



universität  
wien

# DIPLOMARBEIT

Titel der Diplomarbeit

Defektanalyse von hochverformten  
Nanometallen mittels dynamischer  
Differenzkalorimetrie

Verfasser

Ismar Mulalić

angestrebter akademischer Grad

Magister der Naturwissenschaften (Mag.rer.nat)

Wien, 2013

Studienkennzahl lt. Studienblatt:

A 411

Studienrichtung lt. Studienblatt:

Physik

Betreuer:

Ao. Univ.-Prof. Dr. Erhard Schafner



## **Kurzfassung**

Die Mikrostruktur und deren Entwicklung sind für die makroskopischen Eigenschaften von Materialien entscheidend. Vor allem wenn diese durch Methoden der „Severe Plastic Deformation“ (SPD) oder ultrahohen plastischen Verformung ultrafeinkörnig oder nanokristallin gemacht werden. „High Pressure Torsion“, also Torsion unter hohem hydrostatischem Druck eignet sich besonders zur systematischen Untersuchung dieser Art von Materialien. Mittels „Differential Scanning Calorimetry“ (DSC) ist es möglich die durch diese Hochverformung eingebrachten Gitterdefekte zu trennen und zu quantifizieren.

Für HPT-verformtes Nickel zeigt sich, dass die Reinheit des Materials eine entscheidende Rolle für verbleibende Konfiguration von Leerstellen spielt. „Pinning“ von Leerstellen an Fremdatomen führt zur Bildung von Leerstellenagglomeraten, die bei gleicher Temperatur wie Versetzungen ausheilen.

In HPT-verformten Titan und Hafnium konnten erhebliche Konzentrationen der Einzel- und Doppelleerstellen nach HPT-Verformung festgestellt werden, welche nach Ausheilung zu einem deutlichen Festigkeitsverlust führen. Dabei ordnen sich die verbleibenden Defekte -Leerstellenagglomerate und Versetzungen- so an, dass nach deren Verlust bei weiterer thermischer Behandlung wenig bis gar keine Festigkeitsänderung feststellbar ist.

In Kobalt dürften sich die verformungsinduzierten Leerstellen, wie im unreineren Nickel, zu sesshafteren Leerstellenagglomeraten arrangieren welche dann bei gleicher Temperatur wie die vorhandenen Versetzungen aktiviert werden.

Alle Materialien sind statischen Erholungseffekten bei hohen Verformungsgraden nach Entlasten des hydrostatischen Druckes unterworfen. Die Änderung der Mikrostruktur wird durch Wechselwirkung von beweglich gewordenen Leerstellen mit Versetzungen und Korngrenzen hervorgerufen.



## **Abstract**

The microstructure and its evolution are essential for the macroscopic properties of materials, especially when these are processed by methods of Severe Plastic Deformation (SPD) to become ultrafine-grained or nanocrystalline. High pressure torsion represents a method to be particularly suitable to perform systematic investigations of these materials. Differential Scanning Calorimetry (DSC) enables to separate and quantify the lattice defects induced by these extreme deformations.

It is shown that for HPT-deformed Nickel the purity of the material plays an important role for the residual configuration of the produced vacancies. Pinning of vacancies on impurities leads to the formation of vacancy-agglomerates, which anneal at equal temperatures like dislocations.

In HPT-deformed Titanium and Hafnium considerable concentrations of the single and double vacancies have been found after HPT-deformation. Their annealing leads to a massive loss of strength. In this process, the residual defects, vacancy agglomerates and dislocations rearrange and lead to low significant or no effect on strength upon their annealing.

Like in less pure Nickel, in Cobalt the deformation induced vacancies arrange to more sessile agglomerates, which anneal at same temperatures like the produced dislocations. All materials show static recovery effects after high deformation degrees when the hydrostatic pressure is released. The change of the microstructure is induced by the interaction of vacancies at dislocations and grain boundaries.



## Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung .....	7
2	Theorie .....	9
2.1	Idealer Kristall .....	9
2.2	Gitterdefekte.....	10
2.2.1	Punktdefekte.....	11
2.2.2	Versetzungen .....	12
2.2.3	Linienspannung und Versetzungsdichte .....	16
2.2.4	Korngrenzen und Kleiwinkelkorngrenzen .....	17
2.3	Elastische und Plastische Deformation von Metallen.....	19
2.3.1	Die Spannungs-Dehnungs-Kurve.....	20
2.3.2	Gleitvorgang.....	22
2.3.3	Frank-Read Quelle.....	24
2.3.4	Produktion von Punktdefekten durch plastische Verformung .....	25
2.3.5	Diffusion von Leerstellen .....	28
2.3.6	Das Modell von Saada .....	29
2.4	Severe Plastic Deformation (SPD) .....	30
2.4.1	Equal Channel Angular Pressing (ECAP) .....	31
2.4.2	High Pressure Torsion (HPT).....	33
3	Experimentelles.....	35
3.1	Proben.....	35
3.1.1	Nickel.....	35
3.1.2	Titan .....	35
3.1.3	Hafnium.....	35
3.1.4	Kobalt .....	36
3.2	Probenpräparation.....	37
3.3	HPT-Verformung .....	37
3.4	Thermische Analyse (TA).....	39
3.4.1	Differential Scanning Calorimetry (DSC) .....	40

## Inhaltsverzeichnis

3.4.2	Differential Thermal Analysis (DTA) .....	43
3.5	Die DSC-Messung .....	44
3.5.1	Aufbau und Messanordnung.....	44
3.5.2	Auswertung der DSC-Kurven .....	45
4	Resultate.....	48
4.1	Nickel.....	48
4.2	Titan.....	54
4.3	Hafnium .....	56
4.4	Kobalt .....	58
5	Dissskusion.....	60
5.1	Nickel.....	60
5.2	Titan.....	66
5.3	Hafnium .....	70
5.4	Kobalt .....	74
6	Zusammenfassung.....	77
	Nickel.....	77
	Titan.....	78
	Hafnium .....	78
	Kobalt .....	79
	Literaturverzeichnis.....	80

## 1. Einleitung

Diese Diplomarbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Mikrostruktur nanostrukturierter Metalle, welche durch „Severe Plastic Deformation“ (SPD) hergestellt wurden, mittels „Differential Scanning Calorimetry“ (DSC). Die Mikrostruktur ist sehr entscheidend für viele physikalische makroskopische Eigenschaften. Vor allem die mechanischen Eigenschaften sind dabei von großem Interesse, da sie die Anwendungsmöglichkeiten, Weiterverarbeitung und Haltbarkeit dieser Materialien bestimmen. Dabei werden zur Untersuchung folgende Metalle herangezogen: Nickel, Titan, Hafnium und Kobalt.

Neben Transmissionselektronenmikroskopie und Linienprofilanalyse zählt Kalorimetrie (DSC) zu den wichtigsten Methoden zur erfolgreichen Charakterisierung der Mikrostruktur der ultrafeinkörnigen bis nanokristallinen Metalle nach SPD. Im idealen Fall ist es möglich sowohl die Natur als auch die Quantität sowie die Ausheilungstemperatur der im Kristallgitter vorhandenen Defekte zu bestimmen. Ist das nicht der Fall bringt die Kombination mit anderen komplementären Untersuchungsmethoden ein differenziertes und abgerundetes Bild der untersuchten Mikrostruktur.

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung von nanostrukturiertem Nickel, Titan, Hafnium und Kobalt mittels „High Pressure Torsion“ (HPT) unter Variation des Verformungsgrades und des hydrostatischen Druckes, sowie der Charakterisierung der dabei entstandenen Mikrostruktur mittels Kalorimetrie. Im Detail ist die Aufgabenstellung wie folgt zusammenzufassen:

- Untersuchung der Mikrostruktur von 99,99% Nickel nach Verformung zu verschiedenen Verformungsgraden und unter verschiedenen hydrostatischen Drücken.
- Untersuchung der mikrostrukturellen Entwicklung von Titan, Hafnium und Kobalt mit fortschreitender Verformung unter 8 GPa.

## 1. Einleitung

- Korrelation der mikrostrukturellen Ergebnisse nach Kalorimetrie mit dem Festigkeitsverhalten nach gezielter thermischer Behandlung zur Klärung der defektspezifischen Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften.

Dafür ist es notwendig eine große Anzahl von Proben mittel HPT zu verformen und mittels Kalorimetrie sorgfältig zu vermessen, um die sich einstellende Mikrostruktur systematisch zu untersuchen. Die Arbeit teilt sich in mehrere Kapitel: Im theoretischen Teil (Kapitel 2) werden die Grundlagen der plastischen Verformung, Gitterdefekte und der „Severe Plastic Deformation“ erläutert. Kapitel 3 bringt detaillierte Informationen über das untersuchte Material, die Probenpräparation, die Verformung sowie über die Durchführung und Auswertung der kalorimetrischen Messungen. Das Kapitel 4 beinhaltet die Resultate der DSC-Messungen in graphisch aufbereiteter Form: die Abhängigkeit der Peak-Temperaturen und der in den verformungsinduzierten Defekten gespeicherten Energie in Abhängigkeit von der Scherverformung bzw. des hydrostatischen Druckes. Diese Resultate werden in Kapitel 5 (Diskussion) unter Berücksichtigung der aktuellen einschlägigen Literatur analysiert und diskutiert und in einem möglichst abgerundeten Bild dargestellt.

## 2. Theorie

### 2.1 Idealer Kristall

Einen idealen Kristall kann man definieren als eine unendliche Wiederholung von identischen Gruppen von Atomen oder einzelnen Atomen. Diese Atome nennt man Basis und der Satz von mathematischen Punkten, an denen die Gruppen von Atomen oder einzelne Atome angebracht sind nennt man Gitter [1].

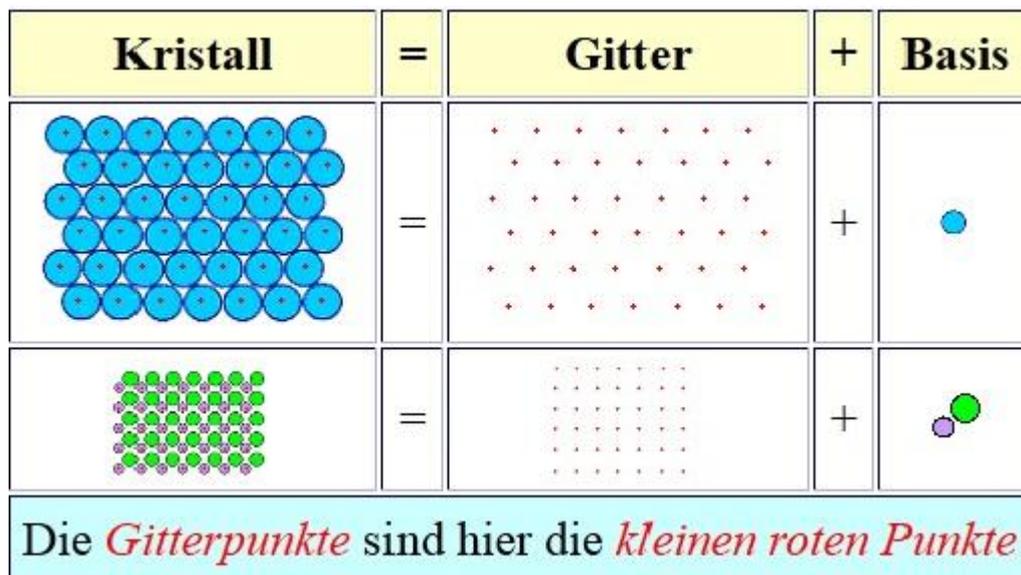


Abbildung 2.1 Ein idealer Kristall [2]

Die Einheitszelle eines Kristallgitters ist definiert durch 3 nicht planare Vektoren  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  und  $\mathbf{a}_3$ , auch Basisvektoren genannt, die ein Parallelepiped aufspannen. Durch deren Aneinanderreihen im Raum spannt man ein Translationsgitter auf, dessen jeder einzelne Punkt durch einen Vektor  $\mathbf{r}$  beschreibbar ist:

$$\mathbf{r} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c} \quad (2.1)$$

wobei  $n_1, n_2$  und  $n_3$  ganze Zahlen sind.

## 2. Theorie

Wenn eine Einheitszelle nur einen Gitterpunkt beinhaltet, dann heißt sie primitive Einheitszelle und das so erhaltene Gitter heißt Bravaisgitter.<sup>1</sup>

Es gibt 14 Bravaisgitter, die in 7 Kristallsysteme aufgeteilt sind. Bei den Metallen sind dichtest gepackte Kristallgitter wie kfz (kubisch flächenzentriertes), krz (kubisch raumzentriertes) und hdp (hexagonal dichteste Kugelpackung) am wichtigsten.

### 2.2 Gitterdefekte

Ein idealer Kristall ist ein Grenzfall, der in der Natur nie vorkommt. Ein realer Kristall enthält in seiner Kristallstruktur Unregelmäßigkeiten, die zu Abweichungen der Periodizität des idealen Kristallgitters führt. Diese Störungen, auch Gitterdefekte genannt, spielen eine entscheidende Rolle bei der Bestimmung von Materialeigenschaften, speziell von Metallen und deren Legierungen. Die Klassifikation von Gitterdefekten erfolgt auf Grund ihrer Dimensionen, d.h. ihrer räumlichen Ausdehnung im Kristallgitter:

- Nulldimensionale Defekte oder Punktdefekte haben eine Ausdehnung von einem Atom. Sie unterteilen sich in: Leerstellen, Zwischengitterdefekte und Substitutionsdefekte.
- Eindimensionale Defekte, auch Versetzungen oder Liniendefekte genannt. Das sind: Schraubenversetzungen, Stufenversetzungen und Gemischte Versetzungen.
- Zweidimensionale Defekte sind: Korngrenzen, Phasengrenzflächen, Stapelfehler.
- Dreidimensionale Defekte sind Fremdphasen in einem Kristall. Sie manifestieren sich durch geschlossene Hohlräume, die mit Gas oder Flüssigkeit ausgefüllt sind und durch Einschlüsse (feste Fremdphase).

---

<sup>1</sup> Auguste Bravais, französischer Wissenschaftler (1811-1863)

### 2.2.1 Punktdefekte

Leerstellen sind unbesetzte Gitterplätze in einem Kristall. Sie sind die bedeutendsten Punktdefekte, weil sie eine entscheidende Rolle für die Diffusion darstellen. Das ist besonders stark ausgeprägt bei hohen Temperaturen, wenn die Atome oft ihre Positionen wechseln und dabei unbesetzte Plätze hinterlassen. Leerstellen entstehen bei plastischer Verformung, Kristallwachstum, hohen Temperaturen oder Bestrahlung mit ausreichender Intensität. Ein Zwischengitterdefekt entsteht durch Besetzung des Raums einer Elementarzelle in der Umgebung von besetzten Gitterplätzen. Folge dieser zwei Anomalien in einem Gitter ist dessen Verziehung um die angesiedelten Defekte (siehe Abbildung 2.2). Im Gegensatz zu Leerstellen, ist die Konzentration eingebauter Zwischengitteratome nicht temperaturabhängig. Die Konzentration von Leerstellen im thermischen Gleichgewicht ist gegeben durch [3]:

$$c_L^a = \exp\left(\frac{S_v^L}{k}\right) \exp\left(-\frac{H_B^L}{kT}\right) \quad (2.2)$$

- $c_L^a$  atomare Leerstellenkonzentration
- $S_v^L$  Änderung der Schwingungsentropie pro Leerstelle
- $H_B^L$  Bildungsenthalpie einer Leerstelle
- $k$  Boltzmann-Konstante
- $T$  absolute Temperatur.

Aus (2.2) kann man schließen, dass für  $T \rightarrow 0$ ,  $c_L^a \rightarrow 0$ . Das bedeutet, dass eine gewisse Anzahl an Leerstellen immer verbleibt, obwohl keine thermische Aktivität vorhanden ist.

## 2. Theorie

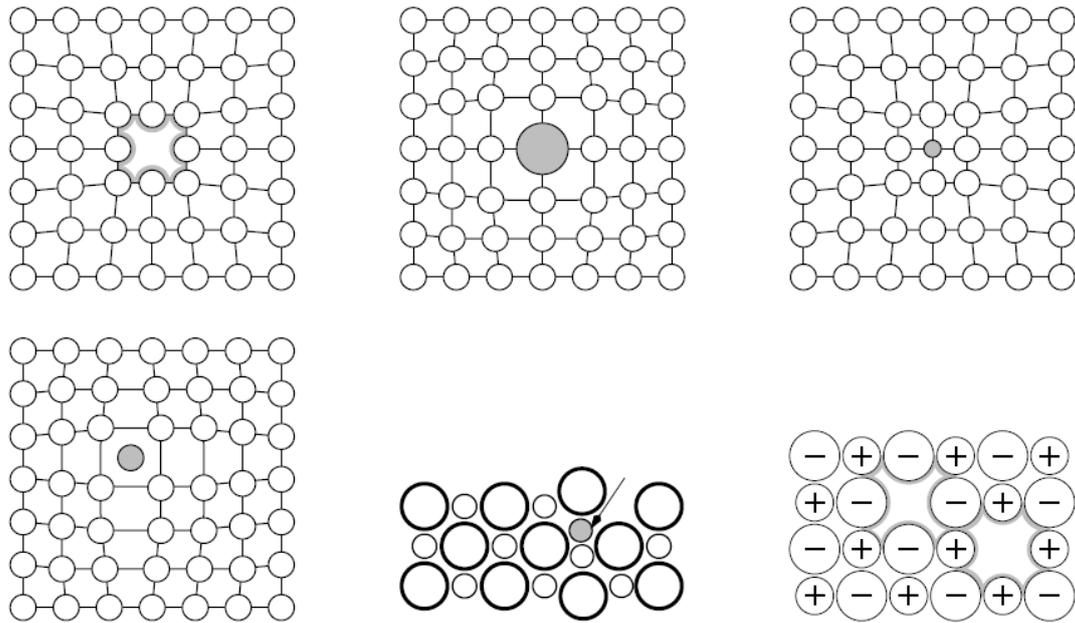


Abbildung 2.2 Überblick über die verschiedenen Typen von Punktdefekten. Leerstelle, großes Fremdatom, kleines Fremdatom, (obere Reihe), Zwischengitteratom, Frenkel-Defekt, Shottky-Defekt (untere Reihe) [3]

### 2.2.2 Versetzungen

Versetzungen sind eindimensionale Defekte im Kristallgitter, die für dessen plastische Verformung verantwortlich sind. Sie entstehen beim Phasenübergang aus der Schmelze in den festen Zustand oder bei der Materialverformung [4]. Versetzungen können nicht innerhalb eines Kristalls enden, sie gehen immer durch den Kristall bis zu seiner Oberfläche oder bilden einen Versetzungsring [5]. Sie werden durch den Burgers-Vektor  $\mathbf{b}$  und ihre Versetzungslinie  $s$  mit dem Einheitsvektor  $\mathbf{s}$ , tangential zur Versetzungslinie charakterisiert. Der Burgers-Vektor  $\mathbf{b}$  ist ein Vektor durch dessen Betrag und Richtung die Verzerrung des Kristallgitters durch eine Versetzung bestimmt ist. Er wird durch den Burgers-Umlauf definiert.

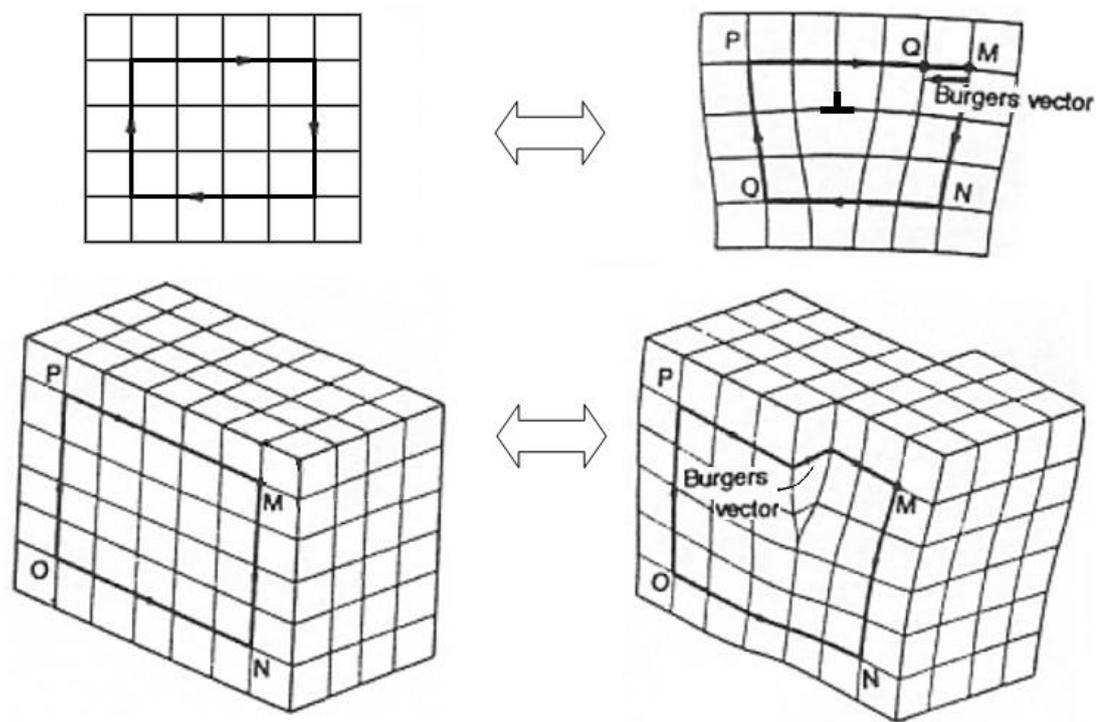


Abbildung 2.3 Bestimmung des Burgers-Vektors für eine Stufenversetzung (oben), und eine Schraubenversetzung (unten) [6]

Der Burgers-Vektor wird so ermittelt, dass im nicht verformten Bereich eine geschlossene Linie gezogen wird (in mathematisch positiver Richtung). Die gleiche geschlossene Linie wird dann im deformierten Kristall um einer Versetzung herum wieder gezogen. Der Anfangs- und Endpunkt stimmen nicht überein. Sie unterscheiden sich um einen Burgers-Vektor.

Die Klassifizierung in Stufen- und Schraubenversetzungen kann man auf Grund der Orientierung des Burgers-Vektors in Bezug zu der Versetzungslinie machen. Bei den Stufenversetzungen ist der Burgers-Vektor normal zum Linienvektor und bei den Schraubenversetzungen liegt der Burgers-Vektor parallel zum Linienvektor (siehe Abbildung 2.4). Der Burgers-Vektor ändert sich entlang einer Versetzungslinie nicht. Sein Betrag und Richtung bleiben erhalten.

## 2. Theorie

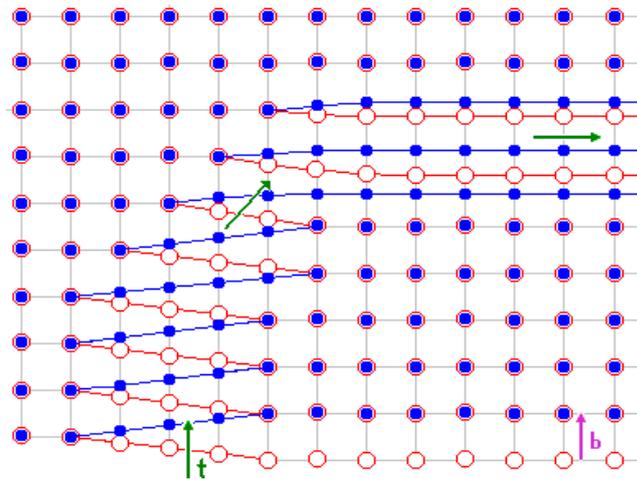


Abbildung 2.4 Gemischte Versetzung bestehend aus einer Schraubenversetzung (unten) und einer Stufenversetzung (oben) mit den zugehörigen Linienvektoren  $t$  und dem Burgers-Vektor  $b$  [7]

Die Entstehung einer Stufenversetzung kann man sich durch Einschieben einer zusätzlichen Halbebene ins perfekte Kristallgitter vorstellen, die am inneren Rand eine Verzerrung bewirkt (siehe Abbildung 2.5).

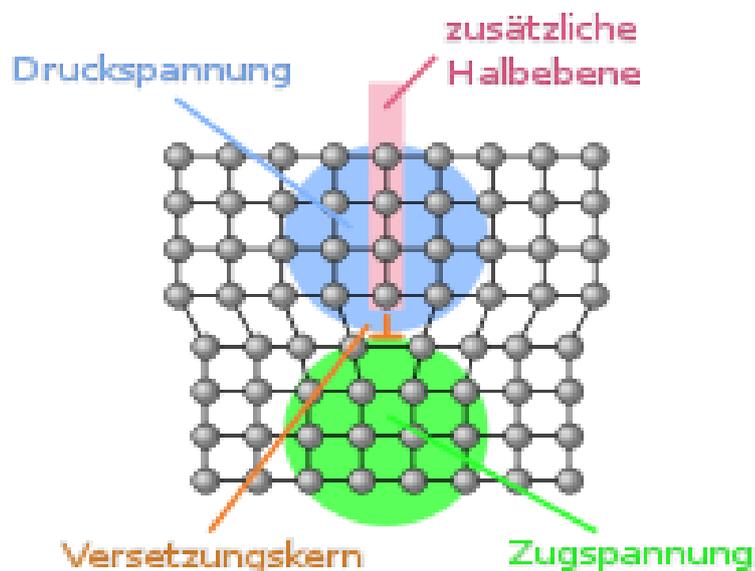


Abbildung 2.5 Darstellung einer Versetzung in einem Kristall: Der ideale Kristall wird teilweise aufgetrennt und in den entstandenen Spalt wird die Halbebene eingeschoben [8]

Die Atome, die oberhalb Versetzungslinie liegen sind durch die eingefügte Halbebene einem höheren Druck ausgesetzt als sonst (blau gefärbter Bereich). Die unterhalb der Versetzungslinie liegenden Atome erfahren im Gegensatz zu den oben liegenden Atomen, eine Zugspannung (grün gefärbter Bereich).

