Korngrenzen auf Wanderschaft

Die Mechanik von Korngrenzen bietet neue Ansätze, um die Eigenschaften metallischer Werkstoffe zu beeinflussen

1

Myrjam Winning

Für die Eigenschaften metallischer Werkstoffe sind die herstellungsbedingten Fehler im Kristallaufbau entscheidend. Gelingt es, diese Mikrostruktur gezielt zu beeinflussen, so lassen sich neue Materialien entwickeln und vorhandene Werkstoffe verbessern. Die in allen kristallinen Materialien vorhandenen Korngrenzen entstehen unter anderem bei der Erstarrung von Kristallen und sind makroskopisch betrachtet innere Grenzflächen eines Materials, an denen Bereiche unterschiedlicher kristallographischer Orientierung aneinandertreffen und die Orientierung sich diskontinuierlich ändert. Insbesondere die Fähigkeit, sich unter geeigneten Bedingungen zu bewegen, sich aufzulösen oder neu zu bilden, macht die Korngrenzen zu den wichtigsten strukturellen Gitterfehlern.

etrachtet man Metalle unter dem optischen Mikroskop, so findet man eine Struktur wie sie Abb. 1 für das Beispiel Aluminium zeigt. Die mit bloßem Auge glatt und regelmäßig erscheinende Oberfläche zeigt unregelmäßig geformte Flächen, die Körner genannt werden und das Licht unterschiedlich reflektieren. Der Grund für dieses optische Phänomen ist die unterschiedliche räumliche Lage der kleinsten Strukturbauteile eines kristallinen Festkörpers, der so genannten Elementarzellen. An den Flächen, an denen die Körner zusammenstoßen, ändert sich die räumliche Ausrichtung der Elementarzellen und damit die kristallographische Orientierung diskontinuierlich. Die Begrenzungsflächen zwischen den Körnern werden Korngrenzen genannt. Korngrenzen sind also innere Grenzflächen in kristallinen Materialien. Die Eigenschaften von Korngrenzen können zum Teil erheblich von den Eigenschaften im Kristallinneren abweichen, so laufen etwa Diffusionsprozesse bei niedrigeren Temperaturen bevorzugt durch Korngrenzen ab. Je mehr Korngrenzen in einem Kristall vorhanden sind, d.h. je kleiner die Körner sind, desto mehr Einfluss haben sie und ihre Eigenschaften auf das Verhalten des gesamten Kristalls.

Orientierung und Bewegung von Korngrenzen

Zwei Körner, die durch eine Korngrenze getrennt werden, unterscheiden sich nur in ihrer kristallographischen Orientierung, nicht aber in ihrer Kristallstruktur. Daher sollte es möglich sein, die beiden Kristallite



durch eine Rotation ineinander zu überführen. Da die Rotation im Allgemeinen aber die Atome nicht aufeinander abbildet, setzt sich die allgemeine Transformation aus einer Rotation und einer Translation mit dem Translationsvektor *t* zusammen:

$$\boldsymbol{x}^{(2)} = \underline{R} \boldsymbol{r}^{(1)} + \boldsymbol{t} \tag{1}$$

Im dreidimensionalen Fall sind acht Parameter notwendig, um diese Transformation bzw. äquivalent dazu eine Korngrenze und ihre räumliche Lage zu beschreiben. Diese acht Parameter lassen sich in fünf makroskopische und drei mikroskopische Parameter einteilen. Zu den fünf makroskopischen Parametern, die die Geometrie der Korngrenze beschreiben, gehören der Normaleneinheitsvektor der Korngrenzenebene n = (n_1, n_2, n_3) mit |n| = 1 und drei Winkel, zum Beispiel die drei Euler-Winkel, welche die Rotation beschreiben. Die Struktur der Korngrenze hängt ebenfalls von den drei mikroskopischen Parametern ab, die den dreidimensionalen Translationsvektor $t = (t_1, t_2, t_3)$ bilden. Die makroskopischen Parameter lassen sich von außen beeinflussen, während sich der Translationsvektor so einstellt, dass die Korngrenze eine möglichst geringe Energie besitzt. Neben diesen acht Parametern, die die Korngrenze festlegen, gibt es weitere Parameter, die Einfluss auf die Korngrenzeneigenschaften haben. Hierbei unterscheidet man intrinsische Parameter, wie Fremdatomkonzentrationen oder andere Gitterdefekte, und extrinsische Parameter, wie Temperatur oder Druck.

Die Struktur und Eigenschaften von Korngrenzen hängen also insgesamt von einer ganzen Reihe von Größen ab, was ihre Untersuchung und Beschreibung sehr erschwert.

Physik Journal

3 (2004) Nr. 8/9

Abb. 1:

Erst unter dem Mikroskop zeigt sich die unregelmä**ßige Mikrostruktur** von polykristallinem Aluminium, dessen Oberfläche nach Elektropolieren und chemischem Ätzen für das bloße Auge glatt und regelmäßig erscheint [9].

