vorgelegt von
Matthias Wegner
aus Iserlohn

- 2015 -

Dekan:	Prof. Dr. Christian Weinheimer
Erster Gutachter:	Prof. Dr. Gerhard Wilde
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Wolfgang Sprengel
Tag der mündlichen Prüfung:	
Tag der Promotion:	

Contents

Abbreviations	vii
1 Introduction	1
2 Fundamentals	5
2.1 Severe Plastic Deformation	5
2.1.1 High Pressure Torsion	5
2.2 Interfaces in Polycrystals	12
2.2.1 Grain Boundaries	12
2.2.1.1 Low Angle Grain Boundaries	15
2.2.1.2 High Angle Grain Boundaries	16
2.2.1.3 Non Equilibrium Grain Boundaries	23
2.2.2 Triple Junctions	27
2.3 Atomic Transport in Polycrystals	28
2.3.1 Grain Boundary Diffusion in Metals	29
2.3.1.1 Fisher Model of Grain Boundary Diffusion	29
2.3.2 Kinetic Regimes of Grain Boundary Diffusion	34
2.3.2.1 A Regime of Grain Boundary Diffusion	34
2.3.2.2 B Regime of Grain Boundary Diffusion	36
2.3.2.3 C Regime of Grain Boundary Diffusion	37
2.3.2.4 Diffusion in a hierarchic microstructure	37
3 Atomic Transport in Nanocrystals	43
3.1 Grain Boundary and Triple Junction Diffusion in Nanocrystalline Copper	44
3.1.1 Results	46
3.1.1.1 Microstructure	46
3.1.1.2 Diffusion Measurements	49
3.1.2 Analysis & Discussion	50
3.1.2.1 Grain Boundary Energy	51
3.1.2.2 The "Size-Effect" in Grain Boundary Diffusion	52
3.1.2.3 Influence of Triple Junction Diffusion	54
3.1.2.4 Summary	56
4 Percolating Porosity in Severely Deformed Metals	59

4.1	Percolating Porosity in HPT Deformed Copper	61
4.1.1	Results	64
4.1.1.1	Microstructure	64
4.1.1.2	Radiotracer Measurements	67
4.1.2	Analysis & Discussion	70
4.1.2.1	Effect of Material's Purity	71
4.1.2.2	Deformation / Annealing Temperature	71
4.1.2.3	Effect of Quasi-Hydrostatic Pressure	74
4.1.2.4	Anisotropy of Deformation-Induced Porosity Channels	75
4.1.2.5	Model of Percolating Porosity Formation	76
4.1.2.6	Summary	79
5	Atomic Transport in Severely Deformed Metals	81
5.1	Atomic Transport in HPT Deformed Copper	82
5.1.1	Results	82
5.1.1.1	Microstructure	82
5.1.1.2	Calorimetry	92
5.1.1.3	Diffusion Measurements	101
5.1.2	Analysis & Discussion	110
5.1.2.1	Recrystallization Kinetics	110
5.1.2.2	Diffusion	114
5.1.2.3	Summary	127
5.1.2.4	Comparison with Diffusion Data in SPD FCC Metals	128
6	Summary	133
7	Zusammenfassung	135
A	Calorimetric Measurements	137
	Bibliography	145
	Lebenslauf	167
	Publikationen	169
	Danksagung	171
	Erklärung	173

Chapter 6

Summary

Early studies on grain boundary diffusion in severely deformed materials reported inconsistent results. Some reported that atomic transport matched diffusion along relaxed high angle grain boundaries [180] which represent the fastest short circuit diffusion path in relaxed, coarse grained metals, while other reports showed evidence of diffusivities increased by orders of magnitude [181]. More recent studies undoubtedly proved the occurrence of increased diffusivities [53][54][55]. For ECAP deformed Ni the concept of non equilibrium grain boundaries [9] was shown to work reasonably well [78], while it was shown to be not useful for ECAP deformed Cu [55], instead a more complex non equilibrium grain boundary state was suggested, but not further specified. In this work, the concept of a hierarchic microstructure established by Ribbe et al. [55] for ECAP deformed Cu was successfully transferred to HPT deformed Copper. The occurrence of "ultra fast diffusion"¹ was experimentally verified. It could be shown that the model of non equilibrium grain boundaries [9] is not applicable to severely deformed copper, instead an alternative model, so called "relaxed high energy grain boundaries", has been proposed and the defect energy of those defects could be measured.