Die Entstehung einer Schraubenversetzung wurde in der Abbildung 2.6 veranschaulicht.

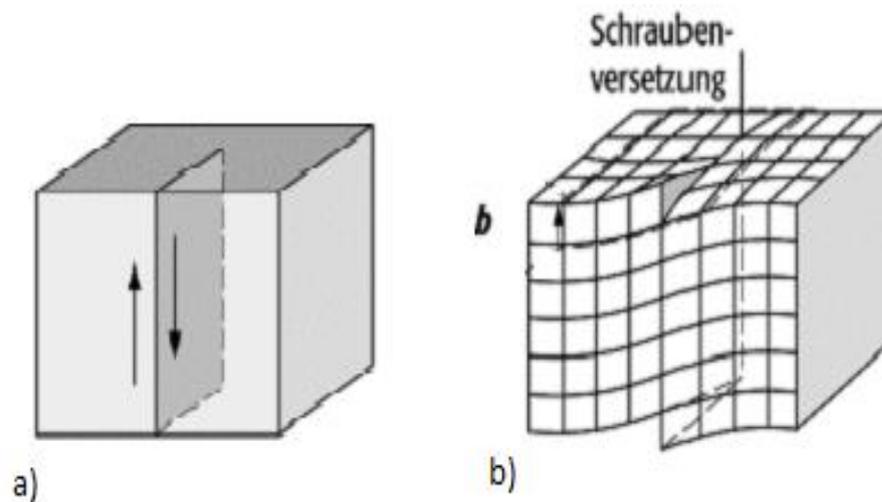


Abbildung 2.6 Darstellung einer Schraubenversetzung in einem Kristall: Der ideale Kristall wird teilweise aufgetrennt a) und um eine elementare Zelle geschert b). [9]

Der ideale Kristall wurde teilweise aufgeschnitten a) und anschließend entlang der Schnittebene um einen Atomabstand abgeschert b).

Gemischte Versetzungen bestehen aus Stufen- und Schraubenversetzungen.

## 2. Theorie

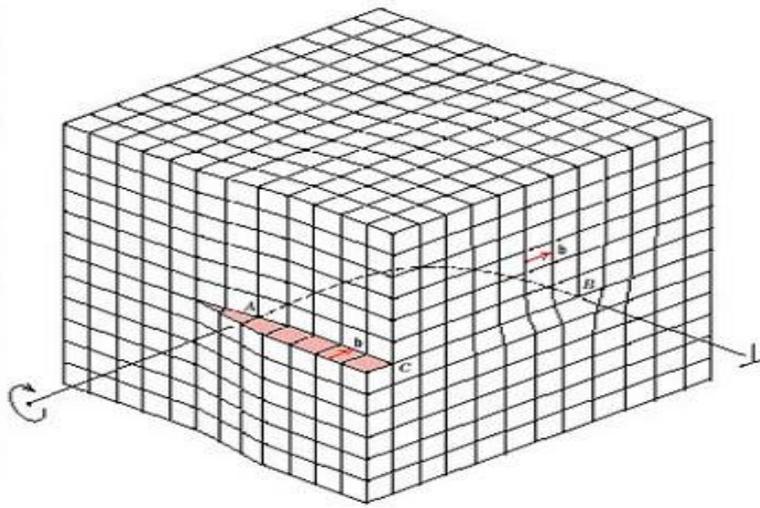


Abbildung 2.7 Gemischte Versetzung bestehend aus einer Schraubenversetzung und einer Stufenversetzung. [10]

In realen Kristallen kommt es vor, dass zwei Versetzungen, die in der gleichen Gleitebene gleiten, aufeinander treffen. Falls ihre Burgers-Vektoren die gleichen Beträge haben aber antiparallel sind und sie gleiche Linienvektoren haben, vernichten sich die Versetzungen (Versetzungsnihilation). Das sind sogenannte antiparallele Versetzungen. Das gilt auch für Versetzungen mit gleichen Burgers-Vektoren aber antiparallelen Linienvektoren.

### 2.2.3 Linienspannung und Versetzungsdichte

Durch Verzerrung des Gitters erzeugen Versetzungen Spannungsfelder im umgebenden Kristall. Sie speichern eine Energie die proportional zur Länge der Versetzungslinie ist. Diese Energie stammt von den umgebenden Atomen, die sich nicht in Gleichgewichtslage befinden (Lage mit der niedrigsten Energie). Die gespeicherte Energie einer Versetzung in Bezug auf eine Einheitslänge nennt man Linienspannung.

Für Stufenversetzungen gilt [11]:

$$T_L = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R_1}{R_0} \quad (2.3)$$

Für Schraubenversetzungen gilt [11]:

$$T_L = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R_1}{R_0} \quad (2.4)$$

$G$  ist Schubmodul,  $\mathbf{b}$  Burgers-Vektor,  $R_0$  der innere Abschneideradius,  $R_1$  der äußere Abschneideradius und  $\nu$  die Poissonzahl.

Die Versetzungsdichte ist definiert als die Gesamtlänge der Versetzungslinien pro Volumeneinheit. Die zugehörige Dimension ist  $[\frac{m}{m^3}] = [m^{-2}]$ .

Die gespeicherte Energie der Versetzungen steht folgendermaßen in Zusammenhang mit der Versetzungsdichte [12]:

$$E_{stor} = Gb^2 \frac{N}{4\pi\kappa} \ln((b\sqrt{N})^{-1}) \quad (2.5)$$

$N$  ist Versetzungsdichte,  $\kappa$  ist das gewichtete Mittel von 1 und  $(1-\nu)$  proportional zum Anteil von Schrauben- und Stufenversetzungen.

#### 2.2.4 Korngrenzen und Kleiwinkelkorngrenzen

Ein Korn ist ein durch eine Korngrenze vom Nachbarkorn getrennter Kristall, der auch als Kristallit bezeichnet wird [13]. Festkörper bestehen überwiegend aus einer Vielzahl winziger Kristallite, also aus polykristallinem Material. Sie können sich voneinander in ihrer Orientierung, atomarer Ordnung oder sogar Zusammensetzung unterscheiden. Die Korngrenzen sind schmale Übergangszonen mit gestörter atomarer Anordnung [4]. An den Korngrenzen enden die Gleitebenen eines Korns. Das stellt für gleitende Versetzungen ein unüberwindbares Hindernis dar, an dem sie sich aufstauen. Umso größer die Körner sind desto mehr Versetzungen stauen an der Korngrenze.

## 2. Theorie

Proportional mit der Anzahl der angestauten Versetzungen steigt die lokale Spannung die sie produzieren. Das macht Versetzungsgleiten über die Korngrenze möglich.

Der von Korngrenzen verursachte Festigkeitsanstieg ist der Quadratwurzel des Korndurchmessers  $d$  umgekehrt proportional [14]:

$$\Delta\tau_{KG} \sim \frac{1}{\sqrt{d}} \quad (2.6)$$

Das ist sogenannte Hall-Petch Beziehung.

Kleinwinkelkorngrenzen sind Korngrenzen mit einem Kippwinkel von bis zu  $15^\circ$  und bestehen aus aufgereihten Versetzungen mit einer niedrigen lokalen Spannung. Der Energiegehalt einer Kleinwinkelkorngrenze fällt mit abnehmendem Winkel zwischen zwei Körnern, d.h. verringert sich mit zunehmendem Abstand der Versetzungen.

Kleinwinkelkorngrenzen aus Stufenversetzungen werden als Kippkorngrenzen und jene aus Schraubenversetzungen als Verdrehungskorngrenzen bezeichnet [4].

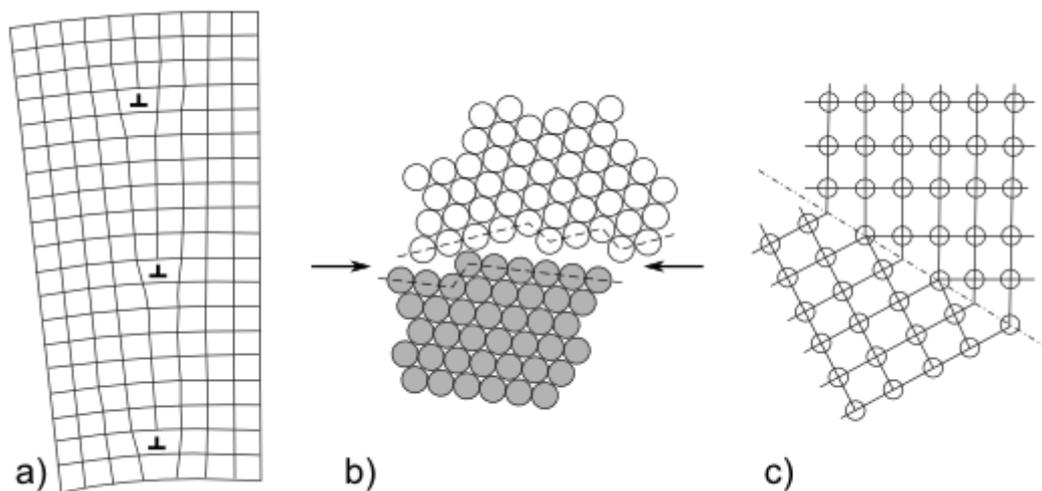


Abbildung 2.8 a) Kleinwinkelkorngrenze, b) Großwinkelkorngrenze, c) Zwillingsgrenze [15]

Wenn sich durch eine Grenze getrennte Bereiche in ihrer chemischen Zusammensetzung und/oder ihren Gitterparametern unterscheiden, dann liegen sie in verschiedenen Phasen vor und die Grenze heißt Phasengrenze [15].

### 2.3 Elastische und Plastische Deformation von Metallen

Wirkt man mit einer Kraft  $F$  auf Fläche  $A$  eines Körpers, wird in ihm eine Spannung  $\sigma$  hervorgerufen wobei:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2.7)$$

Dadurch wird die Länge  $l$  des Festkörpers um  $\Delta l$  geändert, was als lineare Dehnung bezeichnet wird:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} \quad (2.8)$$

Der Zusammenhang der linearen Dehnung und der Spannung  $\sigma$  ist durch das Hookesche Gesetz definiert:

$$\sigma = \varepsilon E \quad (2.9)$$

wobei  $E$  der Elastizitätsmodul ist. Die Einkristalle sind elastisch anisotrop, während die polykristallinen Metalle quasiisotrop sind. Diese Quasiisotropie stammt von unzähligen Kristalliten, die regellos orientiert sind.

Wenn man mit einer Spannung  $\sigma$  auf einen Festkörper wirkt, kommt es zu seiner Verformung. Falls die Verformung des Festkörpers direkt proportional zur angelegten Spannung auftritt beziehungsweise verschwindet, kann man sagen, dass der Festkörper elastisch ist. Diese Verformung, die sich ohne zeitliche Verzögerung einstellt, nennt

## 2. Theorie

man Elastizität. Zeitabhängige, reversible Verformung bezeichnet man als Anelastizität. Mikroskopische Ursachen dafür sind: Umordnung von Zwischengitteratomen, die reversible Bewegung von Versetzungen, viskose Fließen einer Korngrenzphase. Werden die Festkörper über ihren elastischen Bereich hinaus verformt, werden sie plastisch verformt. Dabei behalten sie auf Dauer die erhaltene Form. Die Plastizität von Einkristallen unterscheidet sich wesentlich von der Plastizität der Polykristalle. Bei Polykristallen stellen die Korngrenzen Hindernisse für die Versetzungsbewegung dar, jedes Korn ist anders orientiert, so dass unterschiedliche Gleitsysteme mit unterschiedlichem Schmidfaktor aktiviert werden. Durch die Verformung ändert jeder Korn seine Form. Deswegen fordert die Verformung von Polykristallen eine höhere Spannung als jene von Einkristallen, unter der der Festkörper zu fließen beginnt. In der vorliegenden Diplomarbeit sind polykristalline Metalle das Thema. Die plastische Verformung beginnt damit, dass die Körner mit dem größten Schmidfaktor als erstes zu fließen beginnen und so Kräfte auf andere Körner ausüben. Dadurch erreichen alle Körner eine kritische Schubspannung. Dafür müssen fünf verschiedene Gleitsysteme aktiv sein, die nach Taylor benötigt werden um eine Verformung zu ermöglichen.

### 2.3.1 Die Spannungs-Dehnungs-Kurve

Trägt man die auf einen Festkörper ausgeübte Scherspannung gegen die Dehnung auf, so spricht man von einer Spannungs-Dehnungs-Kurve.

Der Anstieg der Spannungs-Dehnungs-Kurve wird als Verfestigungskoeffizient  $\theta$  bezeichnet. Der Verfestigungskoeffizient  $\theta$  bestimmt den jeweiligen Stufenbeginn und er ist durch Gleichung (2.10) definiert:

$$\theta = \frac{d\tau}{d\gamma} \quad (2.10)$$

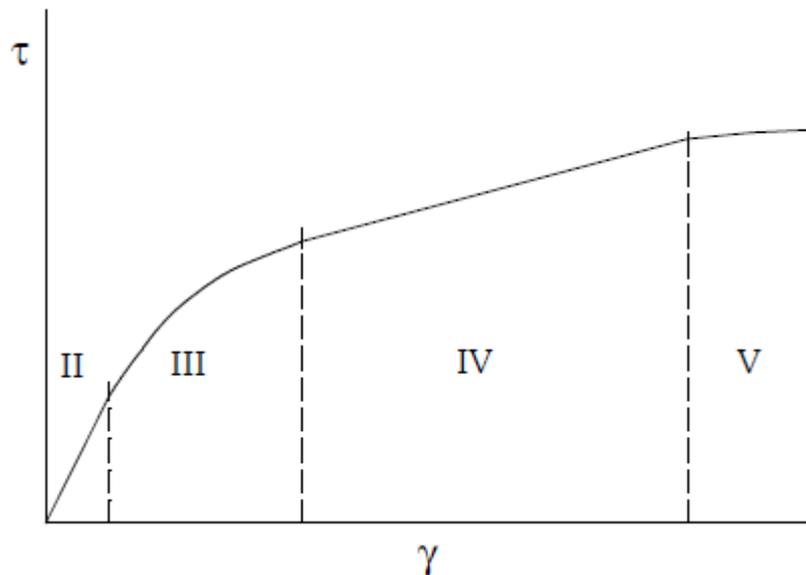


Abbildung 2.9 Schematische Darstellung der Spannungs-Dehnungs-Kurve eines Polykristalls [16]

Der Bereich I oder so genannter Easy-Glide-Bereich ist auf dieser Spannungs-Dehnungs-Kurve nicht dargestellt, weil er charakteristisch für Einkristalle ist. Er ist dadurch gekennzeichnet, dass Versetzungen nach Erreichen der kritischen Schubspannung lange Wege zurücklegen können und teilweise Kristall verlassen. Nur wenige Versetzungen bleiben in Kristall gespeichert [3]. In den Stufen II und IV hat die Verfestigung einen konstanten Wert, während sie in den Stufen III und V abnimmt. Die Stufe II charakterisiert sich durch eine lineare athermische Festigkeitszunahme und die Stufe III ist durch thermisch aktivierte Versetzungsannihilation gekennzeichnet. Dabei verlassen die Versetzungen durch Quergleitung ihre Gleitebene. Diese Verfestigungsabnahme nennt man dynamische Erholung. Für Stufen IV und V gelten analogen Verfestigungsmechanismen wie in Stufen II bzw. III [17].

## 2. Theorie

### 2.3.2 Gleitvorgang

Unter äußerem Spannungseinfluss können Versetzungen in einer Ebene gleiten, die Gleitebene genannt wird. Sie wird von Burgers-Vektor  $\mathbf{b}$  und Linienvektor  $\mathbf{s}$  aufgespannt. Die Gleitrichtung und Gleitebene bilden zusammen ein Gleitsystem. In einem Kristall sind nicht alle Gleitrichtungen gleichberechtigt. Die dicht gepackten Ebenen werden als Gleitebenen bevorzugt z.B. die (1,1,1) Ebenen in kfz Gitter. Die Folge davon ist eine hohe Plastizität in kfz-Metallen, weil sie die meisten dicht gepackten Ebenen, unterschiedlicher Orientierung haben. Das krz Gitter hat sogar mehr Gleitebenen als das kfz Gitter, aber ihre Belegungsdichte ist geringer. Die Versetzungsbeweglichkeit und dadurch die Plastizität sind geringer. Bei hdp-Metallen spielt das  $c/a$  Achsenverhältnis eine entscheidende Rolle welches Gleitsystem bevorzugt wird. Je größer das Verhältnis  $c/a$  ist, desto größer ist der Abstand zwischen den dicht gepackten Ebenen und desto geringer ist die Versetzungsbeweglichkeit. Eine Folge davon ist, dass einige Hdp-Metalle relativ spröde sind.

Die Abbildung 2.10 zeigt wie unter dem Einfluss einer anliegenden Scherspannung eine Stufenversetzung produziert wird. Die Atome, die sich in der Umgebung dieser Stufenversetzung befinden, sind nicht in ihrer Gleichgewichtslage (siehe Abbildung 2.5). Bei Einwirken einer kritischen Scherkraft verschieben sich die Atome um einen Atomaren Abstand. Die Stufenversetzung wird in diesem Fall nach rechts um den Burgers-Vektor  $\mathbf{b}$  in der Gleitrichtung verlagert. Das wird als konservative Versetzungsbewegung bezeichnet. Dieser Prozess wiederholt sich, solange die „kritische“ Scherkraft stärker ist als die interatomaren Verbindungen um die Stufenversetzung herum. Versetzungen können bei der Bewegung die Gleitebene durch Anlagern von Punktdefekten an der eingeschobenen Halbebene verlassen (siehe Abbildung 2.11). Die Leerstellenanlagerung muss entlang der gesamten Versetzungslinie erfolgen. Sie führt zu einem Abbau der Halbebene, also einer Bewegung der Versetzungslinie senkrecht zur Gleitebene. Die freiwerdenden Atome tauschen die Plätze mit den Leerstellen. Das wird als Klettern oder nichtkonservative Versetzungsbewegung bezeichnet. Die Versetzungen verhalten sich wie Senken für Leerstellen. Die Folge ist eine Volumenänderung des Kristalls [3].

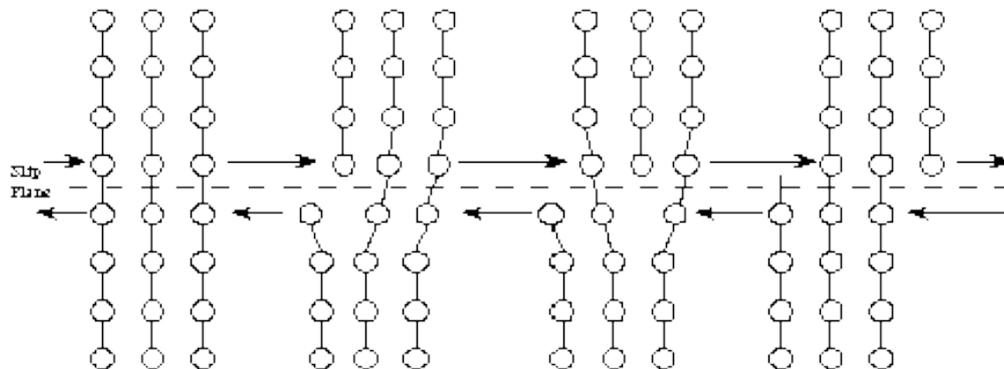


Abbildung 2.10 Gleiten einer Stufenversetzung unter Einfluss einer Scherkraft [18]

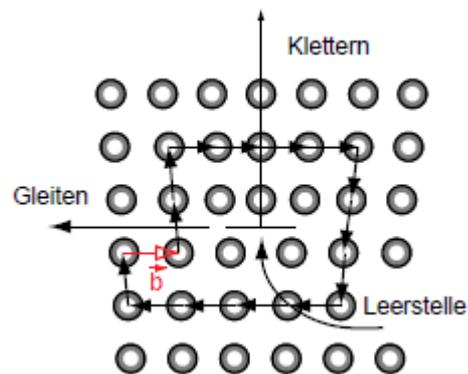


Abbildung 2.11 Klettern einer Stufenversetzung [19]

Schraubenversetzungen haben hingegen keine definierte Gleitebene, weil  $s \parallel b$ . Sie sind nicht an eine Gleitebene gebunden. Sie können theoretisch in beliebigen Richtungen gleiten. Die Gleitebene kann durch Wirkung eines Gleithindernisses oder des Spannungsfeldes einer benachbarten Versetzung gewechselt werden. Das wird als Quergleiten bezeichnet. Das doppelte Quergleiten von Schraubenversetzungen (gleichzeitiges Gleiten in zwei benachbarten Gleitebenen) kann zur Versetzungsmultiplikation durch Frank-Read-Quelle führen.

## 2. Theorie

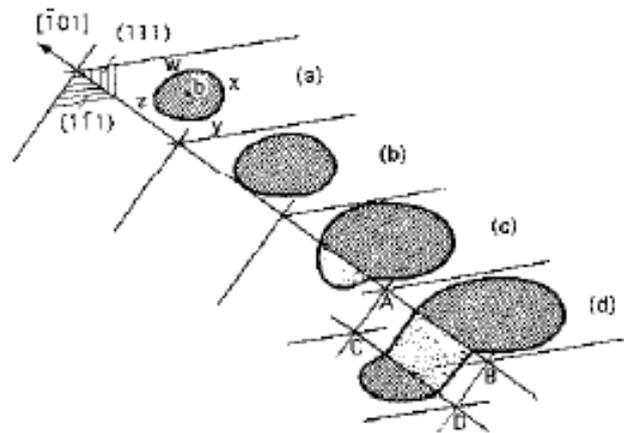


Abbildung 2.12 Quergleiten einer Schraubenversetzung [3]

Gleitvorgänge von Versetzungen erklären das mechanische Verhalten von Metallen wie Plastizität und Festigkeit.

### 2.3.3 Frank-Read Quelle

Eine Versetzung kann nicht im Kristall enden. Sie kann entweder an der Kristalloberfläche enden oder einen geschlossenen Ring im Kristall bilden. Die Frank-Read Quelle ist ein wichtiger Mechanismus der Versetzungsmultiplikation im Kristall. Ein Segment A-B einer Versetzungslinie wird an zwei Hindernissen festgehalten. Unter Wirkung einer äußeren Spannung beult sich die Versetzung in einer anderen Gleitebene zwischen zwei Verankerungspunkten A und B aus. Der Widerstand zu der angelegten, äußeren Kraft und die Peach-Köhler-Kraft wickeln die Versetzung um Verankerungspunkten A und B herum (siehe Abbildung 2.13 b) bis d)). Im letzten Stadium treffen die beiden Bogen der Versetzung aufeinander und annihilieren teilweise. Dabei entsteht ein neuer Versetzungsring und das Segment A-B dient weiter als neue Versetzungsquelle, solange, bis die Rückspannung durch aufgestaute Versetzungen eine weitere Multiplikation verhindert.

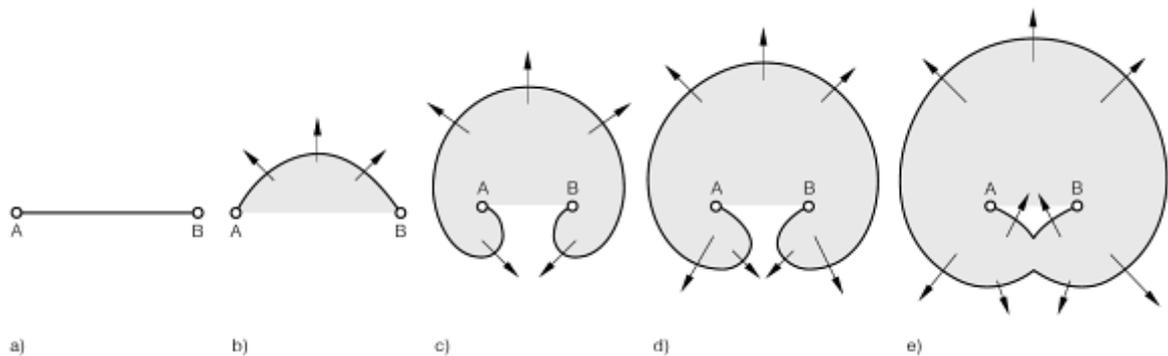


Abbildung 2.13 Frank-Read Quelle, a) gleitfähiges Versetzungsteilstück A-B, b) bis e) Erzeugung eines Versetzungsringes und eines neuen Teilstückes A-B durch Erhöhen der Schubspannung [20]

### 2.3.4 Produktion von Punktdefekten durch plastische Verformung

Im Kapitel 2.2.1 wurde schon erwähnt, dass Punktdefekte, -darunter sind Leerstellen für uns von größter Bedeutung-, bei der Kristallbildung, Bestrahlung oder durch Temperaturänderungen entstehen. Außerdem können die Punktdefekte während der plastischen Verformung erzeugt werden. Dabei werden Versetzungen in Bewegung gesetzt und die Folge ist die Emission oder Absorption von Leerstellen. Das kann durch zwei verschiedene Prozesse erklärt werden:

- Versetzungsklettern
- Jog-Dragging (Schleppen von Sprüngen)

Wenn sich, während plastischer Verformung, zwei Versetzungen schneiden, entstehen Sprünge und Kinken. Sprung ist eine Stufe in der Versetzungslinie zu einer anderen Gleitebene. Eine Kinke ist eine Stufe in der Versetzungslinie in derselben Gleitebene (siehe Abbildung 2.14).