Dr. Myrjam Winning, Institut für Metallkunde und Metallphysik, RWTH Aachen, 52056 Aachen – Vortrag anlässlich der Verleihung des Hertha-Sponer-Preises 2004 auf der 68. Physikertagung in München.

Da es sich bei der Rotation \underline{R} in Gleichung (1) um eine orthonormale Transformation handelt, muss die Rotationsmatrix unabhängig von der Art der Darstellung und von der Wahl des Koordinatensystems sein. Es gibt also für die Rotationsmatrix verschiedene äquivalente Darstellungen, von denen man sich je nach Problemstellung die geeignetste auswählt. Bei Untersuchungen der Korngrenzenbewegung verwendet man üblicher-



а



weise die Angabe von Drehachse [*hkl*] und Drehwinkel θ oder auch Desorientierungswinkel. Bei dieser Darstellung lassen sich drei Korngrenzentypen unterscheiden:
▶ 1) Die Drehachse liegt parallel zur Korngrenzennormalen. Hierbei ist die Korngrenzenebene eindeutig bestimmt (Abb. 2a). Man spricht dann von Drehkorngrenzen.

▶ 2) Die Drehachse liegt senkrecht zur Korngrenzennormalen, das heißt parallel zur Korngrenzenebene. In diesem Fall gibt es unendlich viele Ebenen, die parallel zur Drehachse liegen, die Korngrenzenebene ist also nicht eindeutig bestimmt. Diese Korngrenzen heißen *Kippkorngrenzen*. Liegen dabei die kristallographischen Richtungen in beiden angrenzenden Körnern spiegelsymmetrisch zueinander, wobei die Korngrenze die Spiegelebene ist, so spricht man von symmetrischen Kippkorngrenzen (Abb. 2b). Kippkorngrenzen, für die diese Symmetrie nicht besteht, bezeichnet man als asymmetrische Kippkorngrenzen (Abb. 2c).

▶ 3) Alle anderen Korngrenzen sind *gemischte Korngrenzen*, die aus Dreh- und Kippanteilen zusammengesetzt sind.

Betrachtet man symmetrische Kippkorngrenzen, so kann man sich ihre Entstehung so vorstellen, dass man an der Stelle der Korngrenze Ebenen in den Kristall einfügt, die im Kristall enden. Je mehr solcher Halbebenen (man spricht auch von Versetzungen) in den Kristall eingefügt werden, desto größer ist die Verkippung der Kristallteile links und rechts von den Versetzungen gegeneinander. Abb. 3 zeigt eine Kippkorngrenze, die vollständig aus Versetzungen aufgebaut ist. Eine solche Korngrenze wird Kleinwinkel-Korngrenze genannt, wenn der Desorientierungswinkel klein ist und die Korngrenze aus einzelnen Versetzungen besteht. Eine Kleinwinkel-Korngrenze ist eine streng periodische Anordnung von Versetzungen im Abstand D. Der Desorientierungswinkel θ ist dann umgekehrt proportional zum Versetzungsabstand. Je größer der Desorientierungswinkel ist, desto kleiner ist der Versetzungsabstand. Rücken die Versetzungen so nah zusammen, dass sie sich überlappen und die Lokalisierung von Einzelversetzungen nicht mehr möglich ist, dann ist die Beschreibung der Korngrenze durch einzelne Gitterversetzungen nicht mehr sinnvoll und wir sprechen von Großwinkel-Korngrenzen. Eine strenge Unterteilung in Kleinwinkel- und Großwinkel-Korngrenzen war bisher nur für sehr kleine bzw. sehr große Drehwinkel eindeutig möglich. Im Allgemeinen ging man von einem Übergangswinkel im Bereich 10° – 25° aus.

Die wohl wichtigste Eigenschaft einer Korngrenze ist ihre Fähigkeit, sich zu bewegen. Durch diese Bewegung werden die Mikrostruktur und damit auch die Eigenschaften kristalliner Werkstoffe erheblich verändert. Daher ist die systematische Untersuchung der Korngrenzenbewegung ein wichtiges Forschungsfeld für die Wissenschaft.

Die Korngrenzengeschwindigkeit v hängt von einer Vielzahl von Parametern ab:

$$v = m \cdot p = m_0(C, \theta) \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta H(C, \theta)}{kT}\right\} \cdot p$$
(2)

Dabei haben die Temperatur T und die treibende Kraft p, die die Bewegung aktiviert, den größten Einfluss auf die Beweglichkeit m. Ferner beeinflussen die chemische Zusammensetzung C des Materials, der Typ der Korngrenze sowie der Desorientierungswinkel θ die Geschwindigkeit. In vielen Fällen entsteht die treibende Kraft für die Bewegung der Korngrenze aus ihrer Krümmung. Eine gekrümmte Korngrenze wird immer versuchen sich zu begradigen, um die Grenzfläche und damit die Systemenergie zu verringern, da die Bildung von Korngrenzen stets mit einer Erhöhung der Energie verbunden ist.