In addition to ultra fast diffusion the existence of percolating porosity and its

¹The term "ultra fast diffusion" refers to short circuit diffusion paths along which atomic transport is accelerated with respect to relaxed high angle grain boundaries.

dependence on the experimental parameters in HPT deformed Cu has been investigated. Based on the systematical variation of the experimental parameters and their relation to the occurrence of porosity an optimal processing window could be defined in which porosity is minimized while still reaching a homogeneous ultrafine grained microstructure and the amount of porosity could be estimated to approximately 1 ppm. The findings agree with the model of porosity formation proposed in [136]. For the first time, an anisotropy in porosity formation could be identified giving new insights into its formation during processing.

Based on grain boundary diffusion measurements in almost theoretically dense nanocrystalline copper ($\rho_{nc}^{Cu} \geq 98\%$) an upper limit for triple junction could be estimated ($D_{tj} \leq 10^3 \cdot D_{gb}$, in the temperature interval from 420 K to 470 K). The findings agree with reports on positive triple line energies [58][57][59] and enhanced diffusion along such defects [121][122]. Furthermore, it was shown that there is no so called "grain size effect" on diffusion kinetics for grain sizes $d \geq 35 \text{ nm}$.

Chapter 7

Zusammenfassung

Erste Studien an stark plastisch deformierten Materialien haben, teilweise, kontroverse Ergebnisse hervorgebracht. Einige Veröffentlichungen berichteten von Diffusivitäten auf dem Niveau von relaxierten Großwinkelkorngrenzen [180], welche den schnellsten Kurzschlussdiffusionspfad in einem relaxiertem, grobkörnigen Metall darstellen, während andere Studien um Größenordnungen erhöhte Diffusivitäten nachwiesen [181]. In aktuellen Studien hingegen wurde eine beschleunigte Diffusionskinetik zweifelsfrei nachgewiesen [53][54][55]. Während das Konzept der Nichtgleichgewichts-Korngrenzen [9] für den Fall von ECAP deformiertem Ni hinreichend gut angewendet werden kann [78], sind die Ergebnisse in ECAP deformiertem Kupfer nicht aufgrund dieses Modells zu erklären [55]. Stattdessen wurde ein komplexerer Korngrenzenzustand, als durch das Modell von Nazarov [9] angenommen, postuliert, welcher aber nicht weiter spezifiziert wurde. In dieser Arbeit konnte, ähnlich wie im Fall des ECAP deformiertem Kupfers [55], eine hierarchische Mikrostruktur nachgewiesen werden und das Auftreten von "ultra schneller Diffusion"¹ wurde experimentell nachgewiesen. Es wurde gezeigt, dass das Modell der Nichtgleichgewichts-Korngrenzen [9] im Allgemeinen nicht anwendbar ist, um die beschleunigte Diffusionskinetik in stark plastisch deformiertem Kupfer

¹Der Ausdruck "ultra schnelle Diffusion" bezieht sich auf Diffusionswege entlang derer, bezogen auf relaxierte Großwinkelkorngrenzen, atomarer Transport beschleunigt ist.

zu erklären. Alternativ wurde ein Modell, so genannte relaxierte Hochenergie-Korngrenzen, vorgeschlagen um die experimentellen Befunde zu erklären und die Exzessenergie dieser Korngrenzen bestimmt.

Zusätzlich zu "ultra schneller Diffusion" wurde die Existenz von perkolierter Porosität nachgewiesen und deren Abhängigkeit von experimentellen Parametern an stark plastisch deformiertem Kupfer untersucht. Aufgrund systematischer Variationen der Prozessparameter und der Untersuchung von deren Einfluß auf das Auftreten von Porosität konnte ein optimales Prozessfenster definiert werden, um Porosität zu minimieren und zeitgleich eine homogene, ultra feinkörnige Mikrostruktur zu erhalten. Der Anteil an perkolierter Porosität konnte zu ungefähr einem ppm abgeschätzt werden. Die Befunde stimmen mit bekannten Modellen zur Entstehung von Porosität überein [136]. Zum ersten mal konnte eine Anisotropie in der Porositätsbildung nachgewiesen werden, was zu tiefergehendem Verständnis in Bezug auf deren Entstehung geführt hat.

Aufgrund von Korngrenzen-Diffusionsmessungen in nahezu theoretisch dichtem Kupfer ($\rho_{nc}^{Cu} \geq 98\%$) konnte eine obere Grenze für die Tripellinien-Diffusion abgeschätzt werden ($D_{tj} \leq 10^3 \cdot D_{gb}$, in einem Temperaturintervall von 420 bis 470 K). Diese Abschätzung bekräftigt Veröffentlichungen zu positiven Tripellinienenergien [58][57][59] und über beschleunigte Transportkinetik entlang von Tripellinien [121][122]. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass, für Korngrößen $d \geq 35 \text{ nm}$, kein Größeneffekt, in Bezug auf die Transportkinetik, existiert.