## 2. Theorie

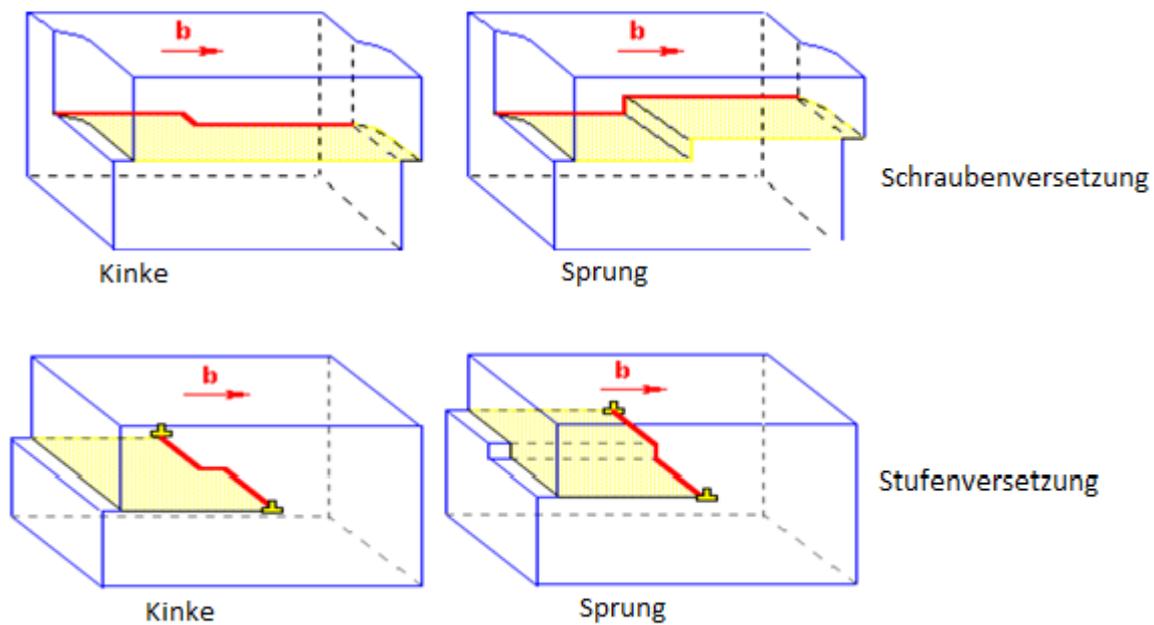


Abbildung 2.14 Schrauben- und Stufenversetzungen mit Kinken und Sprüngen [21]

Aus dem Kapitel 2.3.2 ist es bekannt, dass sich Versetzungen konservativ (Gleiten) und nichtkonservativ, d.h. aus der Gleitebene heraus, durch Klettern, bewegen können. Versetzungsklettern ist ein Prozess, bei dem Punktdefekte erzeugt oder vernichtet werden können, weil das Klettern nur durch Emission oder Absorption von Punktdefekten erfolgen kann. Die Emission von Punktdefekten ist aber am meisten der energetisch ungünstigere Prozess als ihre Anlagerung an der Halbebene. Deshalb kann man sagen, dass die Versetzungslinie am häufigsten eine Senke für Leerstellen ist. Die Emission von Leerstellen wird nur dann erfolgen, wenn die Bildungsenthalpie von Leerstellen niedriger ist als der Energiegewinn durch den Abbau von Spannungen beim Klettern. Die Bildungsenergie von Zwischengitteratomen ist höher als jene von Leerstellen. Gerade deswegen ist die Erzeugung von Zwischengitteratomen fast unwahrscheinlich. Die Produktion von Punktdefekten durch Klettern während plastischer Deformation ist nicht wahrscheinlich. Viel wahrscheinlicher ist ihre Absorption durch Klettern. Das Versetzungsklettern ist verantwortlich für die Entfestigung in Stufe III der Spannungs-Dehnungs-Kurve.

Jog-Drugging (Schleppen von Sprüngen) ist ein Modell, das die Bewegung von Schraubenversetzungen mit Sprüngen während Absorption oder Emission von Punktdefekten beschreibt.

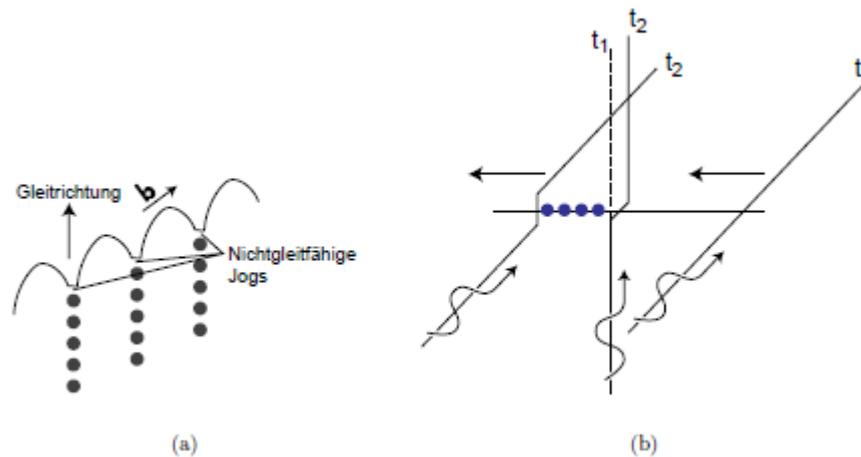


Abbildung 2.15 a) Punktdefekterzeugung durch Schleppen von Sprüngen,  $b$  ist der Burgers-Vektor. b) Schneiden zweier Schraubenversetzungen [19]

Ein Sprung in der Schraubenversetzung hat Stufencharakter. Seine Gleitebene ist senkrecht zur Gleitebene der Schraubenversetzung. Weil der Sprung Stufencharakter besitzt und bei der Bewegung die Gleitebene wechselt, kann seine Bewegung nur durch Klettern beschrieben werden. Dieses Klettern erfolgt durch Produktion oder Absorption von Punktdefekten. Ihre Produktion ist wahrscheinlicher, weil sie energetisch günstiger ist. Ob Leerstellen oder Zwischengitteratome produziert werden, hängt von der Orientierung des Burgers-Vektors, der Gleitrichtung und der Richtung des Sprunges ab. Die durch Schleppen von Sprüngen entstandenen Ketten von Punktdefekten, können sowohl zwei- als auch dreidimensionale Agglomeraten bilden.

## 2. Theorie

### 2.3.5 Diffusion von Leerstellen

Ein Atom diffundiert zu einer Leerstelle nur dann, wenn es ausreichend viel Energie (z.B. thermische Energie) besitzt um sich zwischen seinen Nachbarn durchquetschen zu können. Die, für diese Bewegung, benötigte Energie heißt Aktivierungsenergie  $E_m$ . Die durchschnittliche atomare Energie ist viel niedriger als ihre Aktivierungsenergie. Deswegen werden größere Fluktuationen in der Energie benötigt um es Atomen möglich zu machen, die Aktivierungsbarriere zu überwinden. Die Wahrscheinlichkeit, dass so eine Energiefluktuation, d.h. atomare Diffusion stattfindet ist definiert durch die Gleichung von Arrhenius:

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (2.11)$$

$k$  Wahrscheinlichkeit der Energiefluktuation oder Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom seinen Platz verlässt

$A$  Frequenzfaktor

$E_a$  Aktivierungsenergie

$k_B$  Boltzmannkonstante

$T$  absolute Temperatur

Die Diffusion kann man als makroskopischen Massentransport definieren. Sie führt immer zu thermodynamisch stabileren Zustand. Die Leerstellendiffusion bewegt sich in entgegenbesetzter Richtung zur Atomwanderung. Die Abbildung 2.16 stellt graphisch ein Atom im seinen Grundzustand und seine benachbarte Leerstelle dar. Dazwischen befindet sich Energiebarriere die viel höher ist als die Energie des Atoms im Grundzustand.  $E_m$  ist die Aktivierungsenergie.

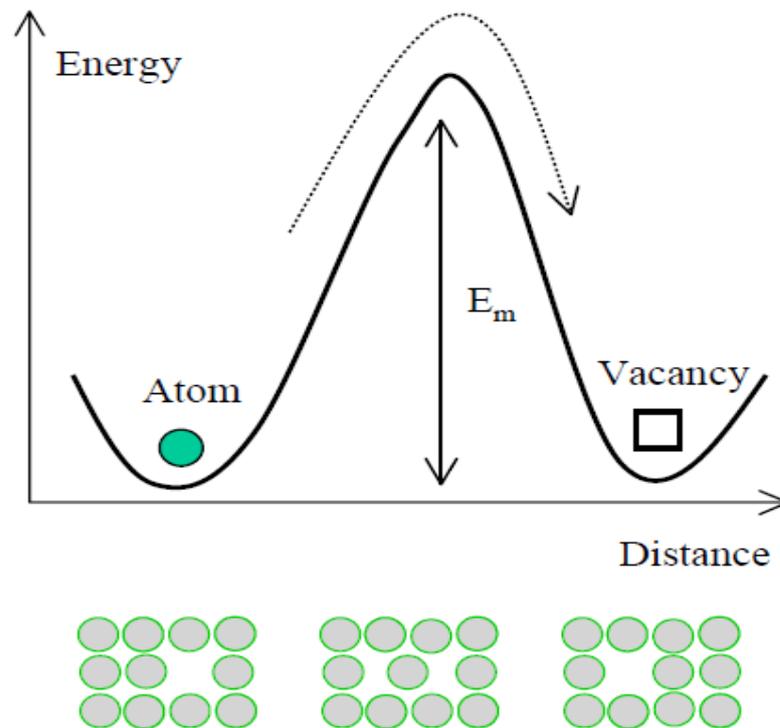


Abbildung 2.16 Sprung eines Atoms in die Leerstelle, wodurch sich diese in entgegengesetzte Richtung verschiebt [22]

### 2.3.6 Das Modell von Saada

In dem Kapitel 2.3.4 wurde ein Modell der Leerstellenerzeugung durch Schneiden zweier Schraubenversetzungen beschrieben. Die Modelle von van Bueren 1955 und Saada 1961 ermöglichen die Berechnung der Leerstellendichte nach der plastischen Verformung. In diesem Kapitel wird nur das Modell von Saada behandelt werden, weil es einige Vorteile im Vergleich zu dem Modell von van Bueren hat:

- Beinhaltet nicht die unsichere Größen wie  $N^f$  (Waldversetzungsdichte) aber dafür verschiedene Faktoren, die man zuverlässiger bestimmen kann
- Der größte Vorteil des Modells von Saada ist, dass es auf alle Bereiche der Spannungs-Dehnungs-Kurve angewendet werden kann.

## 2. Theorie

$$c_v = \frac{\alpha_1 \alpha_3}{\alpha_2} \frac{1}{G} \int_0^\varepsilon \sigma d\varepsilon \quad (2.12)$$

Die Gleichung (2.12) stellt die Beziehung von Saada, wobei:

- $c_v$  die Leerstellenkonzentration ist
- $\alpha_1, \alpha_2$  und  $\alpha_3$  sind Parameter und hängen von Versetzungen ab, die durch ihre Interaktion die Leerstellen produzieren
- $G$  ist Schubmodul
- $\sigma$  angelegte Spannung
- $d\varepsilon$  infinitesimale Dehnung.

Aus der Beziehung (2.12) ist zu schließen, dass die Leerstellenkonzentration proportional zu Verformungsenergie ist [23] [24] [25].

### 2.4 Severe Plastic Deformation (SPD)

Severe Plastic Deformation (SPD) oder ultrahohe plastische Verformung wird durch jene Verfahren dargestellt, die ein Material sehr stark verformen, aber dabei seine Form relativ gut erhalten. Charakteristisch für SPD ist ein relativ hoher hydrostatischer Druck [26] [27]. Während der Verformung, verhindert dieser Druck die Bildung und Fortschritt von Rissen und somit einen Bruch des Materials [28]. Außerdem spielt der hydrostatische Druck eine entscheidende Rolle bei SPD, weil er die Diffusion von Leerstellen und damit auch die Annihilation von Leerstellen und Stufenversetzungen während der Verformung erschwert. SPD Materialien sind ultrafeinkörnig (UFG). Sie haben eine homogene, gleichachsige Mikrostruktur mit durchschnittlichen Korngrößen, die kleiner als 1  $\mu\text{m}$  sind und einen großen Anteil an Großwinkelkorngrenzen [29]. Diesen UFG Materialien teilt man weiter auf, in jene mit einer Korngröße in Submikrobereich, 0,1-1  $\mu\text{m}$  und in nanokristalline mit Korngrößen kleiner als 100 nm.

Der Unterschied von SPD zu konventioneller Verformung (z.B. Walzen, Ziehen, Torsion, ...) besteht darin, dass SPD-verformte Materialien einen großen Anteil an Großwinkelkorngrenzen besitzen, während bei der konventionellen Verformung primär Kleinwinkelkorngrenze entstehen [26]. Diese Tatsache zusammen mit der durch den hohen hydrostatischen Druck unterdrückte Annihilation von Defekten führt zu einer wesentlichen Erhöhung der Festigkeit bei vergleichsweise guter Duktilität.

Zahlreiche SPD-Verfahren wurden bis heute entwickelt. Die am häufigsten angewendeten Methoden zur Produktion von UFG-Materialien sind [27]:

- Equal Channel Angular Pressing (ECAP)
- High Pressure Torsion (HPT)
- Accumulative Roll Bonding (ARB)
- Cyclic Extrusion and Compression (CEC)
- Repetitive Corrugation and Straightening (RCS).

### **2.4.1 Equal Channel Angular Pressing (ECAP)**

Das ECAP-Verfahren wurde Anfang 80-er Jahre entwickelt. Bei diesem Verfahren wird eine Zylinderförmige Probe mit hoher Kraft durch zwei Kanäle, die unter einem bestimmten Winkel  $\Phi$  geknickt sind, gepresst. Diese zwei Kanäle haben den gleichen Querschnitt und die gleiche Form.

Die durchgepresste Probe wird durch Scherung verformt. Besonders harte Materialien verformt man sehr oft bei erhöhter Temperatur. Der große Vorteil dieses Verfahrens ist, dass je nach den Bedürfnissen, eine Probe mehrmals gepresst werden kann. Dadurch steigt Verformungsgrad sukzessive.

## 2. Theorie

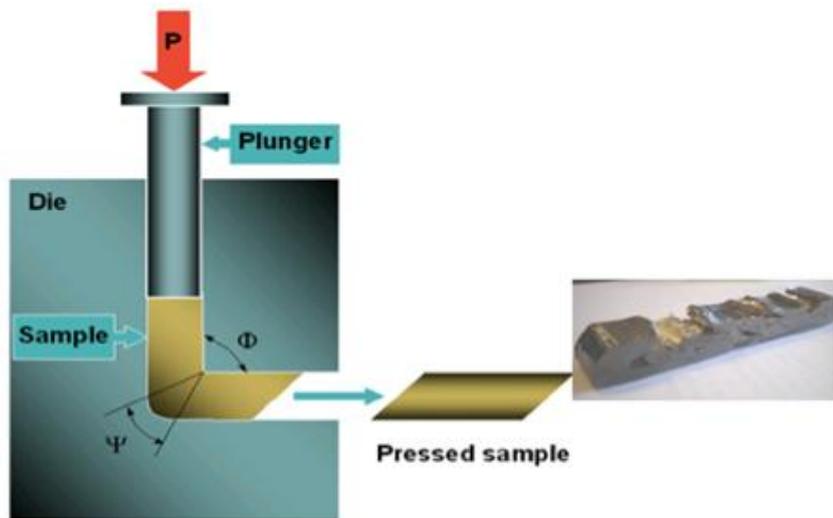


Abbildung 2.17 ECAP (Equal Channel Angular Pressing ) Aufbau [30]

In der Praxis ist es möglich die Probe nach jedem Pressvorgang um seine longitudinale Achse zu rotieren. Rotation der Probe um  $90^\circ$  wird als Route B bezeichnet (siehe Abbildung 2.18). Wird sie nach jedem Durchgang um  $180^\circ$  rotiert wird, handelt es sich um Route C. Route A stellt einen wiederholten Pressvorgang ohne Rotation dar.

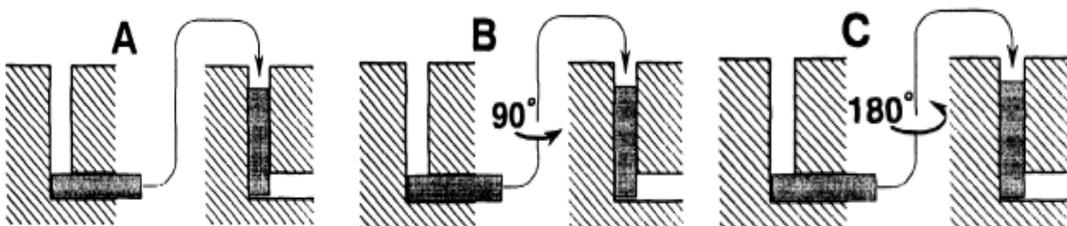


Abbildung 2.18 ECAP Routen: a) Route A b) Route B c) Route C [26]

Die gegebenen Routen bestimmen die Scherrichtung in der Probe beim wiederholten Pressen. Die Routenauswahl und Zahl der Verformungsvorgänge ergibt eine unterschiedliche Mikrostruktur. Auf diese Weise ist es möglich Körner mit unterschiedlichen Formen, Größen und Orientierungen zu produzieren.

Die Winkel  $\Phi$  und  $\Psi$  (siehe Abbildung 2.17) bestimmen die Größe der Scherung, der der durchlaufende Querschnitt der Probe unterworfen ist. Der Zusammenhang dieser zwei Winkel, der Zahl der Pressvorgänge und der totalen Dehnung ist gegeben durch [31]:

$$\varepsilon = \frac{N}{\sqrt{3}} \left\{ 2 \cot \left( \frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) + \Psi \operatorname{cosec} \left( \frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) \right\} \quad (2.13)$$

$\sqrt{3}$ - von Mises Kriterium.

Für  $\Phi=90^\circ$  und  $\Psi=0^\circ$  ist die totale Dehnung  $\varepsilon=1,15$ .

Das ECAP-Verfahren ermöglicht es große Proben zu verformen, was industriell auch schon genutzt wird.

#### 2.4.2 High Pressure Torsion (HPT)

Hochdrucktorsion (HPT) ist eine sehr verbreitete SPD-Methode. Sie wird primär in der Forschung verwendet, weil die Proben relativ klein dimensioniert sind. Bei HPT wird eine dünne, scheibenförmige Probe zwischen zwei Stempel gepresst. Der so auf die Probe aufbrachte konstante, beliebig einstellbare Druck im GPa- Bereich ermöglicht die Scherung des Materials durch Verdrehen der Stempel zueinander. Die dabei erzeugte hohe Reibungskraft zwischen den Stempeln und Probe ist verantwortlich für diese Scherung.

Bei den weiterentwickelten Stempelgeometrien befindet sich die Probe in einer Kavität, wobei bei Aufbringen des Druckes die Probe teilweise zwischen die Stempel fließt und so einen Kranz am Außenradius der Probe bildet. Dieser Kranz verfestigt so stark, dass er den hydrostatischen Druck auf der Probe, durch Verhinderung des Weiterfließens gewährleistet.



## **3. Experimentelles**

### **3.1 Proben**

Folgende Reinelemente wurden HPT verformt und anschließend kalorimetrisch untersucht:

#### **3.1.1 Nickel**

Nickel zählt zu Übergangsmetallen. Es liegt in der Gruppe 10 im Periodensystem der Elemente oder in der sogenannten Nickelgruppe. Nickel kristallisiert in einer kubisch-flächenzentrierten Struktur. Das Ausgangsmaterial für diese Arbeit mit der Reinheit von 99,99 % war scheibenförmig mit Durchmesser von 20 mm und einer Dicke von etwa 5 mm.

#### **3.1.2 Titan**

Titan liegt in der Gruppe 4 im Periodensystem der Elemente. Unter 880 °C ist Titan in einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung. Oberhalb von 880 °C transformiert es in die kubisch-raumzentrierte Struktur. Zur Verfügung gestellte zylinderförmige Titanstäbe hatten die Reinheit von 99,99% und einen Durchmesser von 6 mm.

#### **3.1.3 Hafnium**

Hafnium ist ebenfalls ein Element der 4. Gruppe im Periodensystem der Elemente. Bei Raumtemperatur liegt Hafnium in einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung vor und transformiert oberhalb von 1775 °C in die kubisch-raumzentrierte Struktur. Zur

### 3. Experimentelles

Verfügung gestellte zylinderförmige Hafniumstäbe hatten die Reinheit von 99,9 und einen Durchmesser von 6 mm.

#### 3.1.4 Kobalt

Kobalt liegt in der Gruppe 9 im Periodensystem der Elemente. Bei Raumtemperatur ist Kobalt hexagonal-dichtest gepackt und wandelt bei ca. 425 °C in die kubisch-flächenzentrierte Struktur. Für die Untersuchungen waren zylinderförmige Kobaltstäbe mit einer Reinheit von 99,995% und einen Durchmesser von 6 mm.

Physikalische Größe	Nickel	Titan	Hafnium	Kobalt
Dichte[kg/m <sup>3</sup> ]	8908	4500	13310	8900
Gitterkonstante [pm] a/c	352,4	295/473	320/505	250,7
Molares Volumen *10 <sup>-6</sup> [m <sup>3</sup> /mol]	6,59	10,64	13,44	6,67
Schubmodul [GPa]	72	44	30	75
Poisson`s Ratio	0,31	0,32	0,37	0,31
Schmelztemperatur [°C]	1455	1668	2233	1495
Bildungsenthalpie/Leerstelle [eV]	1,79 [32]	1,54 [33]	1,5 [33]	1,34 [32]

Tabelle 1 In der Tabelle sind einige physikalische Größen und deren Werte aufgezählt, die bei der Auswertung von Versetzungsdichten benötigt werden [34,35]

### 3.2 Probenpräparation

Die scheibenförmigen Nickeltabletten wurden zu ca. 0,8 mm dünnen, ovalen Bleche gewalzt. Danach wurde das Nickelblech mit einer Mischung aus UHU-hart Kleber und ein paar Tröpfchen Leitsilber auf eine Messingplatte geklebt. Das Leitsilber wurde benutzt um eine leitende Verbindung zwischen dem Nickelblech und der Messingplatte zu erzeugen. Nach der Trocknung des Klebers, konnten aus dem Probenmaterial Scheibchen mit 6 mm Durchmesser mittels Funkenerosion gestanzt werden.

Von den Titan-, Hafnium- und Kobaltstäben wurden mithilfe einer Halterung mit der Funkensäge 0,8 mm dünnen Scheiben abgeschnitten. Für die bevorstehende Verformung als auch für die kalorimetrische Messung wurden nämlich Proben mit einem Durchmesser von 6 mm benötigt.

### 3.3 HPT-Verformung

Details dieser SPD-Technik sind in Kapitel 2.4.2 zu finden. Vor der HPT-Verformung wurden die Nickelproben 30 Minuten lang bei 590 °C und Titan-, Hafnium- und Kobaltproben für 2 Stunden bei 600 °C unter Argonatmosphäre ausgelagert. Ziel war die Ausheilung von Defekten, die schon im Material vorhanden waren. Um die nötige Haftreibung zwischen Probe und Stempel zu gewährleisten wurden diese sandgestrahlt. Alle Proben wurden bei einem Druck von 2, 4 und 8 GPa zwischen 0,1 und 10 Umdrehungen verformt. Die Rotationsgeschwindigkeit war konstant und betrug 0,2 Umdrehungen pro Minute. Während der Verformung floss Material mehr oder weniger in den Bereich zwischen den zwei Stempeln. Es wurde ausgerechnet, nach Formel (2.14), dass die Proben bis zu einem Verformungsgrad von ca.  $\gamma_T \approx 320$  verformt wurden. Nach der Verformung wurden alle Proben sorgfältig durchnummeriert um eine Verwechslung bei der DSC-Messung und später bei der Auswertung der Resultate zu vermeiden. Sie wurden ebenso sorgfältig in Aceton gewaschen um eventuelle

### 3. Experimentelles

Fettablagerungen zu entfernen und mit einer digitalen Waage mit der Genauigkeit von 0,01 mg gewogen.

Folgende Teile der HPT-Maschine sind in der graphischen Darstellung der Abbildung zu sehen: Manometer als Druckanzeige (1), Drehmomentsensor (2), HBM Drucksensor (3), Bedienöffnung (4), zwei Führungsarme (5) mit jeweils zwei Kugellagern (6), Not-Aus Schalter (7) auf dem Bedienpult (8), welches mit einer 2-Hand-Bedienung ausgestattet ist (9) sowie eine Rückzugfeder (10), zur Kolben Rückstellung.

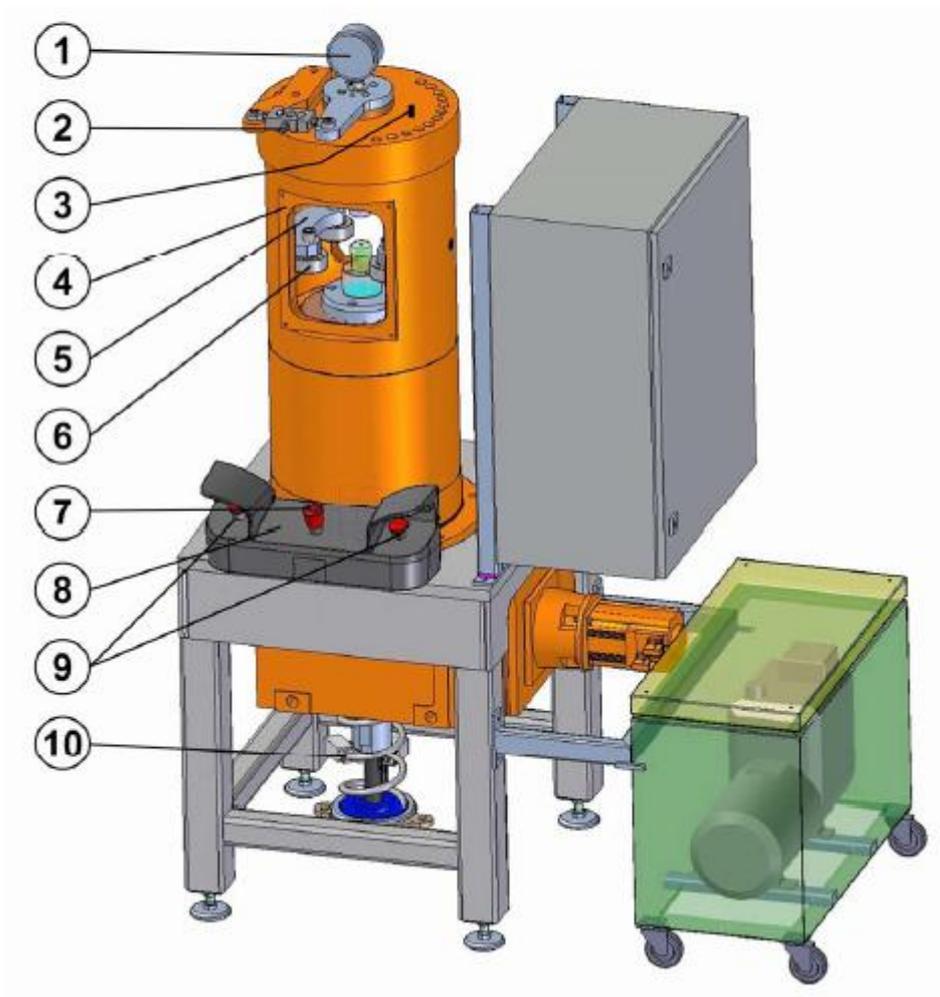


Abbildung 3.1 Graphische Darstellung der HPT-Maschine [28]

### 3.4 Thermische Analyse (TA)

Die Definition der thermischen Analyse lautet: „Thermische Analyse ist eine Gruppe von Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz bzw. eines Substanz- und/oder Reaktionsgemisches als Funktion der Temperatur oder Zeit gemessen werden während die Substanz einem geregelten Temperaturprogramm unterworfen wird“ [36]. Die thermische Analyse ist somit eine Methode zur Charakterisierung eines Stoffes als Funktion von Temperatur und Zeit [37]. Die meisten Substanzen haben die Eigenschaft, dass ihre chemische Zusammensetzung und/oder Struktur mit der Änderung ihrer Temperatur geändert wird. Das ist auf der anderen Seite auch durch Änderung der spezifischen Wärme verbunden. Das wird bei der TA genutzt um thermische Effekte zu detektieren [37].

Die wichtigsten Methoden der thermischen Analyse sind:

- Differential Scanning Calorimetry (DSC) - Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK)
- Differential Thermal Analysis (DTA) - Differenz-Thermoanalyse
- Thermogravimetric Analysis (TGA) - Thermogravimetrie
- Dynamic Mechanical Analysis (DMA) - Dynamisch-Mechanische Analyse.

Defekte im Kristallgitter können mittels direkten und indirekten Methoden untersucht werden. Die direkten, bildgebenden Methoden sind:

- Transmission Electron Microscopy (TEM),
- Scanning Electron Microscopy (SEM).

Indirekten Methoden sind:

- X-Ray Profile Analysis (XPA),
- Residual Electrical Resistivity (RER),
- Positron Annihilation Spectroscopy (PAS)
- Differential Scanning Calorimetry (DSC).

### 3. Experimentelles

Diese Arbeit beschäftigt sich in erster Linie mit der kalorimetrischen Untersuchung von Defekten in HPT-verformten Materialien mittels DSC.

#### 3.4.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Differential Scanning Calorimetry (DSC) ist ein thermisches Verfahren zur Ermittlung der Wärmemenge, die bei einer physikalischen oder chemischen Umwandlung eines Stoffes abgegeben oder aufgenommen wird bei isothermer Arbeitsweise, Aufheizung oder Abkühlung.

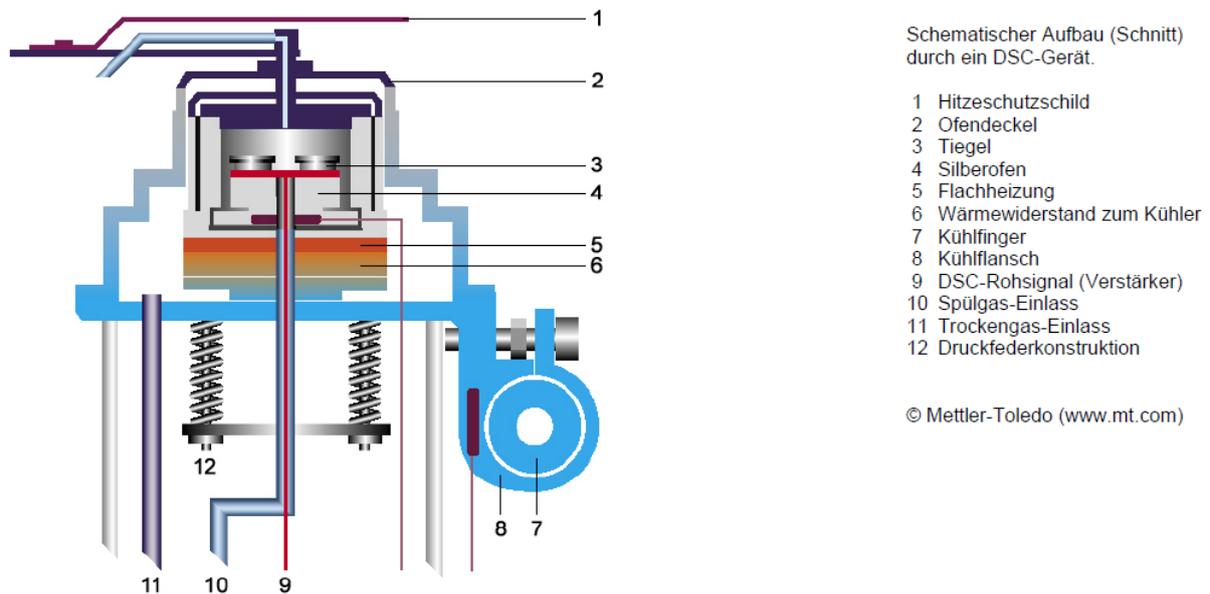


Abbildung 3.2 Schematischer Aufbau durch ein DSC

Die innere Energie  $U$  eines Stoffes ändert sich durch Energieaustausch mit seiner Umgebung. Diese innere Energie wird bei konstantem Druck auch als Enthalpie  $H$  bezeichnet. Dabei wird die Enthalpieänderung durch (3.1) gegeben:

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (3.1)$$

Die DSC kann man auch als kalorimetrische Messung der Enthalpieänderung definieren. Die Vorgänge, die als Folge eine Erhöhung der Enthalpie haben (Schmelze, Glasübergang, Verdampfen), werden als endotherm bezeichnet. Jene Vorgänge, die zu einer Abnahme der Enthalpie führen (Defektausheilen, Kristallisation, Oxidation) werden als exotherm bezeichnet.

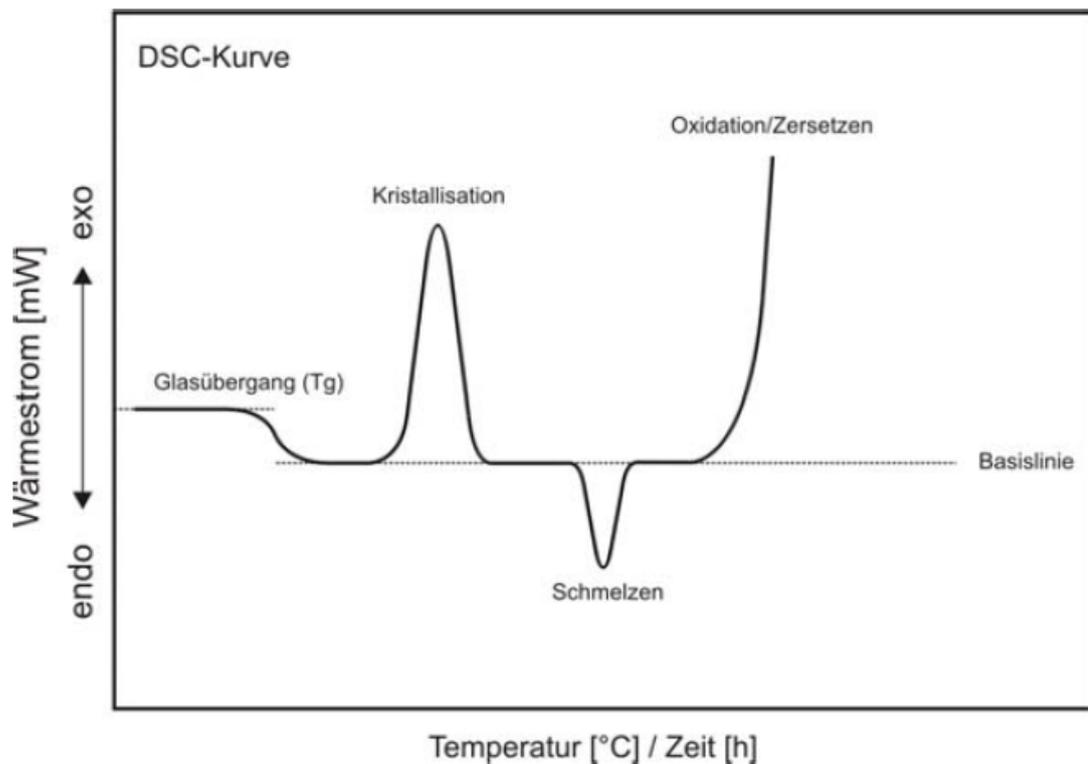


Abbildung 3.3 Schematische Darstellung einer DSC-Kurve mit möglichen Effekten [38]

Auf Grund der unterschiedlichen messtechnischen Anordnungen der DSC unterscheidet man zwischen Heat Flux DSC und Power Compensating DSC.

Bei der Heat Flux DSC befinden sich beide Proben innerhalb eines Ofens. In einem Tiegel befindet sich die zu untersuchende Probe und im anderen eine Referenzprobe. Die Referenzprobe darf in dem Temperaturbereich der untersucht wird keinerlei thermische Effekte zeigen. Sehr oft lässt man den Referenztiegel auch leer. Unter den

### 3. Experimentelles

Tiegeln sind Thermoelemente platziert, deren Aufgabe besteht darin die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenzprobe zu messen. Durch Erwärmung des Ofens entsteht zwischen der untersuchenden Probe und der Referenzprobe eine Temperaturdifferenz  $\Delta T$ . Die Enthalpieänderung (die Wärmestromänderung) ist es möglich durch Integration  $\Delta T - T_{Ref}$ -Kurve auszurechnen.

Bei der Power Compensating DSC werden die zu untersuchende Probe und die Referenzprobe in zwei getrennten, gut isolierten Öfen gebracht. Hauptunterschied zu Heat Flux DSC besteht darin, dass durch die unterschiedliche Heizleistungen die zwei Öfen und dadurch die zwei Proben, stets auf der gleichen Temperatur gehalten werden können:

$$\Delta T = T_{Pr} - T_{RP} = 0 \quad (3.2)$$

Über die Differenz der beiden Heizleistungen kann die Enthalpieänderung ausgerechnet werden.

Eine Veranschaulichung der Power Compensating DSC ist in Abbildung 3.4 zu sehen.

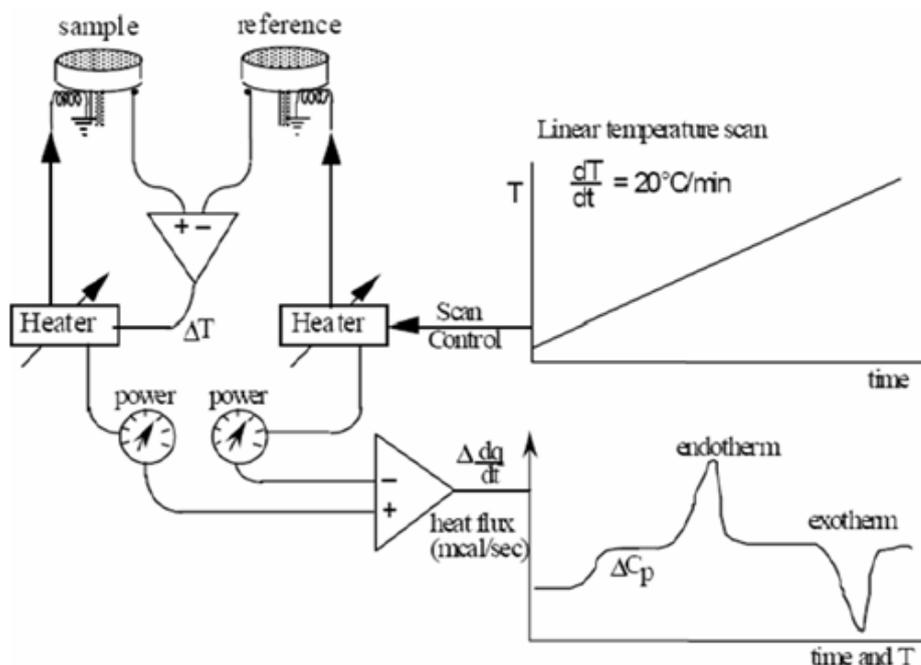


Abbildung 3.4 Die Skizze von einer Power Compensating DSC [12]

Die Probenheizung wird als eine lineare Temperatur-Zeit Funktion definiert. Das bedeutet, dass eine bestimmte Heizrate vorgegeben wird, z.B. 10 K/Min, mit den beiden Tiegeln erhitzt werden. Dadurch, dass Referenzprobe keinerlei thermische Effekte aufweist im untersuchten Temperaturbereich, ist ihre Heizkurve eine lineare Funktion der Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit (siehe Abbildung 3.4). Im Gegenteil zu Referenzprobe weist die zu untersuchende Probe sehr wohl verschiedene thermische Effekte im untersuchten Temperaturbereich auf. Sie charakterisieren sich durch exotherme (z.B. Ausheilen von Gitterdefekten) und/oder endotherme (z.B. Phasenübergang) Reaktionen. Als Folge davon ist ein niedrigeres/höheres Energieverbrauch im bestimmten Zeitintervall im Vergleich zu Referenzprobe. Während der ganzen Messung wird in kurzen Zeitintervallen ein Temperaturvergleich zwischen beiden Proben gemacht, das sogenannten „scanning“, damit ständig  $\Delta T=0$  gilt.

#### **3.4.2 Differential Thermal Analysis (DTA)**

DTA hat ähnliche maßtechnische Anordnungen wie DSC. Bei der DTA wird die Temperatur der Probe und Referenzprobe nicht gleich gehalten. Sie werden aber mit der gleichen Wärmemenge versorgt. Dadurch verzögert sich Aufheizkurve der Probe im Vergleich zur linearen Temperatur-Zeit Kurve der Referenzprobe. Das Ergebnis ist eine  $\Delta T$ -Kurve in Abhängigkeit von der Zeit.

### 3. Experimentelles

## 3.5 Die DSC-Messung

### 3.5.1 Aufbau und Messanordnung

Die DSC-Messungen an in Kapitel 3.1.1- 3.1.5 beschriebenen Proben wurden an der DSC der Fa. Netzsch, Typ 204, in der Gruppe „Physik der nanostrukturierten Materialien“ an der Fakultät für Physik der Universität Wien durchgeführt. Der verwendete Heat Flux DSC ist in der Abbildung 3.5 dargestellt.



Abbildung 3.5 Heat-Flux DSC

Detaillierte Spezifikationen des Gerätes sind in der Webseite der Fa. Netzsch zu entnehmen. Die kalorimetrischen Messungen an den Proben aus den Kapiteln 3.1.1- 3.1.5 wurden im Temperaturbereich von 20 °C bis 590 °C mit den Heiz- und Kühlraten von 10 °C/min durchgeführt. Dabei wurde jede Probe zweimal von 20 °C bis 590 °C

geheizt und ebenso zweimal gekühlt. Als Kühlmittel diene flüssiger Stickstoff. Die erste Heizungskurve beinhaltet endo- und exotherme Peaks (siehe Kapitel 3.4.2), diese charakterisieren chemische und physikalische Prozesse, die sich während dem ersten Heizvorgang in Proben abspielen. Für dieses Experiment sind von Bedeutung jene Peaks, die durch die Ausheilung von Defekten in Kristallgitter entstehen. Die zweite Heizkurve sowie die beiden Abkühlungskurven ist meist eine glatte, gerade Linie. Während der zweiten Heizung entstehen keine Peaks, die Produkt einer Ausheilung von Defekten sind, weil die Defekte beim ersten Aufheizen ausgeheilt sind. Davon mehr in der nachkommenden Diskussion der Ergebnisse.

Alle Messungen wurden in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Davor wurden alle Proben noch zusätzlich in einem Tiegel aus Aluminium versiegelt um Probenoxidation zu verhindern.

#### 3.5.2 Auswertung der DSC-Kurven

Auswertung von DSC-Daten wurde mit der Software Proteus Analysis durchgeführt. In der Abbildung 3.6 sind zwei Heizkurven (blau und grün) sowie eine Kurve (schwarz), die durch Subtraktion der blauen von der grünen Kurve entstanden ist.

Die grüne Kurve stellt die erste Heizung und die blaue die zweite Heizung dar. Die beiden Kurven haben einen endothermen Peak. Das ist die sogenannte Curie-Temperatur. In diesem Fall ist sie bei 360 °C, da es sich um Nickel handelt.

Für dieses Experiment sind aber die zwei exothermen Peaks von Bedeutung. Sie stellen die Ausheilung der Gitterdefekte im Kristallgitter dar. Mittels Auswertungssoftware Proteus Analysis ist es möglich die Fläche zwischen Basislinie und Subtraktionslinie als auch die Peak-Temperatur zu bestimmen. Auf Grund dieser Daten ist es möglich quantitativ und teilweise qualitativ vorhandene Defekte zu analysieren. Die DSC-Messungen liefern Ergebnisse aus denen man schließen kann, bei welcher Temperatur und mit welcher Energie bestimmte chemische und physikalische Prozesse ablaufen.

### 3. Experimentelles

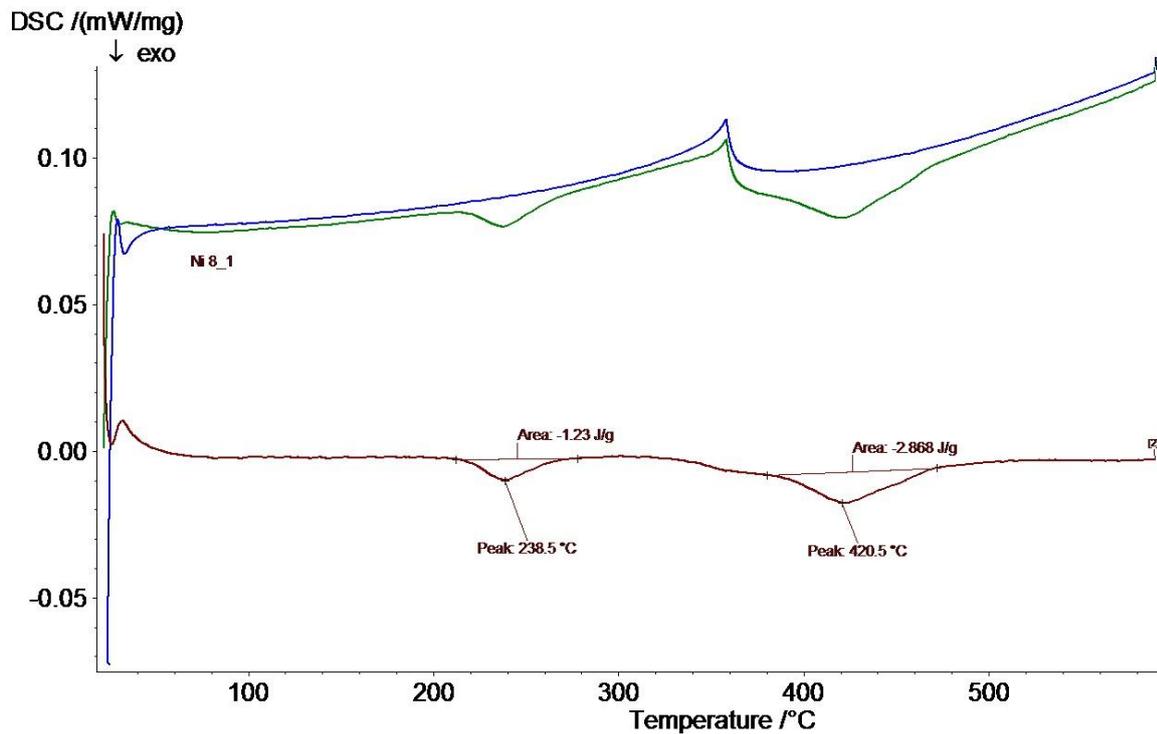


Abbildung 3.6 Die erste Heizung (die grüne Kurve), die zweite Heizung (die blaue Kurve), die schwarze ist die Subtraktionskurve

Für eine zuverlässige qualitative Analyse, welche Art von Defekten vorhanden sind, sind weitere Untersuchungen, wie etwa XPA, notwendig. Die Formel (3.3) und (3.4) stellen die Beziehungen für die Ausrechnung der Leerstellenkonzentration bzw. Versetzungsdichte:

$$c_{vac} = \frac{E_{vac}}{\Delta H_v^f \nu N_a} \quad (3.3)$$

- $E_{vac}$  in Leerstellen gespeicherte Energie
- $\Delta H_v^f$  die Bildungsenthalpie der Leerstellen
- $\nu=1/M$ , wobei M die molare Masse ist
- $N_a$  Avogadro-Zahl.

$$E_{stor} \rho = \frac{Gb^2N}{4\pi\kappa \ln \frac{1}{b\sqrt{N}}} \quad (3.4)$$

- $E_{stor}$  in Versetzungen gespeicherte Energie
- $P$  Massendichte
- $G$  Schermodul
- $b$  absoluter Wert von Burgers-Vektor
- $N$  Versetzungsdichte
- $\kappa$  gewichtetes Mittel von 1 und  $(1-\nu)$ , proportional zum Anteil von Schrauben- und Stufenversetzungen, wobei  $\nu$  Poissonzahl ist.

## 4. Resultate

In den folgenden Abbildungen sind Begriffe: Peak 1, Peak 2 und Peak 3 zu finden. Sie beziehen sich auf die bei den kalorimetrischen Messungen erhaltenen exothermen Peaks.

### 4.1 Nickel

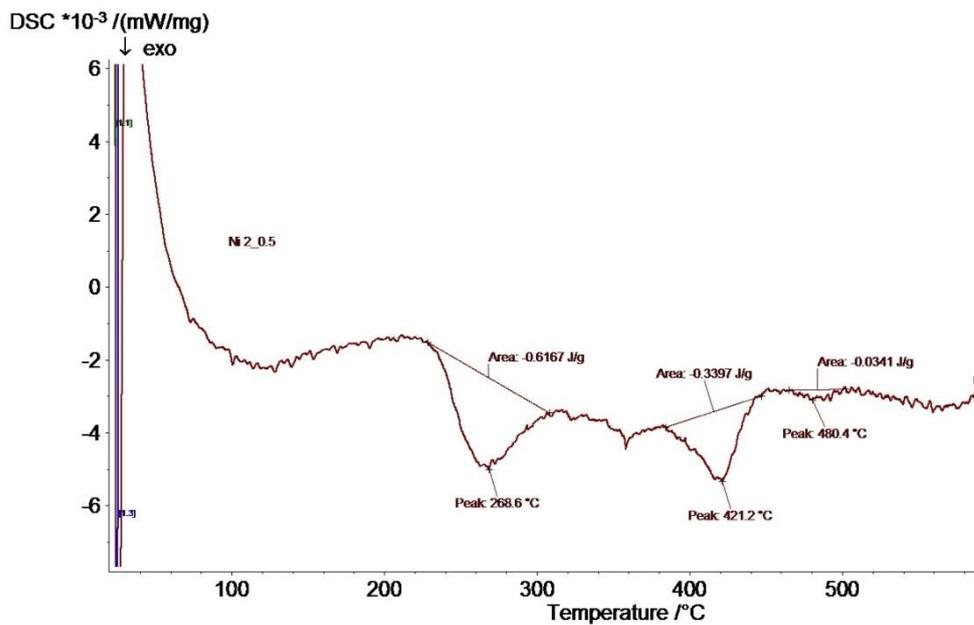


Abbildung 4.1 Kurve der DSC-Messung einer 99,99% Nickel HPT-Probe. Es sind deutlich 3 voneinander getrennte Peaks zu erkennen

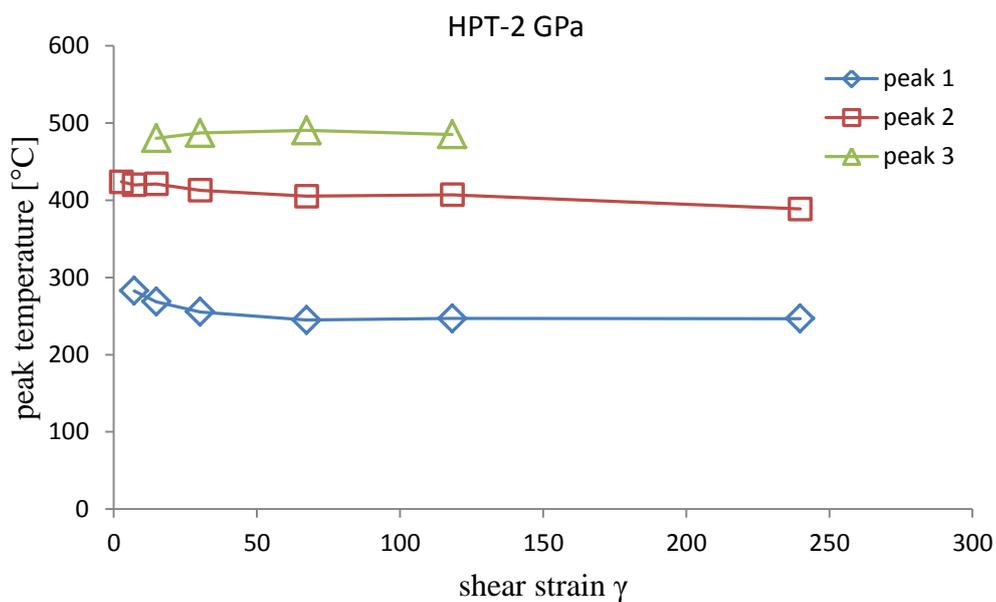


Abbildung 4.2 Peak-Temperaturen der 99,99% Nickel HPT-Proben 2GPa in Abhängigkeit von der Scherverformung  $\gamma$

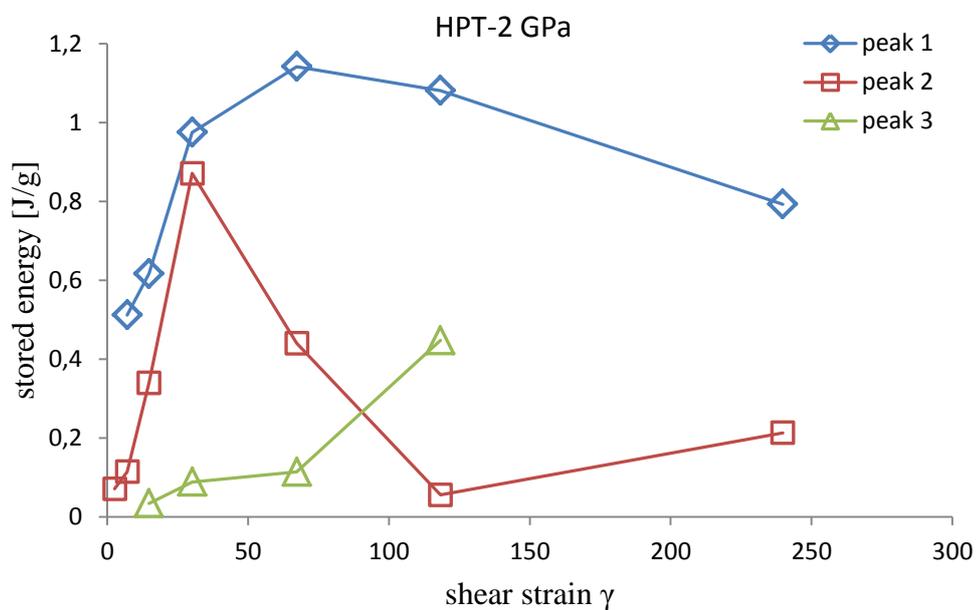


Abbildung 4.3 Gespeicherte Energien der 99,99% Nickel HPT-Proben 2 GPa in Abhängigkeit von der Scherverformung  $\gamma$

#### 4. Resultate

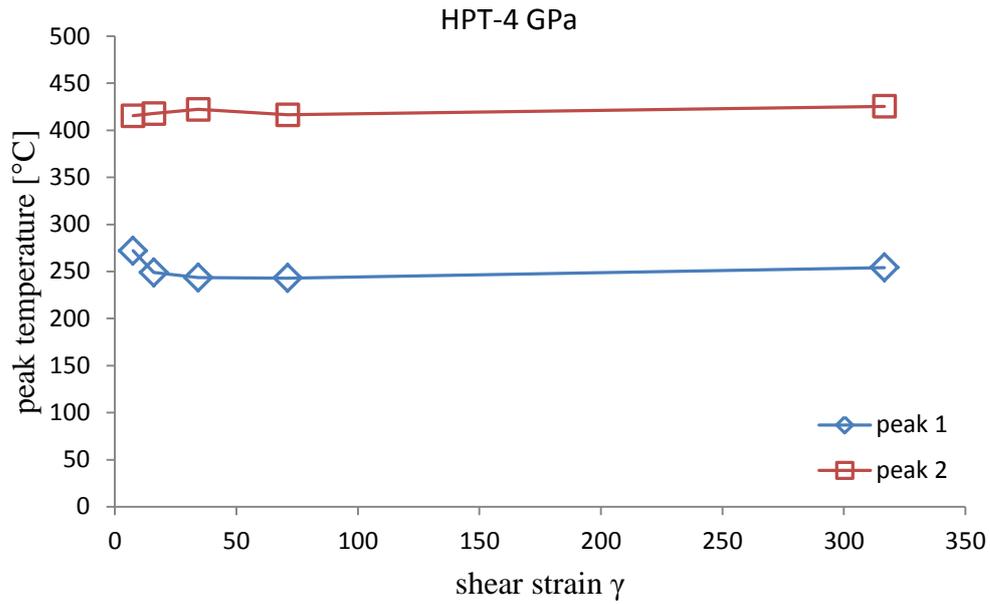


Abbildung 4.4 Peak-Temperaturen der 99,99% Nickel HPT-Proben 4 GPa in Abhängigkeit von der Scherverformung  $\gamma$

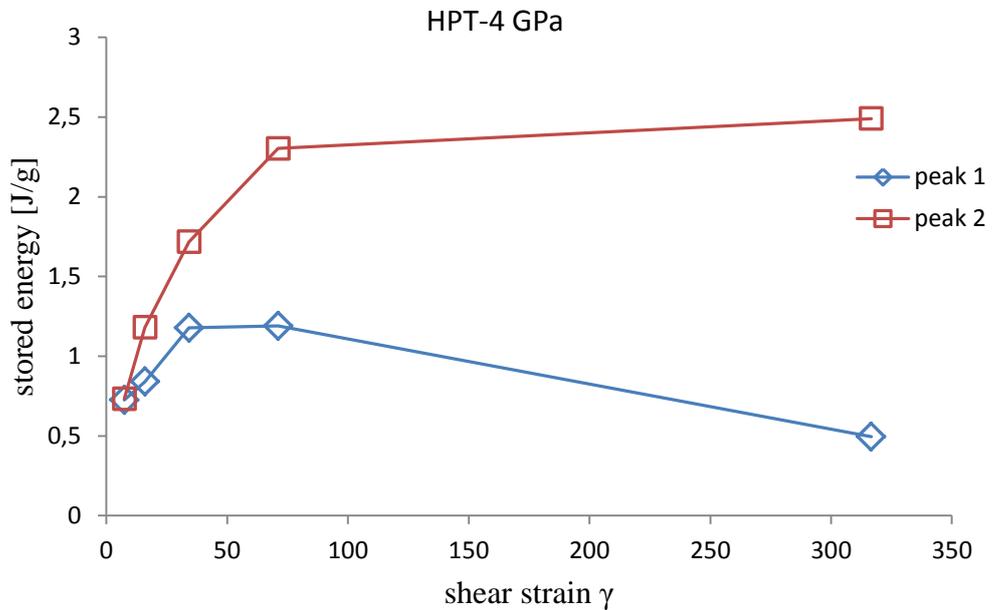


Abbildung 4.5 Gespeicherte Energie der 99,99% Nickel HPT-Proben 4 GPa in Abhängigkeit von der Scherverformung  $\gamma$

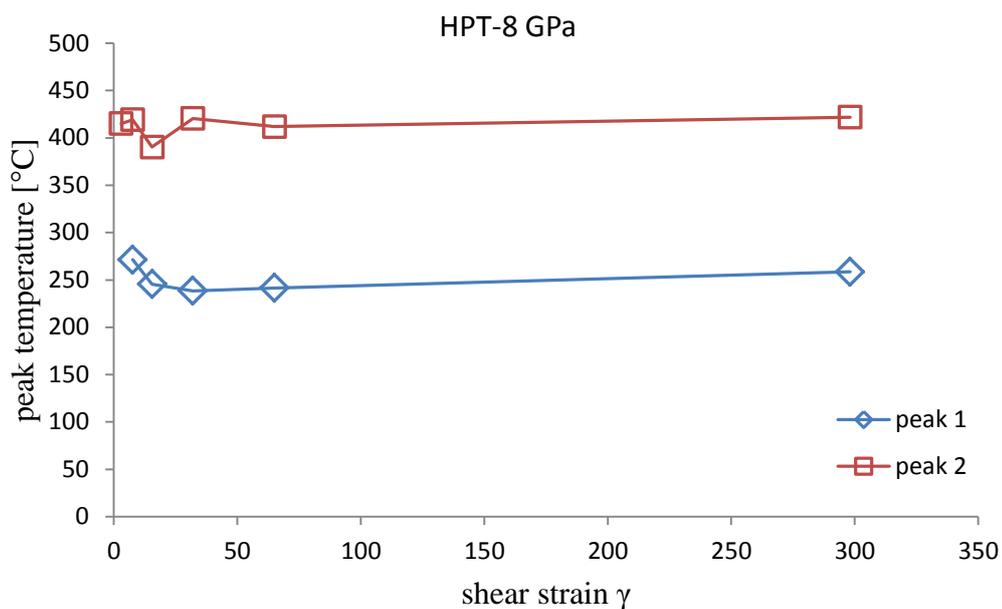


Abbildung 4.6 Peak-Temperaturen der 99,99% Nickel HPT-Proben 8 GPa in Abhängigkeit von der Scherverformung  $\gamma$

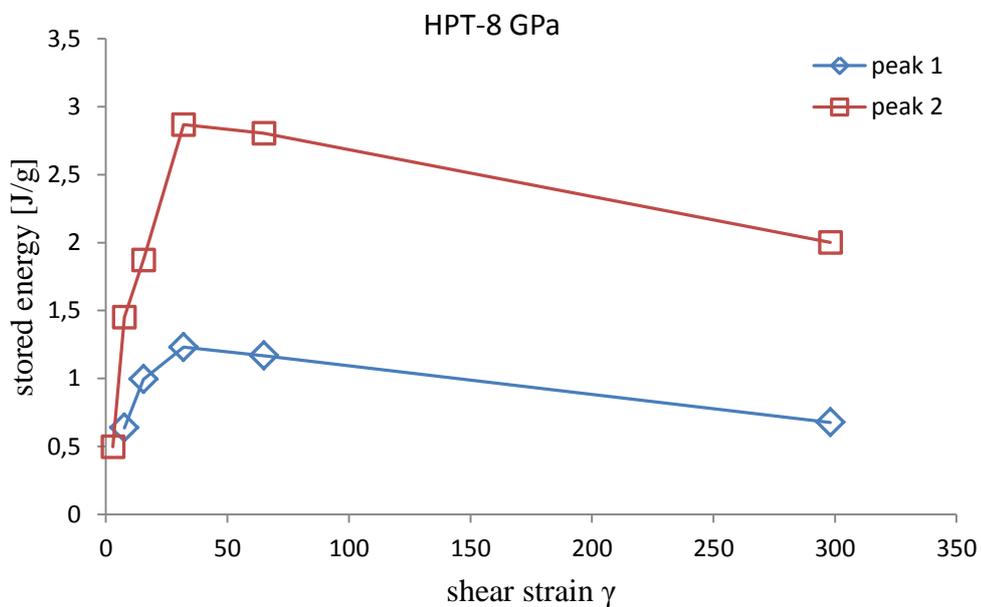


Abbildung 4.7 Gespeicherte Energie der 99,99% Nickel HPT-Proben 8 GPa in Abhängigkeit von der Scherverformung  $\gamma$

#### 4. Resultate

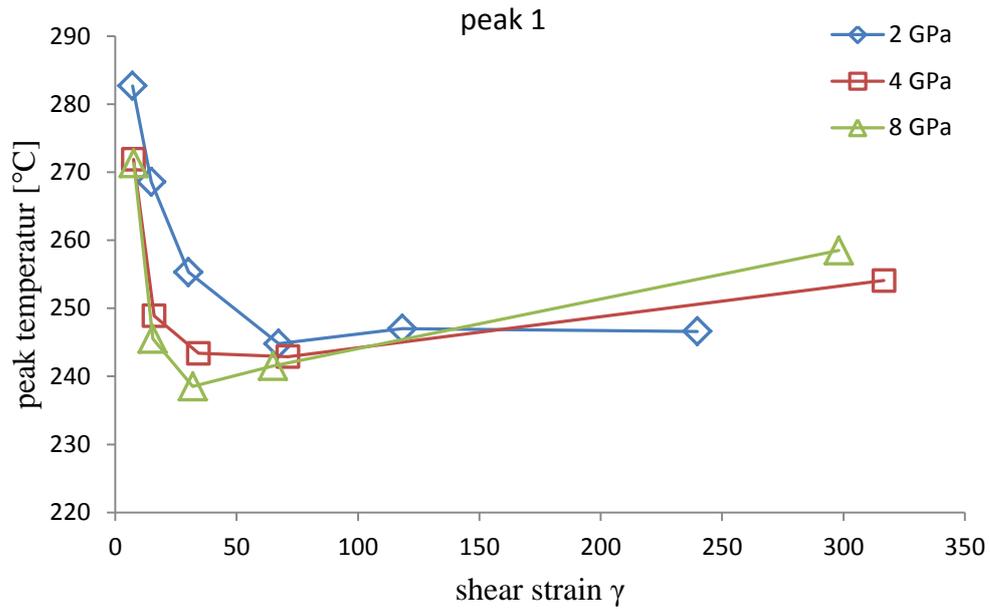


Abbildung 4.8 Vergleich der Peak-Temperaturen der 99,99% Nickel HPT-Proben bei verschiedenen hydrostatischen Drücken in Abhängigkeit von der Scherverformung  $\gamma$

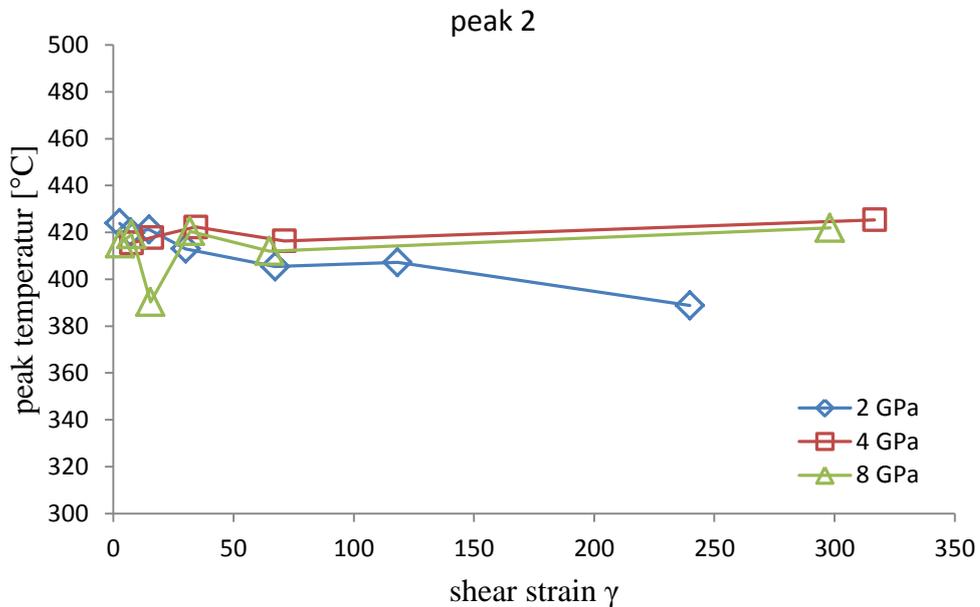


Abbildung 4.9 Vergleich der Peak-Temperaturen der 99,99% Nickel HPT-Proben bei verschiedenen hydrostatischen Drücke in Abhängigkeit von der Scherverformung  $\gamma$

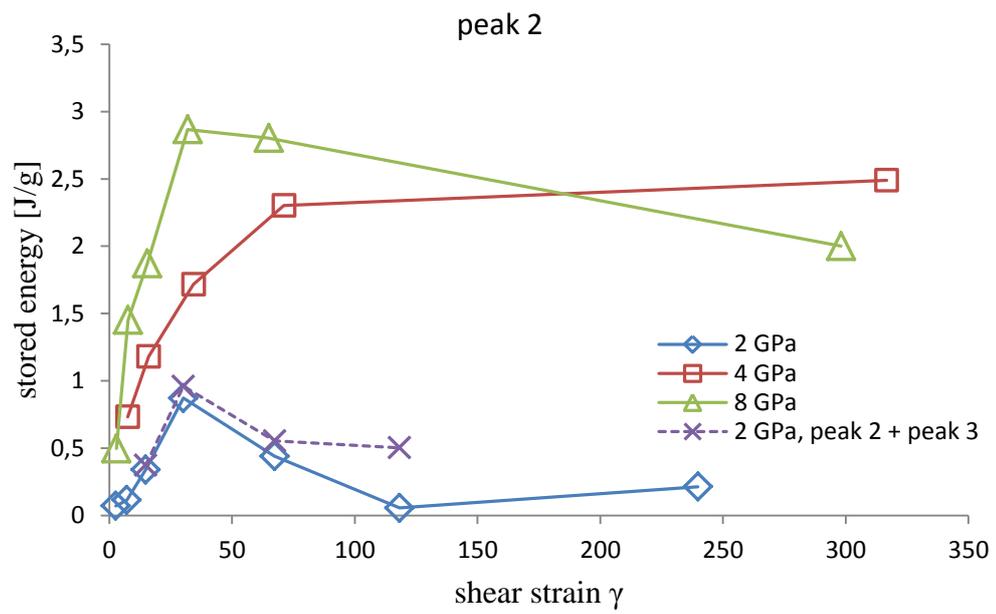


Abbildung 4.10 Vergleich der gespeicherten Energien der 99,99% Nickel HPT-Proben bei verschiedenen hydrostatischen Drücke in Abhängigkeit von der Scherverformung  $\gamma$

## 4. Resultate

### 4.2 Titan

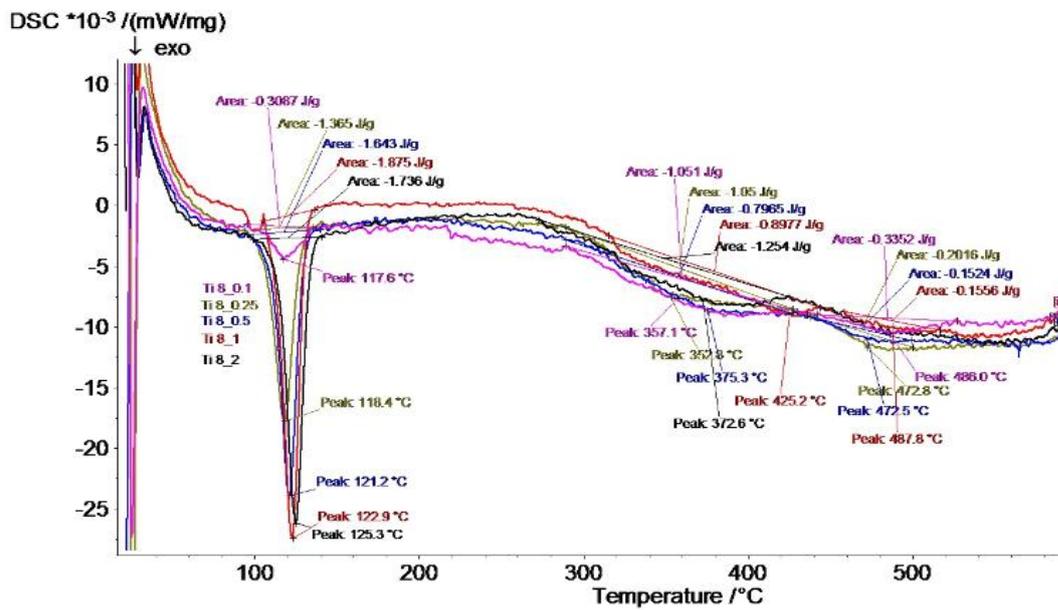


Abbildung 4.11 Vergleich der Kurven der DSC-Messung von 99,99% Titan HPT-Proben. Es sind deutlich 3 voneinander getrennte Peaks zu sehen.

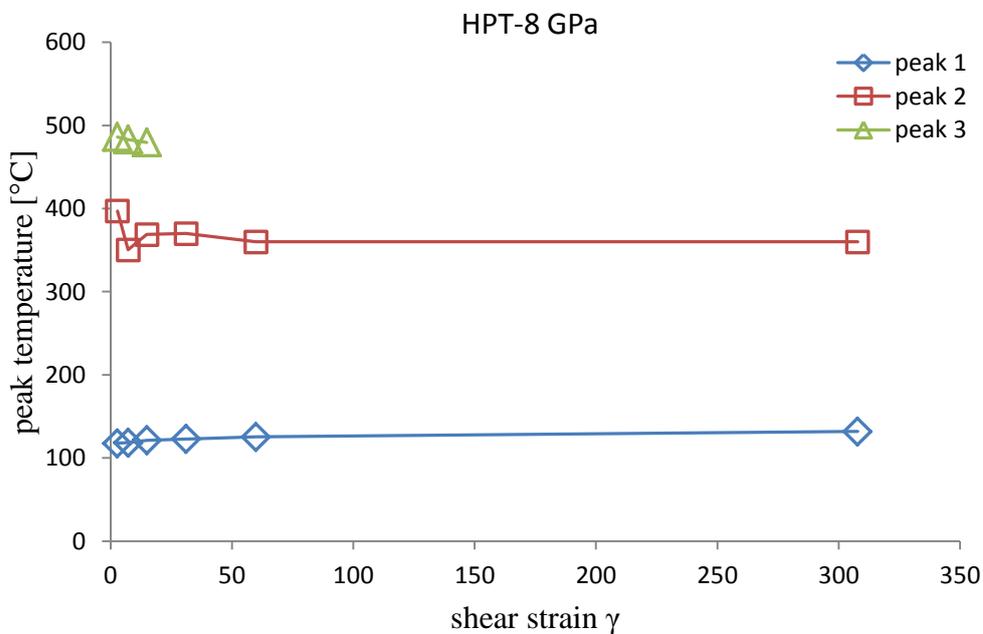


Abbildung 4.12 Peak-Temperaturen der 99,99% Titan HPT-Proben in Abhängigkeit von der Scherverformung  $\gamma$

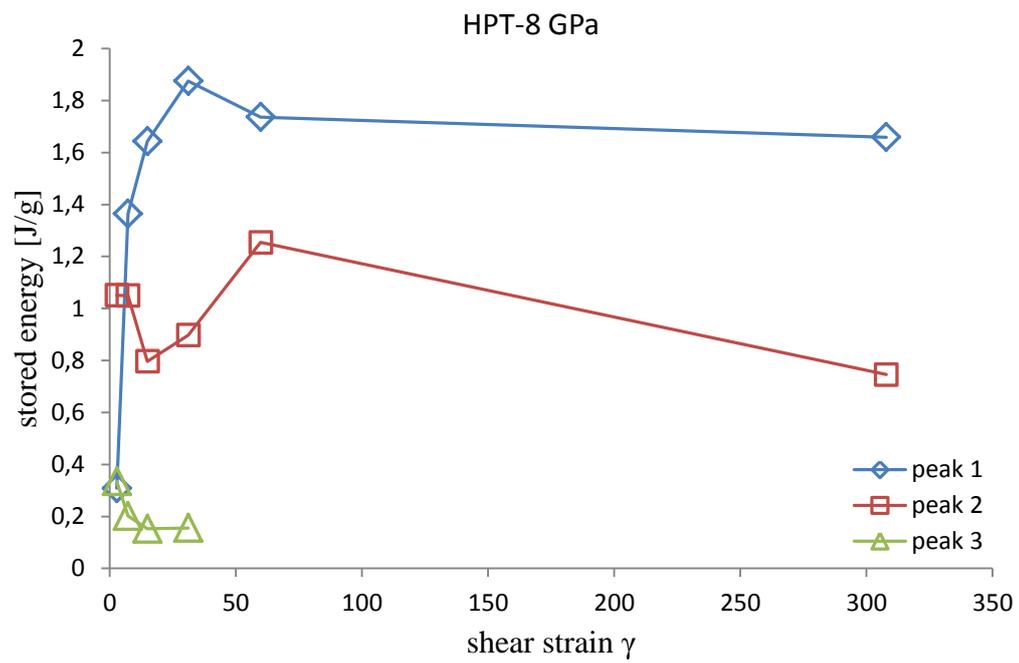


Abbildung 4.13 Gespeicherte Energien der 99,99% Titan HPT-Proben in Abhängigkeit von der Scherverformung  $\gamma$

## 4. Resultate

### 4.3 Hafnium

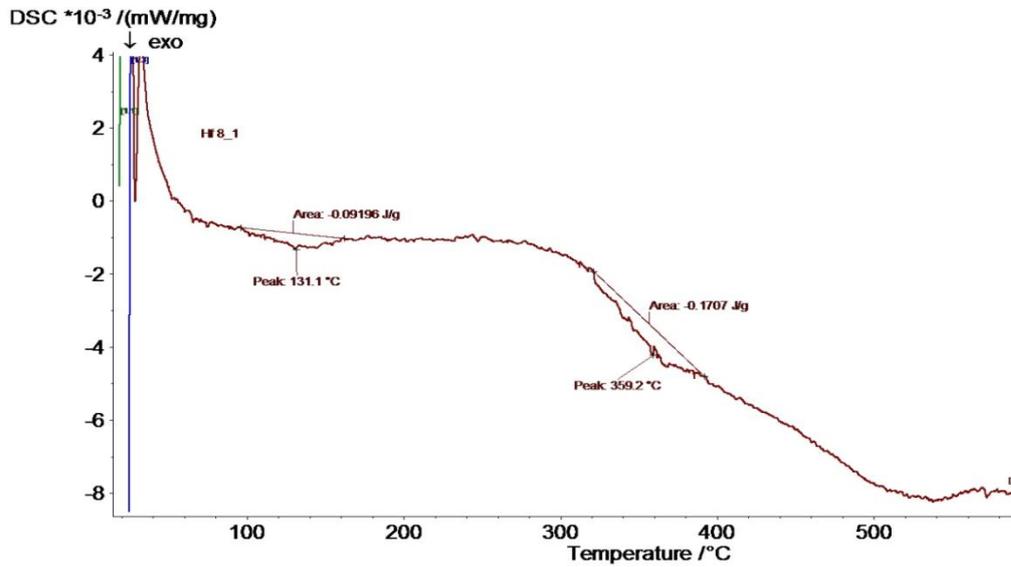


Abbildung 4.14 Kurve der DSC-Messung einer 99,9% Hafnium HPT-Probe. Es sind deutlich 2 voneinander getrennte Peaks zu erkennen

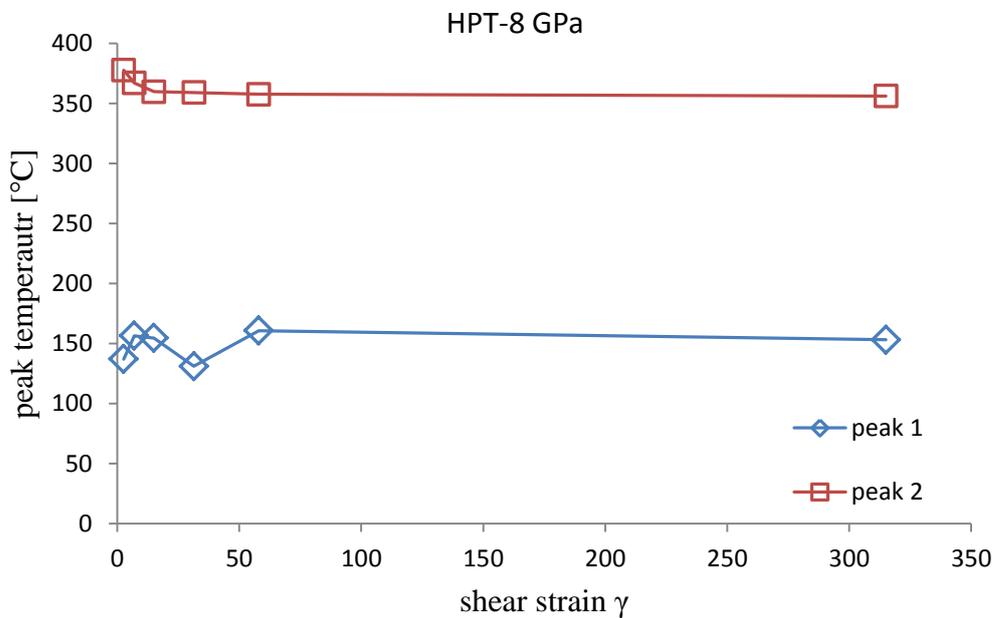


Abbildung 4.15 Peak-Temperaturen der 99,9% Hafnium HPT-Proben in Abhängigkeit von der Scherverformung  $\gamma$

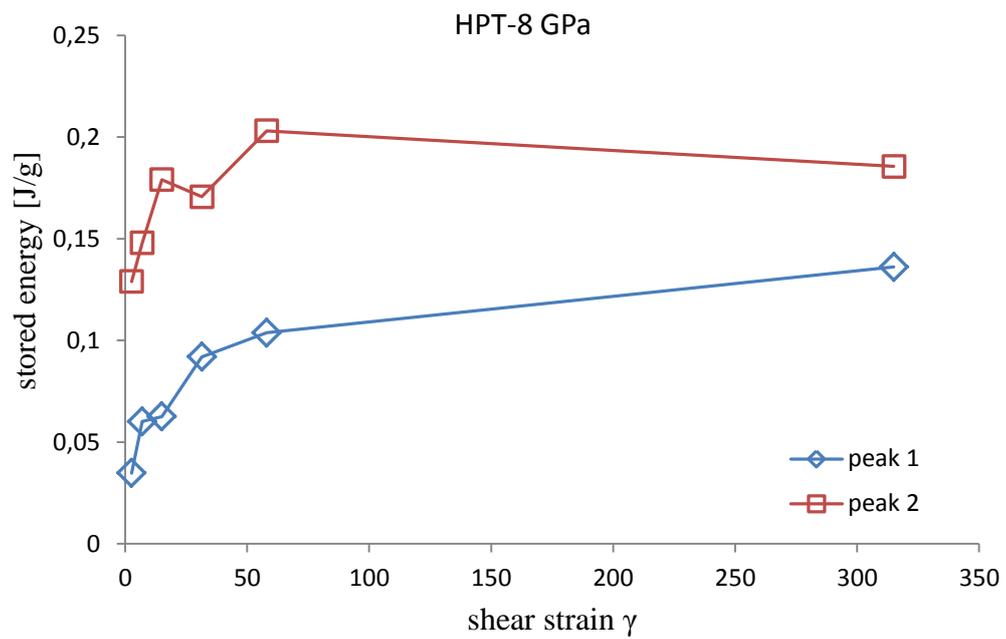


Abbildung 4.16 Gespeicherte Energie der 99,9% Hafnium HPT-Proben in Abhängigkeit von der Scherverformung  $\gamma$

## 4. Resultate

### 4.4 Kobalt

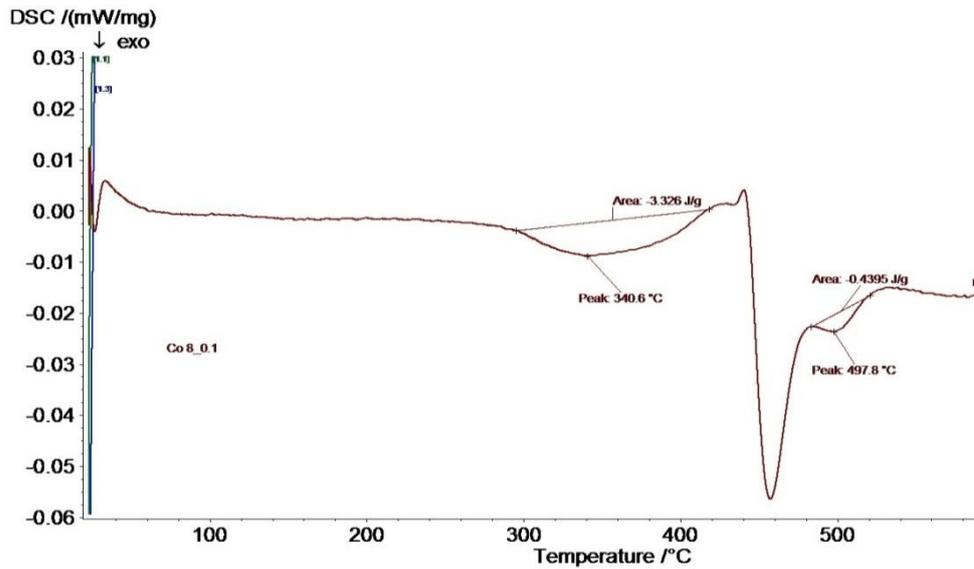


Abbildung 4.17 Kurve der DSC-Messung einer 99,995% Kobalt HPT-Probe. Es sind deutlich 2 voneinander getrennte Peaks zu erkennen

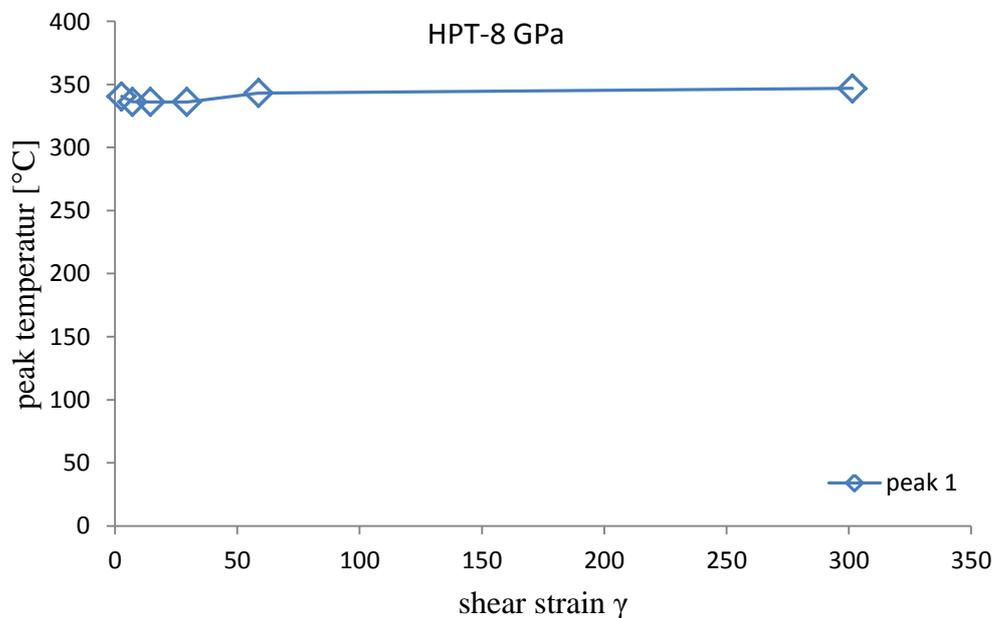


Abbildung 4.18 Peak-Temperaturen der 99,995% Kobalt HPT-Proben in Abhängigkeit von der Scherverformung  $\gamma$

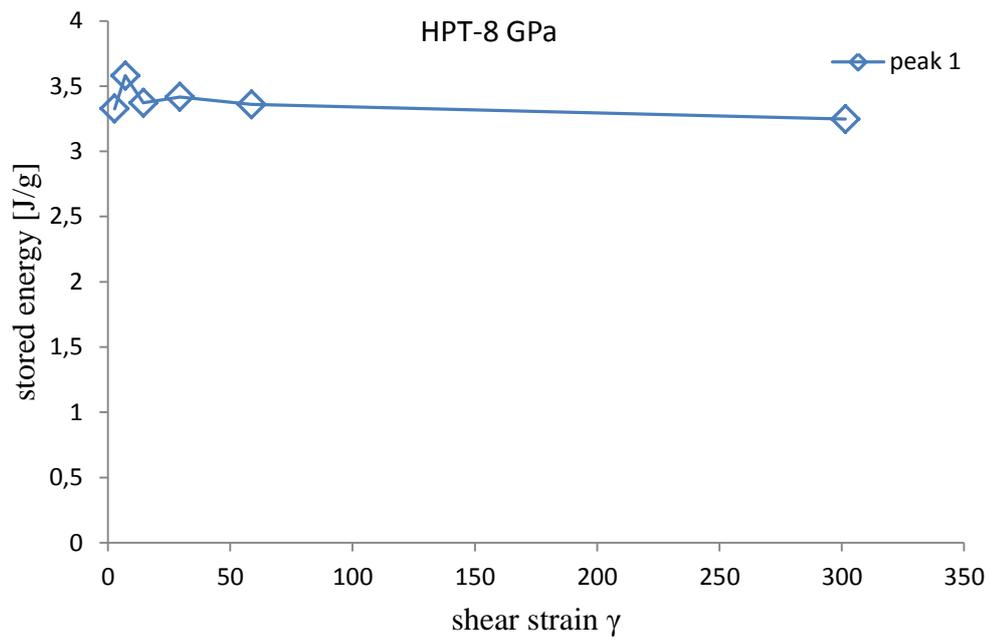


Abbildung 4.19 Gespeicherte Energie der 99,995% Kobalt HPT-Proben in Abhängigkeit von der Scherverformung  $\gamma$

## 5. Diskussion

### 5.1 Nickel

In 99,99% Nickel sind bei diesen kalorimetrischen Messungen meistens zwei voneinander getrennte Ausheilpeaks zu beobachten. Die Ausnahme stellen die Proben dar, die unter 2 GPa verformt wurden. Hier ist auch ein dritter Peak zu sehen. Er tritt bei einer Temperatur von ca. 480 °C auf (siehe Abbildung 4.1).

Abbildung 4.8 zeigt den Vergleich der Temperaturen des Peaks 1 der Proben bei verschiedenen hydrostatischen Drücke in Abhängigkeit von der Scherverformung  $\gamma$ . Alle drei Kurven aus dieser Abbildung stellen die Temperaturen der Peak-Maxima dar. Das sind die Temperaturen bei der die Ausheilung von Defekten mit der größten Intensität stattfindet (siehe Kapitel 3.4.1). Die Peak-Temperaturen in Abbildung 4.8 befinden sich im Bereich zwischen 238 °C und 283 °C, hier findet die Ausheilung der HPT-induzierten Defekte statt. Physikalisch hat das eine Festigkeitsabnahme zu Folge, welche durch Härtemessungen belegt werden kann.

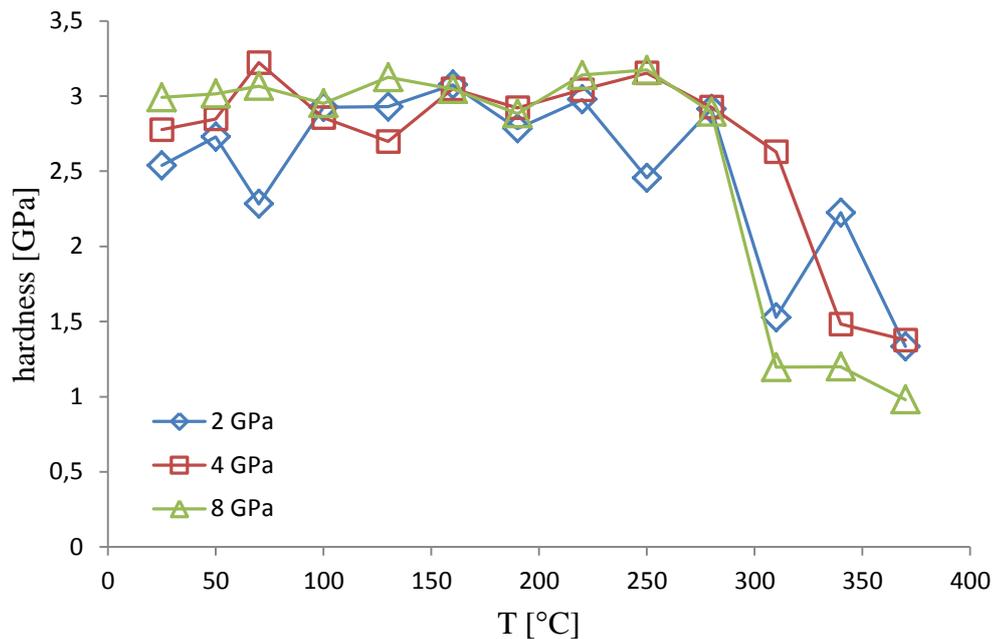


Abbildung 5.1 Die Vickershärte von 99,99% Nickel bei einer Scherverformung zwischen 4,6 und 5,2. Die Messungen für andere Werte der Scherung sind in [39] zu finden

In Abbildung 5.1 ist eine solche Härteabnahme dargestellt. Sie beginnt bei einer Temperatur von ca. 250 °C bzw. 280 °C für jene Proben, die unter den hydrostatischen Drücken von 2, 4 und 8 GPa zu einer Scherverformung zwischen 4,6 und 5,2 verformt wurden. Der Temperaturbereich in dem die Härteabnahme feststellbar ist, stimmt gut mit den Peak-Temperaturen überein, die aus den kalorimetrischen Messungen gewonnen wurden. Dabei muss beachtet werden, dass sich die in Abbildung 4.8 dargestellten Peak-Temperaturen auf Peak-Maxima beziehen, d.h. auf die Temperaturen bei denen die Ausheilung der Defekte mit größter Intensität stattfindet und nicht auf jene Temperaturen bei der die Ausheilung der Defekte beginnt. Man sieht in Abbildung 4.8 deutlich, dass sich die Peak-Temperaturen mit zunehmender Scherverformung zu niedrigeren Werten verschieben. Das ist eine Eigenschaft von kaltverformten Materialien. Dabei nehmen die durch Versetzungen hervorgerufenen inneren Spannungen mit zunehmender Versetzungsdichte zu. Die Folge ist die Verschiebung des Ausheilpeaks zu niedrigeren Temperaturen [40]. Das lässt sich dadurch erklären, dass den Materialien mit größeren Defektdichten und dadurch mit größeren inneren

## 5. Diskussion

Spannungen weniger thermischer Energie zugeführt werden muss, um die Defekte thermisch zu aktivieren, als jenen Materialien mit niedrigeren Defektdichten bzw. inneren Spannungen. Die Temperaturabhängigkeit der Peak-Maxima von der Scherverformung ist ein Hinweis, dass Peak 1 nicht von Einzel- oder Doppelleerstellen stammt, sondern von Versetzungen [41] [25]. Allerdings kann man nicht ausschließen, dass hier auch Leerstellenagglomerate ausgeheilt werden. Zu dieser Annahme kommt es, da während plastischer Verformung auch Leerstellen produziert werden bzw. Leerstellenagglomerate gebildet werden können. Im Vergleich zu hier wurde in Nickel 99,998% ein Ausheilpeak bei einer homologen Temperatur von  $0,23T_m$  festgestellt (39), der von Einzel- bzw. Doppelleerstellen stammt. Der Grund warum das in Nickel 99,99% nicht zu beobachten ist, dürfte mit der geringeren Reinheit zusammenhängen: Die bei der plastischen Verformung produzierten Leerstellen werden an Verunreinigungen gebunden („pinning“) und agglomerieren auch dort und werden damit „sesshafter“, da dies energetisch günstiger ist. Dadurch steigt die thermische Aktivierungsenergie und wird der von Versetzungen ähnlich. Eine einfache beispielhafte Überlegung zeigt, dass Leerstellen, die in einer zweidimensionalen Anordnung agglomerieren, auch als Versetzungsring betrachtet werden können. Die Peak-Maxima des Peak 1 aus Abbildung 4.8 liegen im Temperaturbereich zwischen  $0,3T_m$  und  $0,37T_m$ , das ist genau der homologe Temperaturbereich, in dem die Ausheilung der Leerstellenagglomerate und Versetzungen zu erwarten ist. Die Untersuchungen an 99,998% HPT-verformten Nickel [41] bis zu einer Scherverformung von ca.  $\gamma=30$  zeigen, dass die Peak-Maxima des Peaks 2, der dort der Ausheilung der Leerstellenagglomerate und Versetzungen entspricht, im homologen Temperaturbereich zwischen  $0,3T_m$  und  $0,36T_m$  liegen. Für die vorliegenden Messungen an 99,99% Nickel befinden sich die Peak-Maxima des Peaks 1 bei vergleichbarer Scherverformung im homologen Temperaturbereich zwischen  $0,3T_m$  und  $0,32T_m$ . Dieser deutliche Unterschied in den homologen Temperaturen bei 99,998% Nickel und 99,99% Nickel aus der vorliegenden Arbeit ist an unterschiedlichen inneren Spannungen zurückzuführen. In 99,998% Nickel wurde nämlich ein Teil der inneren Spannungen durch den Peak 1 (Ausheilung der Leerstellen) abgebaut. Das ist aber nicht der Fall bei 99,99% Nickel. Die Proben mit höheren inneren Spannungen benötigen

weniger thermische Energie zur thermischen Aktivierung der Defekte. Genau das ist die Ursache, dass die Ausheilung bei 99,99% Nickel aus der vorliegenden Arbeit bei niedrigeren homologen Temperaturen stattfindet als bei Nickel aus der Publikation [12]. In der [12] wurde bei 99,998 % Nickel auch eine erhebliche Abweichung in den mittels DSC und XPA ausgerechneten Versetzungsdichten aus dem Peak 2 festgestellt, der im ähnlichen Temperaturbereich wie der Peak 1 aus der vorliegenden Messungen liegt. Das ist ein zusätzlicher eindeutiger Hinweis auf Existenz von Leerstellenagglomeraten, die zusammen mit Versetzungen in Peak 1 ausheilen. Deswegen kann man sagen, dass in Abbildung 5.2 die scheinbare und nicht die wahre Versetzungsdichte dargestellt ist.

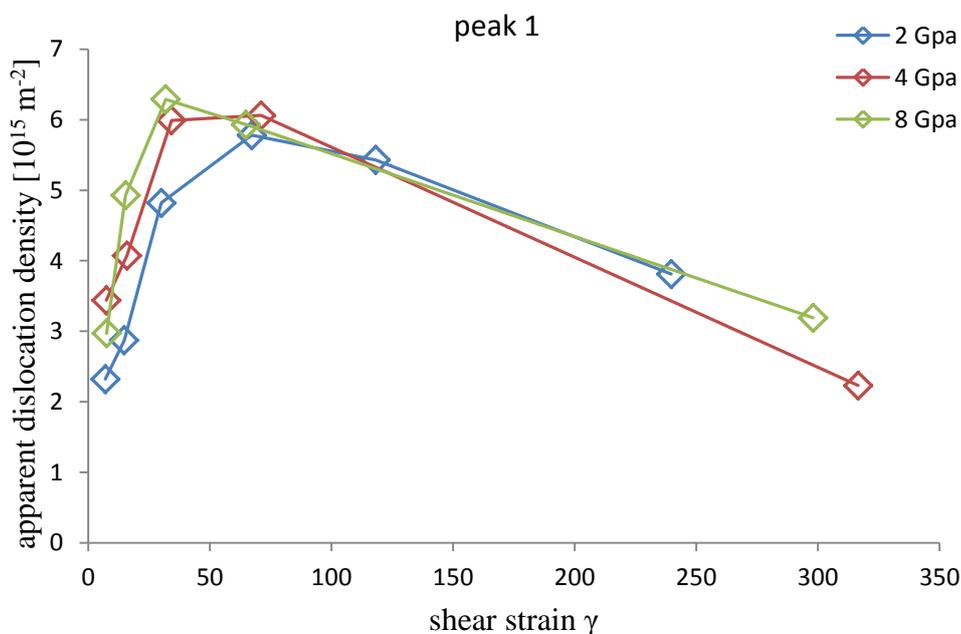


Abbildung 5.2 Vergleich der scheinbaren Versetzungsdichten der 99,99% Nickel HPT-Proben bei verschiedenen hydrostatischen Drücke in Abhängigkeit von der Scherverformung  $\gamma$

Die Bestimmung der Versetzungsdichten aus der gespeicherten Energie erfolgte durch numerische Auswertung von Formel (2.5). Aus der Abbildung 5.2 sieht man, dass die Versetzungsdichte mit steigendem Druck und Scherverformung zuerst zunimmt, bei ca.  $\gamma=50$  den maximalen Wert erreicht und dann wieder abnimmt. Dabei ist einerseits die Zunahme mit steigendem hydrostatischem Druck steiler, andererseits setzt auch die

## 5. Diskussion

Abnahme zuerst mit höherem hydrostatischen Druck ein. Das weist auf einen Erholungs- bzw. Rekristallisationsprozess nach der Druckentlastung hin, wie er in HPT-verformten Kupfer und Nickel beobachtet nachgewiesen wurde [40] [42]. Zur vollständigen qualitativen und quantitativen Klärung wären Untersuchungen, vor allem mittels XPA notwendig.

Der Temperaturbereich von Peak 2 und Peak 3 ist wesentlich konstanter bezüglich seiner Abhängigkeit von der Scherverformung, als jener von Peak 1. Außerdem tritt Peak 3 nur nach der HPT-Verformung bei 2 GPa auf. Die Peaks 2 und 3 treten bei Temperaturen von 425 °C bzw. 485 °C (siehe Kapitel 4), was homologen Temperaturen von ca.  $0,4T_m$  bzw.  $0,44T_m$  entspricht. Diese Werte liegen weit über dem homologen Temperaturbereich von  $0,3-0,37T_m$  wie er für die Ausheilung von Leerstellenagglomerate bzw. Versetzungen zu erwarten ist, daher wird vermutet, dass es hier um sekundäre Rekristallisation handelt. Warum Peak 3 nur nach Verformung bei 2 GPa auftritt ist nicht geklärt. In Abbildung 4.10 sind die gespeicherten Energien von Peak 2 und 3 auch zusammengefasst dargestellt und beschreiben dann einen etwas glatteren Verlauf.



Abbildung 5.3 XPA Aufnahme von HPT Nickel (4 GPa,  $\gamma \approx 6$ ) bei 100°C, in-situ aufgewärmt mit 10 K/min [43]

Die Abbildung 5.3 zeigt eine Röntgendiffraktionsaufnahme von HPT Nickel bei 100°C. Die Debye-Scherrer Ringe sind klar zu erkennen, und weisen auf eine relative gleichmäßige Orientierungsverteilung sehr feiner Kristallite hin, was nach HPT-Verformung zu erwarten ist. Die Abbildung 5.4 zeigt dieselbe Probenstelle nach Erwärmung auf 300°C, also einer Temperatur zwischen unseren Peaks 1 und 2. In den Debye-Scherrer Ringen sind regellos aufgeteilte dunkle Spots zu erkennen. Sie stellen die aus der sehr feinen Kornstruktur nach HPT-Verformung durch die Erwärmung zusammengewachsenen bzw. weiterwachsenden Körner dar. Das belegt und verifiziert die Annahme von sekundären Rekristallisationseffekten, die für die Peaks 2 und 3 verantwortlich sind.



Abbildung 5.4 XPA Aufnahme von HPT Nickel (4 GPa,  $\gamma \approx 6$ ) bei 300°C, in-situ aufgewärmt mit 10 K/min [43]

## 5.2 Titan

In der vorliegenden Diplomarbeit wurde HPT-verformtes Titan untersucht. Die Proben wurden nur unter 8 GPa verformt, da bei 2 und 4 GPa die Reibungskraft zwischen Probe und Stempel nicht ausreichte um ein Durchrutschen zu verhindern. Es wurden Verformungsgrade  $\gamma$  zwischen 2,78 und 308 erreicht. In Abbildung 4.11 sind auch hier deutlich drei voneinander getrennte Peaks zu erkennen. Peak 1 ist sehr stark ausgeprägt und tritt bei allen Verformungen bei nahezu exakt derselben Temperatur auf. Aufgrund der Tatsache, dass die homologe Temperatur von Peak 1 relativ niedrig bei  $T=0,2T_m$  liegt und keinerlei Temperaturabhängigkeit von der Scherverformung aufweist (siehe Abbildung 4.12), kann man als die Ursache die Ausheilung von Leerstellen annehmen. Das hat auch, wie aus Abbildung 5.5 deutlich ersichtlich ist, Auswirkungen auf die Festigkeit: ab ca. 100°C nimmt die Härte vehement ab.

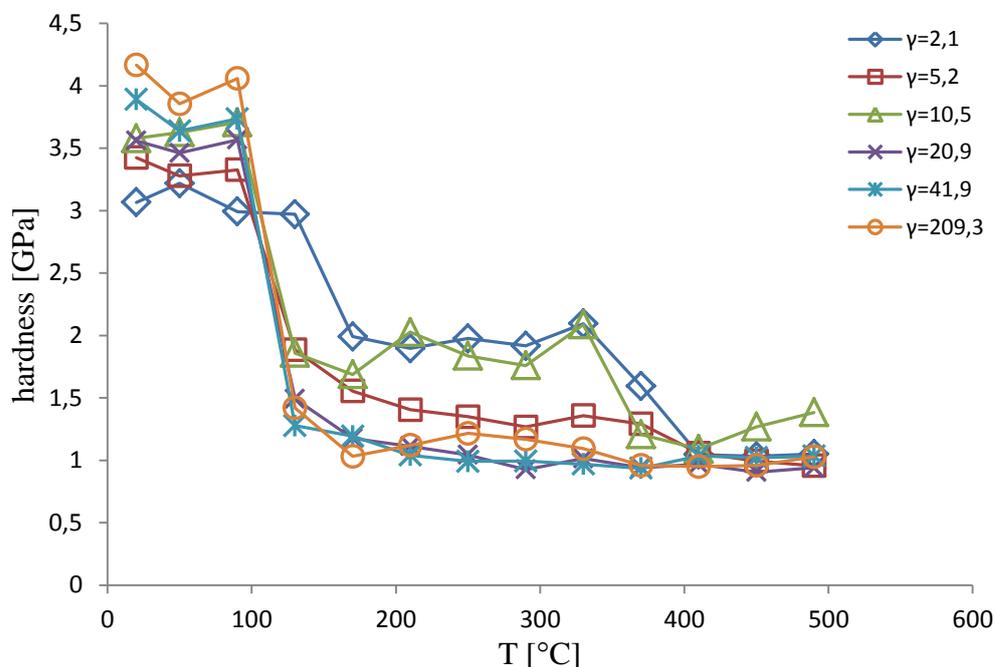


Abbildung 5.5 Mikrohärtemessung von unter 8 GPa HPT-Verformten 99,99% Titan. In der Legende sind die Werte der Scherverformung für jeweilige Probe angegeben. Mit der freundlichen Genehmigung von Bartek Sulkowski, AGH-UST Krakow.

Isotherme Auslagerungsexperimente mit einer Anlaßtemperatur von 90°C ( $\approx$ Ansatztemperatur Peak 1) sollten genaueren Aufschluss über die Ursachen und Entwicklung der Entfestigung geben. Abbildung 5.6 zeigt den Verlauf der Härte mit zunehmender Auslagerungszeit.

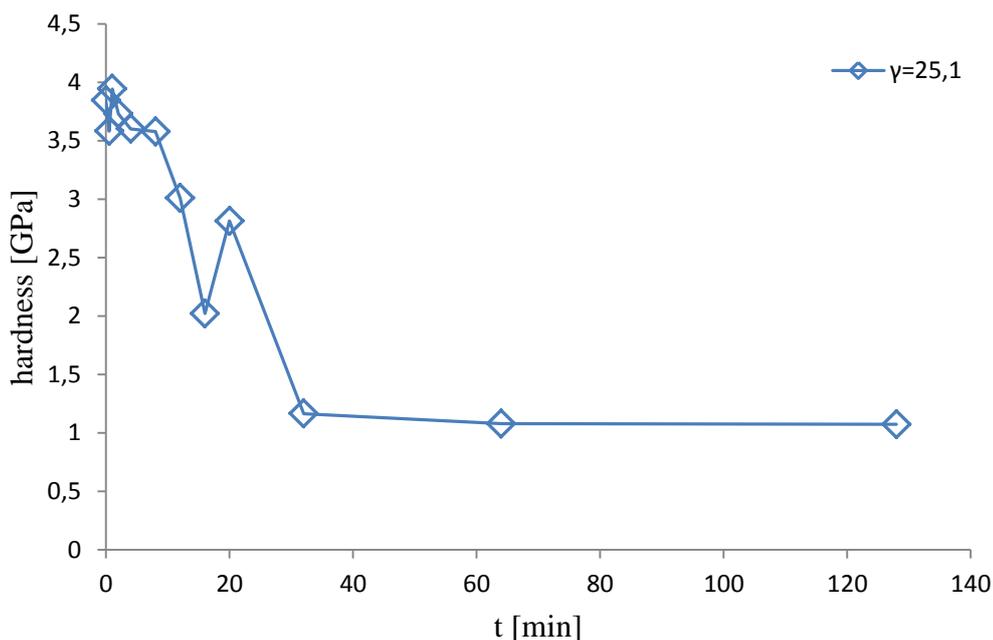


Abbildung 5.6 Die Vickershärte von 99,99% Titan , verformt unter 8 GPa und isotherm ausgelagert bei 90 °C [39]

Dabei ist für relativ niedrige Auslagerungszeiten ein wellenförmiger Charakter der geplotteten Isotherme zu beobachten. Ähnliche Härtevariationen wurden auch schon an Zn und Cu Einkristallen beobachtet (24). Das lässt sich durch die Entstehung von Leerstellenagglomeraten aus den durch Auslagerung mobilen Einzelleerstellen erklären.

Aus den gespeicherten Energien von Peak 1 lassen sich mittels Gleichung (3.3) die Leerstellenkonzentrationen berechnen und sind in Abbildung 5.7 in Abhängigkeit von der Scherverformung dargestellt.

## 5. Diskussion

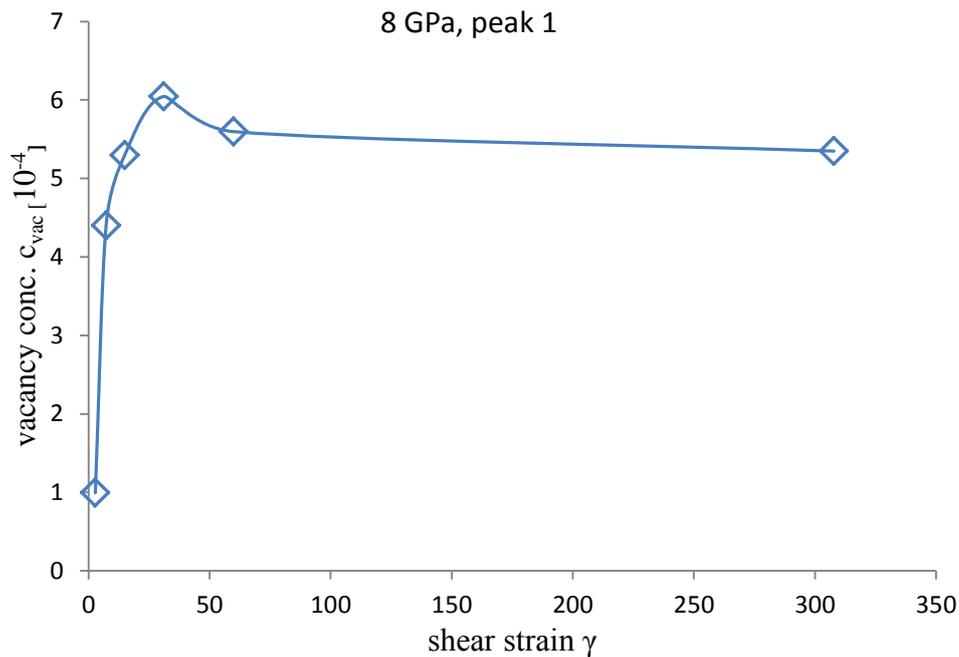


Abbildung 5.7 Aus Peak 1 berechnete Leerstellenkonzentration der 99,99% Titan HPT-Proben in Abhängigkeit von der Scherverformung  $\gamma$

Die Leerstellenkonzentration nimmt mit der steigender Verformung zu, erreicht bei der  $\gamma \approx 30$  ihren Höchstwert nimmt dann wieder ein wenig ab und bleibt schließlich konstant bei etwa  $5.5 \times 10^{-4}$ . Diese Konzentrationsabnahme ist vermutlich durch den in 5.1 bereits diskutierten Entlastungseffekt verursacht. Nach Entlastung des hydrostatischen Druckes steigt die Beweglichkeit der Leerstellen [42]. Die Folge davon ist ihre Annihilation an Versetzungen und Korngrenzen [17] [42]. Die erhaltenen Werte liegen zwischen  $1 \times 10^{-4}$  und  $6 \times 10^{-4}$ , und stimmen sehr gut mit den Ergebnissen aus der Dissertation von L.F. Zeipper überein [44].

Peak 2 (Abbildung 4.12) liegt im Temperaturbereich zwischen etwa 350 °C und 400 °C was einer homologen Temperatur von ca.  $0,32T_m$  bzw.  $0,35T_m$  entspricht. Aus dem Grund kann man annehmen, dass der Peak 2 entweder von der Ausheilung der Versetzungen und Leerstellenagglomeraten oder nur Versetzungen stammt. Außerdem zeigt der Peak 2 zunächst eine Temperaturabhängigkeit, die mit der zunehmenden Scherverformung verschwindet (siehe Abbildung 4.12). Dieser Effekt, dass die Peak-

Temperaturen mit der zunehmenden Scherverformung abnehmen und danach konstant bleiben oder ein wenig zunehmen wurde in Kapitel 5.1 besprochen und hat mit den inneren Spannungen zu tun. Abbildung 5.5 zeigt, dass diese Defektausheilung bei etwa 330 °C auch einen Abfall der Härte zur Folge hat, allerdings nur für kleinere Verformungen bis  $\gamma \approx 10$ . Der Grund mag darin liegen, dass die höheren inneren Spannungen nach größerer Verformung beim Ausheilen der Einzel- und Doppelleerstellen die Defektconfiguration der verbleibenden Versetzungen und Leerstellenagglomerate beeinflussen. Diese dürften sich so anordnen, dass sie keinen weiteren Einfluss auf die Festigkeit haben. Das wird sowohl durch die generell höhere Anfangshärte bei höheren Verformungsgraden unmittelbar nach HPT-Verformung untermauert, als auch durch das höhere Härteniveau unmittelbar nach Ausheilpeak 1 und vor Peak 2. Die scheinbare Versetzungsdichte wurde wieder mittels der Formel (3.4) aus der gespeicherten Energie berechnet (Abbildung 5.8).

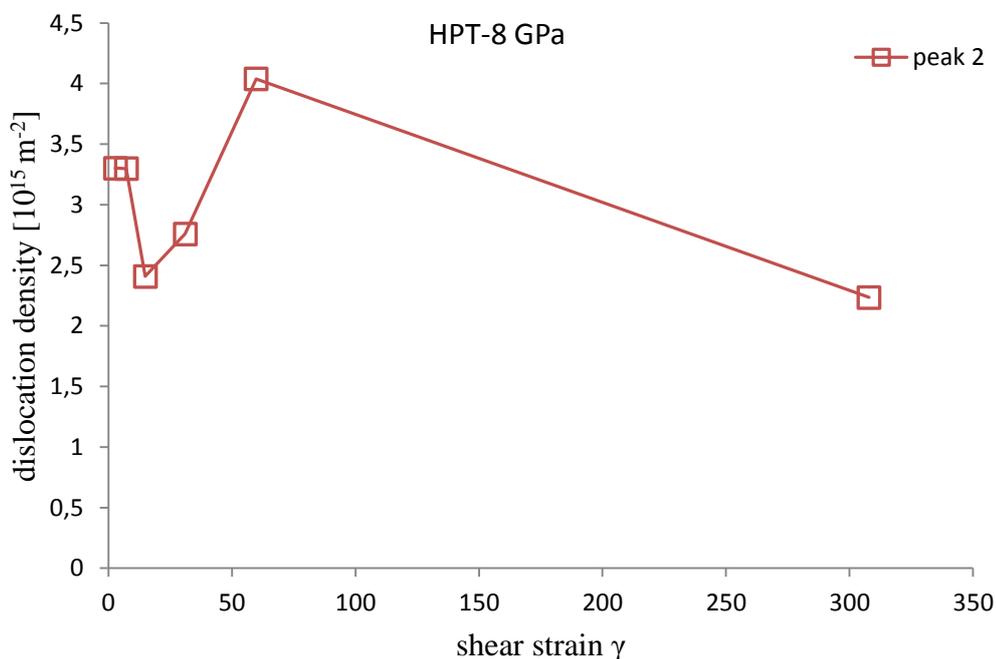


Abbildung 5.8 Scheinbare Versetzungsdichten der 99,99% Titan HPT-Proben in Abhängigkeit von der Scherverformung  $\gamma$

## 5. Diskussion

Dabei wurden scheinbare Versetzungsdichten der Größenordnung  $10^{15} \text{ m}^{-2}$  bestimmt. Das passt gut mit den erhaltenen Versetzungsdichten aus der Dissertationsarbeit von L. F. Zeipper zusammen [44].

In der Publikation [45] wurde die Versetzungsdichte von etwa  $1,85 \times 10^{15} [\text{m}^{-2}]$  für unter 2 GPa und mit 5 Umdrehungen (Scherverformung liegt zwischen ca. 100 und 250) verformtes Titans berechnet. Der errechnete Wert liegt weit unten des Wertes für scheinbare Versetzungsdichte aus Abbildung 5.8. Das untermauert die Annahme, dass während der Auslagerung der Proben Leerstellenagglomerate gebildet wurden.

Peak 3 tritt wieder bei homologen Temperaturen von ca.  $0,39T_m$  auf. Wie im Fall Nickel (Kapitel 5.1), handelt es sich hier vermutlich um Effekte sekundärer Rekristallisation.

### 5.3 Hafnium

Hafnium ist ein Element das bei der Raumtemperatur in hcp Struktur vorkommt. In Abbildung 4.14 ist eine typische Kurve, wie sie bei der kalorimetrischen Untersuchung von HPT-verformten 99,9% Hafnium bestimmt wurde. Es sind wieder zwei getrennte exotherme Peaks zu erkennen. Die Maxima von Peak 1 treten etwa bei einer Temperatur von  $150 \text{ °C}$  auf, wobei hier keine signifikante Abhängigkeit von der Scherverformung zu erkennen ist (Abbildung 4.15). Wie bei der Untersuchung von HPT-Ti dürfte es sich hier um Ausheilung der verformungsinduzierten Leerstellen handeln. Der wesentliche Unterschied ist die relativ niedrige homologe Temperatur des Peak 1 von etwa  $0,16T_m$ , verglichen mit  $0,23T_m$  in Ti und Ni 99,998%. Der Grund dafür liegt wohl darin, dass Raumtemperatur für Hf eine viel niedrigere homologe Verformungstemperatur von etwa  $0,11T_m$  darstellt als für Ti ( $0,14T_m$ ) oder Ni ( $0,16T_m$ ). Tieftemperaturverformung ergibt höhere Anzahl an Defekten aufgrund deren geringeren Beweglichkeit. Das führt zu schwächeren dynamischen Annihilationseffekten und letztendlich zu spannungsintensiveren Mikrostrukturen.

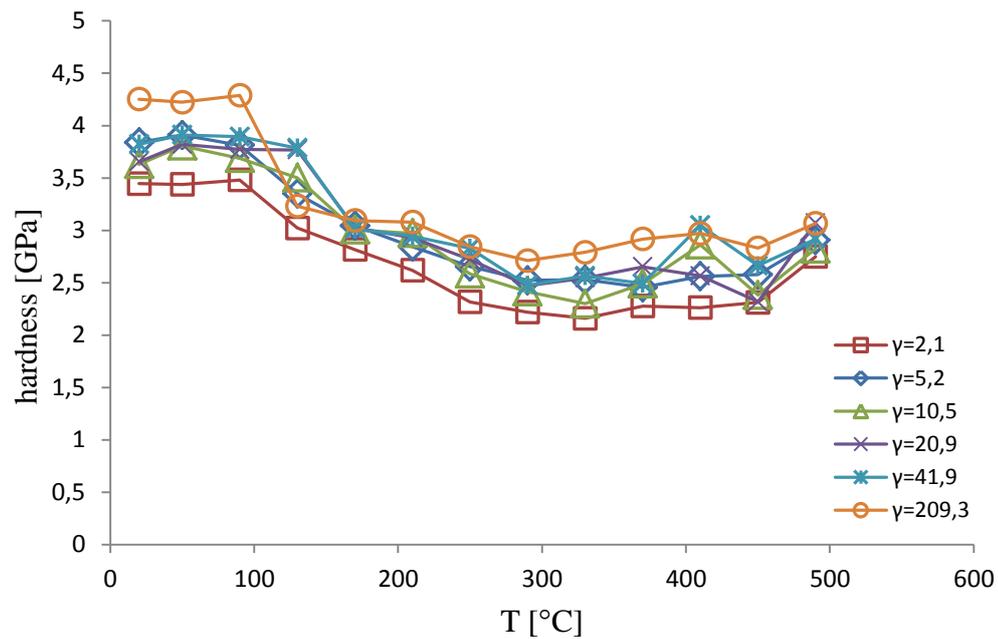


Abbildung 5.9 Mikrohärtemessung von unter 8 GPa HPT-Verformten 99,9% Hafnium. In der Legende sind die Werte der Scherverformung für jeweilige Probe angegeben. Mit freundlicher Genehmigung von Bartek Sulkowski, AGH-UST Krakow

Wie Abbildung 5.9 zeigt, hat diese Defektausheilung mit Peak 1 eine markante Entfestigung zur Folge, welche mittels Mikrohärtemessungen festgestellt wurde. Der Festigkeitsverlust beginnt bei etwa 100 °C und passt sehr gut mit jener Temperatur überein, bei der der Peak 1 ansetzt. (Abbildung 4.14). Die aus Peak 1 errechnete Leerstellenkonzentration zeigt Abbildung 5.10.

## 5. Diskussion

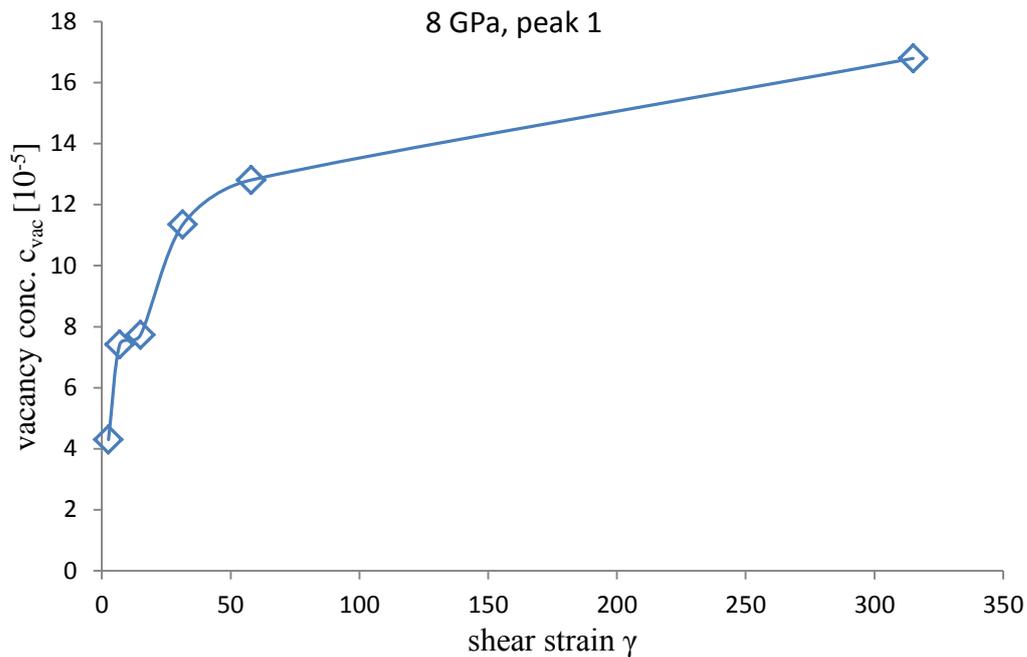


Abbildung 5.10 Aus Peak 1 berechnete Leerstellenkonzentration der 99,9% Hafnium HPT-Proben in Abhängigkeit von der Scherverformung  $\gamma$

Diese nimmt anfangs mit der Scherverformung stark zu bis etwa  $\gamma=50$ , dann steigt die Leerstellenkonzentration nur mehr langsam zu Konzentrationen im Bereich von  $1-2 \times 10^{-4}$ .

Die Maxima von den Peaks 2 liegen bei einer Temperatur von ca. 360 °C (siehe Abbildung 4.15). Außer für kleine Werte der Scherverformung ist es eine relativ schwache Abhängigkeit der Peak-Temperaturen von der Scherverformung zu sehen. Am Anfang verschieben sich die Peak-Maxima mit den zunehmenden Scherverformungen zu niedrigen Temperaturen (für Erklärung siehe Kapitel 5.1). Ab dem Wert für die Scherverformung von ca.  $\gamma=15$  bleibt die Peak-Temperatur konstant. Die entsprechende homologe Temperatur von ca.  $0,25T_m$  ist ebenfalls niedriger als von Ti oder Ni, was wie schon vorher diskutiert seinen Grund in der niedrigen homologen Verformungstemperatur hat. Man kann nun wieder annehmen, dass Peak 2 entweder von der Ausheilung der Leerstellenagglomeraten und Versetzungen oder nur Versetzungen stammt. Diese Ausheilung von Defekten mit Peak 2 wurde aber nicht

durch Mikrohärtmessungen in Abbildung 5.9 bestätigt. Es ist klar zu erkennen, dass im Bereich um etwa 360 °C die gemessene Härte mehr oder weniger konstant ist. Eine plausible Erklärung für diesen Effekt findet man bei Betrachtung von Abbildung 5.11.

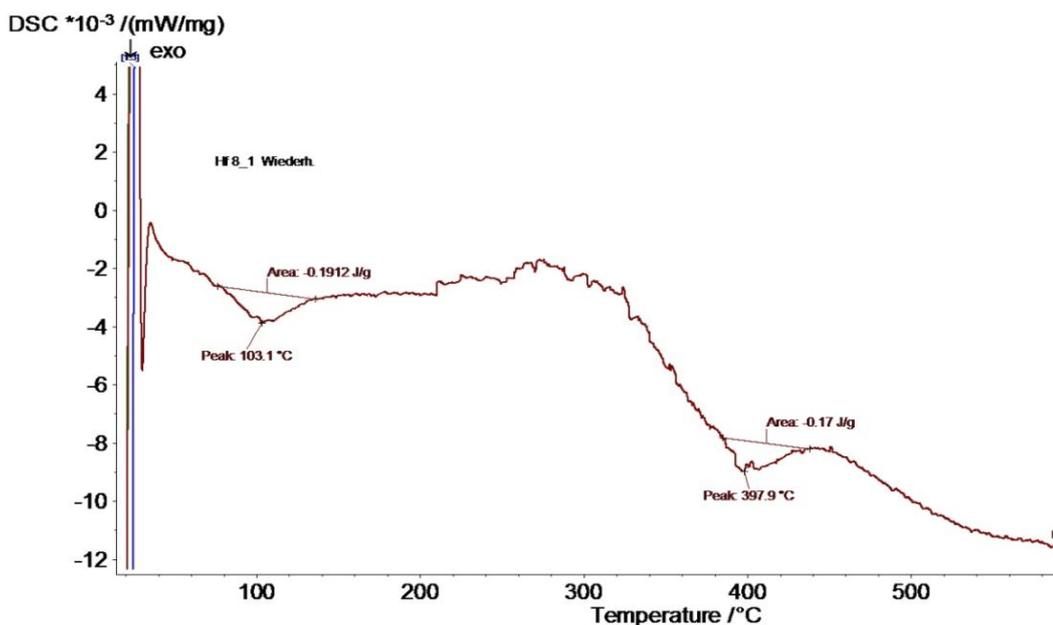


Abbildung 5.11 Kurve der DSC-Messung einer 99,9% Hafnium HPT-Probe unmittelbar nach HPT-Verformung

Hier ist Kurve der DSC Messung von HPT-Verformten 99,9% Hf unmittelbar d.h. sofort nach der HPT-Verformung dargestellt. Die exothermen Peaks der Defektausheilung sind wesentlich stärker ausgeprägt und weisen auch höhere gespeicherte Energien auf, als an jenen Proben, die vor der DSC- beziehungsweise Härtemessung für wenige Tage an Raumtemperatur gelagert wurden. Das deutet auf statische Relaxation der Mikrostruktur nach der Verformung bei relativ niedriger homologer Temperatur hin, sodass die Defekte, die für Peak 2 verantwortlich sind keine Auswirkungen auf die Festigkeit des Materials haben. Abbildung 5.12 zeigt die berechnete scheinbare Versetzungsdichte in Abhängigkeit von der Scherverformung.

## 5. Diskussion

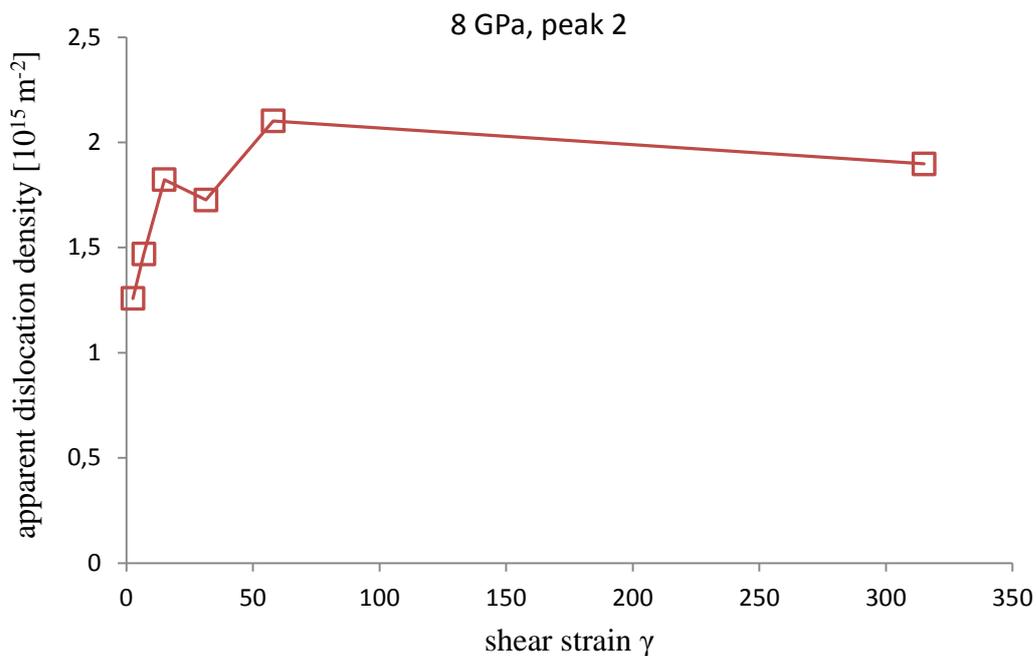


Abbildung 5.12 Scheinbare Versetzungsdichte der 99,9% Hafnium HPT-Proben in Abhängigkeit von der Scherverformung  $\gamma$

Die Größenordnung von  $10^{15} [\text{m}^{-2}]$  ist die bei HPT-Verformung gewohnte, wenn auch der Wert von  $2 \times 10^{15} [\text{m}^{-2}]$  für Verformung bei dieser niedrigen homologen Temperatur eigentlich geringer als erwartet ausfällt, auch wohl ein Grund der angesprochenen statischen Relaxation. Ergänzende Untersuchungen mittels XPA und TEM wären notwendig die offenen Fragen zu beantworten.

### 5.4 Kobalt

Kobalt hat bei Raumtemperatur ebenfalls hcp-Struktur, weist aber bei etwa  $450^\circ\text{C}$  eine allotrope Phasenumwandlung in das kfz Raumgitter auf. In Abbildung 4.17 ist eine typische Kurve der DSC-Messung von HPT-verformtem 99,995% Kobalt dargestellt. Dabei sind zwei exotherme Peaks zu sehen. Die exotherme Ausbildung der Kurve bei etwa  $450^\circ\text{C}$  ist ein Artefakt der Heiz-Kühlkurvendifferenz bei der Phasenumwandlung,

wobei dieser mit den zweiten exothermen Peak bei etwa 500°C so stark interferiert, dass eine zuverlässige Auswertung nicht möglich ist.

Der Peak-Maxima der Peaks 1 schwanken zwischen Temperaturen von 330°C und 350°C (siehe Abbildung 4.18). Das würde wieder einer homologen Temperatur von etwa  $0,35T_m$  entsprechen und somit wieder auf die Ausheilung von Leerstellenagglomeraten und Versetzungen hinweisen. Im Unterschied zu Titan und Hafnium finden wir hier keine separate Ausheilung von Leerstellen. Die Ausheilung von Leerstellenagglomeraten und Versetzungen zeigt aber wie in den beiden anderen hexagonalen Materialien nur wenig von der Scherverformung. Wie man erwartet kommt es auch zur Materialentfestigung durch den Verlust von Agglomeraten und Versetzungen. Aus dem Verlauf der Härte nach Nanoindentation in Abbildung 5.13 sieht man eine Entfestigung ab 250°C, was wesentlich kleineren Temperaturen entspricht als jene aus den DSC-Messungen. Hier liegen die Ansatztemperaturen von Peak 1 nur etwas unterhalb von 300°C, seine Maximumtemperaturen bei etwa 340°C. Diese große Diskrepanz ist aber nur augenscheinlich, da sich zwischen 250°C und 290°C kein Härtemesspunkt liegt und die Entfestigung auch erst am Ende dieses Intervalls beginnen könnte. Zukünftige Messungen in diesem Bereich werden das klären. Abbildung 5.14 stellt wieder die scheinbare Versetzungsdichte dar, die aus den gespeicherten Energien aus Peak 1 errechnet wurden. Die Größenordnung liegt auch hier im Bereich von  $10^{15} \text{ [m}^{-2}\text{]}$ . Wenn man den zweiten Wert als „Ausreißer“ aufgrund der durch viele Effekte bestimmten experimentellen Kurven betrachtet, dann unterliegt die Versetzungsdichte keinen signifikanten Änderungen nachdem sie schon nach kleinen Scherverformungen einen Werte von etwa  $2 \times 10^{15} \text{ [m}^{-2}\text{]}$  erreicht hat. Weitere Untersuchungen mit anderen Methoden wie RER, TEM und XPA könnten hier eine vollständige qualitative und quantitative Analyse der Defektstrukturen möglich machen.

## 5. Diskussion

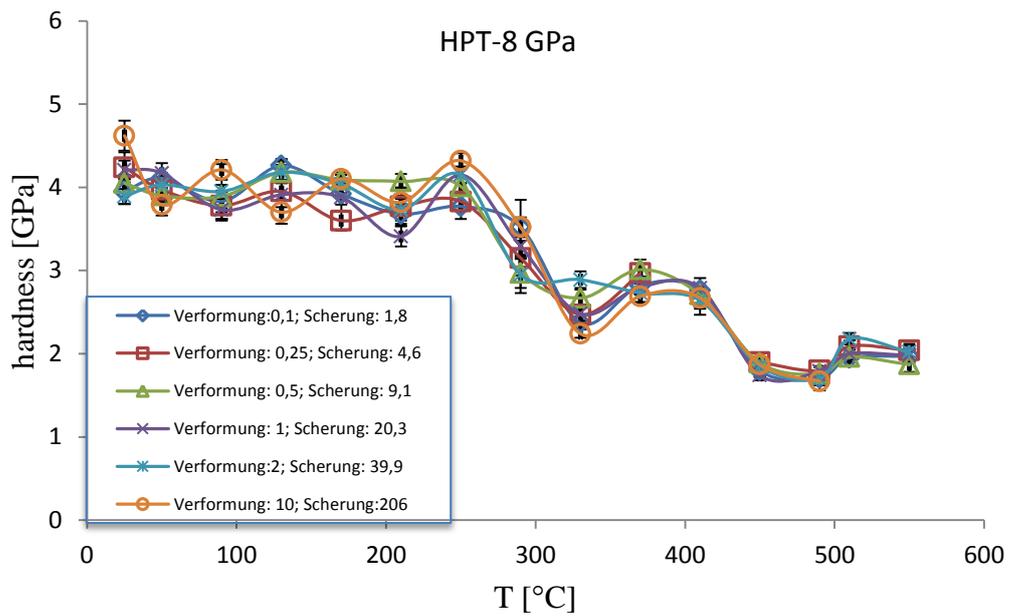


Abbildung 5.13 Die Nanoindentermessung von 99,995% Kobalt HPT-Proben bei unterschiedlichen Scherverformungen und Temperaturen [39]

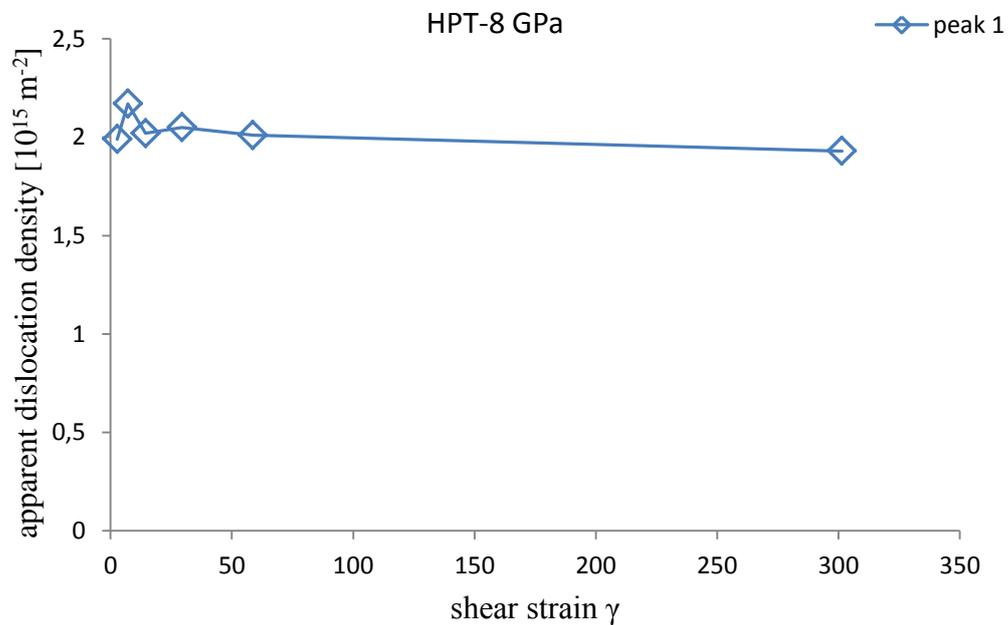


Abbildung 5.14 Scheinbare Versetzungsdichte der 99,995% Kobalt HPT-Proben in Abhängigkeit von der Scherverformung  $\gamma$

## 6. Zusammenfassung

Im Mittelpunkt dieser Diplomarbeit stand die Untersuchung der Gitterdefekte verschiedener Metalle, die mittels High Pressure Torsion (HPT) bis zu sehr hohen Scherungen von  $\gamma=320$  verformt wurden, sowie deren spezifischer Einfluss auf die Festigkeit. Für diese Untersuchungen wurde als Hauptmethode Differential Scanning Calorimetry (DSC) verwendet und die Ergebnisse mit Festigkeitsdaten aus Mikrohärtmessungen korreliert. Folgende Materialien wurden für die Untersuchungen herangezogen: Nickel mit einer Reinheit von 99,99%, als Vertreter der kubisch flächenzentrierten Metalle; sowie drei hexagonale Metalle: hochreines Titan (99,99%) und Kobalt (99,995%) sowie Hafnium (99,9%). Die Ergebnisse der Untersuchungen sowie deren Erkenntnisse lassen sich nach dem jeweiligen Material zusammenfassen:

### 6.1 Nickel

Im Gegensatz zu hochreinem Nickel 99,998% konnte in dem hier untersuchten Nickel 99,99% kein Einzel- oder Doppelleerstellen-Peak nachgewiesen werden. Als Grund wird „Pinning“ von Leerstellen an Fremdatomen mit Formierung von sesshafteren Agglomeraten angenommen, welche dann erst gemeinsam mit den Versetzungen aufgrund der höheren inneren Spannungen bei einer etwas niedrigeren Temperatur ausheilen. Auch die vergleichsweise höheren gespeicherten Energien tragen zu dieser Beurteilung bei. Die berechnete „scheinbare“ Versetzungsdichte würde somit  $2-7 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$  betragen, eine Separation von Agglomeraten und Leerstellen benötigt die Untersuchung mittels Röntgenprofilanalyse.

## 6. Zusammenfassung

### 6.2 Titan

Im Titan konnte ein nicht unwesentlicher Anteil von Einzel- und Doppelleerstellen mit einer Konzentration von bis zu  $6 \times 10^{-4}$  nach Hochverformung mittels HPT gefunden werden. Nach Ausheilung dieser Punktdefekte ist ein massiver Festigkeitsverlust feststellbar. Bei isothermer Auslagerung bei knapp unterhalb der Peak-Temperatur, wird die Entfestigung kurz von einer Wiederverfestigung durch Agglomeration der vorhandenen Leerstellen unterbrochen.

Die Leerstellenagglomerate und Versetzungen mit scheinbaren Versetzungsdichten bis zu  $4 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$  verschwinden wieder bei vergleichbaren homologen Temperaturen von  $0,32 - 0,35T_m$ , wie das auch schon in Nickel beobachtbar war. Der Verlust dieser Defekte hat für hohe Verformungen aufgrund ihrer günstigen Anordnung nach Ausheilen der Leerstellen (unter hohen inneren Spannungen) keinen Einfluss auf die Festigkeit. Die Trennung von Agglomeraten und Leerstellen würde auch hier die Untersuchung mittels Röntgenprofilanalyse und bedürfen.

### 6.3 Hafnium

Die Ausheilung von Leerstellen als auch jene von Agglomeraten und Versetzungen sind in Hafnium zu niedrigeren homologen Temperaturen aufgrund der niedrigen homologen Verformungstemperaturen verschoben. Das bewirkt auch deutliche statische Erholungseffekte bei längerer Lagerung an Raumtemperatur. Wie schon in Titan tragen die Leerstellen massiv zur Materialfestigkeit bei und haben eine Konzentration von  $4 - 17 \times 10^{-5}$ . Ebenso bewirkt der Verlust der Agglomerate und Versetzungen hier keine Entfestigung. Ähnliche Gründe wie in Titan bzw. die angesprochenen statische Erholung sind dafür verantwortlich.

## 6.4 Kobalt

In Kobalt konnte keine separate Ausheilung von Einzel- bzw. Doppelleerstellen gefunden werden, jene von Versetzungen und Leerstellenagglomeraten findet wieder bei homologen Temperaturen von etwa  $0,35 T_m$  statt. Das hat auch eine deutliche Materialentfestigung zur Folge. Die aus den DSC Messungen bestimmte scheinbare Versetzungsdichte beträgt etwa  $2 \times 10^{15} \text{ [m}^{-2}\text{]}$ , zur Defektseparation wäre auch eine Untersuchung mittels Röntgenprofilanalyse nötig.

## Literaturverzeichnis

- [1] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik.*: Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2006.
- [2] (2012, Dezember) Idealer Kristall. [Online]. [http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw\\_for\\_et/kap\\_3/backbone/r3\\_1\\_1.html](http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw_for_et/kap_3/backbone/r3_1_1.html)
- [3] Gottstein, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde.*: Springer-Verlag, 2007.
- [4] Donald R. Askeland, *Materialwissenschaften.*: Spektrum, Akad. Verl., 1996.
- [5] (2012, Dezember) Kristallbaufehler. [Online]. <http://www.ifw-dresden.de/institutes/imw/lectures/pwe/pwe-default-page/c11-vexp.pdf>
- [6] (2012, Dezember) Burgers-Vektor. [Online]. [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Vector\\_de\\_Burgers.PNG](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Vector_de_Burgers.PNG)
- [7] (2012, Dezember) Gemischte Versetzung. [Online]. [http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def\\_ge/kap\\_5/backbone/r5\\_1\\_2.html](http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_ge/kap_5/backbone/r5_1_2.html)
- [8] Nasser Kenani, *Werkstoffkunde für Oberflächentechniker und Galvaniseure: 700 Fragen und Antworten.*: Hanser Verlag, 2006.
- [9] (2012, Dezember) Gitterfehler. [Online]. <http://www.techniklexikon.net/d/gitterfehler/gitterfehler.htm>
- [10] (2012, Dezember) Gemischte Versetzung. [Online]. <http://moisespinedacaf.blogspot.co.at/>
- [11] (2012, Dezember) Stufenversetzungen. [Online]. <http://mechanik.tu-berlin.de/popov/materialtheorie/SS08/skript/Vorlesung2.pdf>

- [12] Daria Setman, Lattice defects in HPT processed fcc nanometals studied by differential scanning calorimetry, 2010, PhD Thesis, Universität Wien.
- [13] Eggeler, Werner Hornbogen, *Werkstoffe.*: Springer, 2012.
- [14] Wolfgang Bergmann, *Werkstofftechnik 1.*: Carl Hanser Verlag München, 2008.
- [15] (2012, Dezember) Korngrenzen. [Online]. <http://werkstoffe.e-learning.imb-uni-augsburg.de/book/export/html/1279>
- [16] Erhard Schafner, Untersuchung der mikrostrukturellen Entwicklung von hochverformten Metallen mittels Röntgen-Brag-Profil-Analyse, 1998, PhD Thesis, Universität Wien.
- [17] M Zehetbauer and V Seumer, "Cold Work-hardening in Stage IV and Stage V of FCC Metals.1. Experiments and Interpretation," *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 2, no. 41, pp. 577-588, 1993.
- [18] (2012, Dezember) Gleiten einer Stufenversetzung. [Online]. <http://matse1.matse.illinois.edu/metals/prin.html>
- [19] (2012, Dezember) Klettern. [Online]. <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/98/98H134/t3.pdf>
- [20] Hans J Bargel and Günter Schulze, *Werkstoffkunde.*: Springer-Verlag, 2008.
- [21] (2012, Dezember) Jogs und Kinks. [Online]. [http://web.nchu.edu.tw/~jyuan/handout/3\\_3%20Dislocation.pdf](http://web.nchu.edu.tw/~jyuan/handout/3_3%20Dislocation.pdf)
- [22] (2012, Dezember) Punktdefekte. [Online]. <http://people.virginia.edu/~lz2n/mse201/mse201-defects.pdf>
- [23] G Saada, "Interaction de dislocations érouissage et production de défauts ponctuels dans les métaux c.f.c," *Acta Metallurgica*, vol. 9, no. 2, pp. 166-168, 1961.

- [24] Michael J Zehetbauer, "Effects of Non-Equilibrium Vacancies on Strengthening," *Key Engineering Materials*, vol. 97-98, pp. 287-306, 1994.
- [25] G Steiner, Untersuchung von Leerstellen in SPD-Nanometallen mittels resistometrischer und kalorimetrischer Methoden, 2006, Diplom Thesis, Universität Wien.
- [26] R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, and I.V. Alexandrov, "Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation," *Progres in Material Science*, vol. 45, pp. 103-189, 2000.
- [27] Ruslan Z. Valiev et al., "Producing Bulk Ultrafine-Grained Materials by Severe Plastic Deformation," *JOM*, vol. 58, no. 4, pp. 33-39, 2006.
- [28] Sladjana Kahofer, Pulverkonsolidierung zu nanostrukturierten Werkstoffen mittels Hochdruck-Torsionverformung, 2011, Diplom Thesis, Universität Wien.
- [29] Alexander P Zhilyaev and Terence G Langdon, "Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications," *Progress in Materials Science*, vol. 53, no. 6, pp. 893-979, 2008.
- [30] (2012, Dezember) ECAP. [Online]. <http://neel.cnrs.fr/spip.php?article2816&lang=fr>
- [31] A Azushima et al., "Severe plastic deformation (SPD) processes for metals," *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, vol. 57, no. 2, pp. 716-735, 2008.
- [32] H J Wollenberger, "Point Defects," in *Physical Metallurgy; third, revised and enlarged edition.*: Elsevir Science Publishers BV, 1983.
- [33] M Köppers, Chr Herzig, M Friesel, and Y Mishin, "Intrinsic self-diffusion and substitutional Al diffusion in  $\alpha$ -Ti," *Acta mater.*, vol. 45, no. 10, pp. 4181-4191, 1997.
- [34] (2012, Dezember) Webelements. [Online]. <http://www.webelements.com/>
- [35] (2012, Dezember) Wikipedia. [Online]. <http://de.wikipedia.org/wiki/Wikipedia:Hauptseite>
- [36] DIN EN 51005-08, "Thermische Analyse (TA)-Begriffe," *DIN EN 51005-08*, 2005.

- [37] Marek Patschger. (2012, Dezember) Uni-Jena. [Online]. <http://www.personal.uni-jena.de/~cim/AnleitungTA.pdf>
- [38] (2012, Dezember) Dynamische Differenzkalorimetrie. [Online]. <http://www.archaeometrielabor.com/Bilder/pdf/Instrumentelle%20Analytik/Instrumentelle%20Analytik%20%28DSC%29-01.pdf>
- [39] Peter Cengeri, Defektanalyse in Nanomaterialien mittels Mikro- und Nanoidentierung, 2013, Diplom Thesis, Universität Wien.
- [40] M Zehetbauer and D Trattner, "Effects of Stress-aided Static Recovery in Iteratively Cold-worked Aluminium and Copper," *Materials Science and Engineering*, no. 89, pp. 93-101, 1987.
- [41] Daria Setman , Erhard Schafler, Elena Korznikova, and Michael J Zehetbauer, "The presence and nature of vacancy type defects in nanometals detained by severe plastic deformation," *Materials Science and Engineering*, vol. A, no. 493, pp. 116-122, 2008.
- [42] Erhard Schafler, "Strength response upon pressure release after high pressure torsion deformation," *Scripta Materialia*, no. 64, pp. 130-132, 2011.
- [43] M B Kerber et al., "Determination of the microstructure of ultrafine-grained and nanostructured fcc metals using X-Ray Line Profile Analysis," , E-MRS 2012 Fall Meeting.
- [44] L F Zeipper, Defect Based Micromechanics of NanoSPD Titanium Deformation-Experiments, Modelling & Simulations, 2004, PhD Thesis, Universität Wien.
- [45] A Podolskiy, C Mangler, E Schafler, E Tabachnikova, and M Zehetbauer, "Microstructure and mechanical properties of high purity nanostructured titanium processed by high pressure torsion at temperatures 300 and 77 K," *Journal of Materials Science*, submitted 2012.
- [46] (2012, Dezember) Kristallbaufehler. [Online]. <http://www.ifw-dresden.de/institutes/imw/lectures/pwe/pwe-default-page/c11-kribafe.pdf>

## **Danksagung**

Mein Dank gilt Ao. Univ.-Prof. Mag.Dr. Erhard Schafner, der mich während meiner Diplomarbeit betreut und umfangreich unterstützt hat.

Besonders danke ich auch Mag. Dr. Daria Setman für die unermüdliche experimentelle Betreuung während dieser Arbeit.

Vielen Dank an Ao. Univ.-Prof. Dr. Michael Zehetbauer für die wichtigen Diskussionen der experimentellen Ergebnisse.

Ich danke außerdem der gesamten Gruppe „Physik Nanostrukturierter Materialien“ für ein nettes und angenehmes Arbeitsklima sowie die Unterstützung bei diversen Problemstellungen.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Familie, Herrn Franz Müller und seinem Team für die tatkräftige Unterstützung während meines Studiums bedanken.

Ich möchte mich auch bei all denen bedanken, die mir während des Studiums zur Seite gestanden sind.

## **Lebenslauf**

### **Ismar Mulalić**

geboren am	12.06.1981
in	Doboj, Bosnien und Herzegowina
Familienstand	verheiratet
Staatsbürgerschaft	bosnisch-herzegowinisch

### **Ausbildung**

2004-2013	Studium der Physik, Universität Wien, Österreich
2000-2003	Studium der Physik, Universität Sarajewo, Bosnien und Herzegowina
1996- 2000	Gymnasium „Edhem Mulabdić“, Maglaj, Bosnien und Herzegowina
1988-1996	Grundschule „Petar Dokić-Saud Brkić“, Maglaj, Bosnien und Herzegowina

### **Beschäftigung**

2004-dato	Franz Müller Textil GmbH, Kritzensdorf, Österreich
-----------	--