Wie misst man Korngrenzenbewegungen?

In der Vergangenheit wurde zwischen beweglichen und unbeweglichen Korngrenzen differenziert. Allgemein ging man davon aus, dass Kleinwinkel-Korngrenzen eine sehr geringe Beweglichkeit besitzen, wohingegen Großwinkel-Korngrenzen gut beweglich sind [1]. Außerdem wurde angenommen, dass sich die Korngrenzenbewegung nicht durch mechanische Spannungen beeinflussen lässt.

Aktivierung der Korngrenzen-Bewegung

Um die Frage zu beantworten, ob diese Annahmen tatsächlich gerechtfertigt sind, wurden Kristalle aus hochreinem Aluminium (Gesamtverunreinigungsgehalt 7,7 ppm) mit genau einer, exakt definierten, Korngrenze, so genannte Bikristalle, hergestellt. Bei den untersuchten Korngrenzen handelte es sich stets um symmetrische Kippkorngrenzen mit unterschiedlichen Kippachsen (im Folgenden durch Angabe der Kippachse in Miller-Indizes gekennzeichnet). Die Bewegung der Korngrenzen wurde mit Hilfe eines mechanischen Spannungsfeldes aktiviert. Dazu dient eine spezielle Probenhalterung, mit der sich eine mechanische Scherspannung auf die Probe, und damit auf die Korngrenze, übertragen lässt, und die es außerdem gestattet, die Bewegung der Korngrenzen kontinuierlich zu verfolgen





Probenhalterung zur Aufbringung einer mechanischen Scherspannung auf ebene Korngrenzen (Die Position der Korngrenze in der Probe ist durch eine schwarze Linie markiert).

[2, 3, 8]. Die Probe wird in zwei Backen eingespannt, von denen die obere gegen die untere über eine Feder bewegt werden kann (Abb. 4). Um eine Scherspannung auf die Probe aufzubringen, wird die Feder zusammengedrückt, deren Reaktion bewirkt eine Kraft auf den Querbolzen. Dieser Querbolzen drückt wiederum mit der Federkraft die Backe gegen die Probe. Ist die Federkonstante bekannt, so lässt sich durch Ausmessen des Federweges die Kraft auf die Probe berechnen.

Röntgenbeugung

Die Methode der Röntgenbeugung erlaubt es, die Position der Korngrenzen kontinuierlich zu bestimmen, ohne ihre Bewegung zu unterbrechen [5]. Dazu wird ein monochromatischer Röntgenstrahl auf eines der beiden Körner fokussiert (Position I in Abb. 5 oben). Durch Drehen der Probe kann man eine Orientierung finden, welche die Braggsche Gleichung

$$\lambda = 2d \cdot \sin \alpha \tag{3}$$

erfüllt [6] und somit zu einer hohen Intensität I_1 an reflektierten Röntgenstrahlen führt. Hierin bedeutet λ die Wellenlänge der monochromatischen Röntgenstrahlung, d ist der Netzebenenabstand der reflektierenden Kristallebenen und α ist der Einfallswinkel der Röntgenstrahlen, welcher bei Erfüllung der Braggschen Gleichung auch Bragg-Winkel genannt wird. Behält man nun die Position der Probe bei und verschiebt den Röntgenstrahl in das zweite Korn (Position II), so sollte der gleiche Bragg-Reflex bei einem anderen Drehwinkel liegen als im ersten Korn, da die Orientierungen in beiden Körnern unterschiedlich sind. Wird also in Korn 1 (Position I) bei einem bestimmten Winkel eine hohe Intensität gemessen, so fällt diese bei Verschiebung des Röntgenstrahls in das zweite Korn (Position II) auf eine niedrige Intensität I_2 (Abb. 5, unten). Die



Intensität wird beim Übergang des Röntgenspots von

Fläche des Röntgenspots in Korn 1 abnehmen. Am Ort

der Korngrenze (Position III) ist die Fläche des Röntgenspots in Korn 1 genauso groß wie in Korn 2 und

die gemessene Intensität beträgt $I_{\rm m} = (I_1 + I_2)/2$. Dabei

beträgt die Genauigkeit, mit der sich die Korngrenze lo-

kalisieren lässt, $\pm 11 \ \mu m$ und hängt von der gemessenen

Richtung nachgeführt, sodass die gemessene Intensität

Intensität und dem Bragg-Winkel ab [7]. Bewegt sich die Korngrenze, so wird die Probe in entgegengesetzter

Korn 1 nach Korn 2 proportional zur Abnahme der



Abb. 5: Messprinzip zur kontinuierlichen Bestimmung der Korngrenzenposition mittels Röntgenbeugung [7].

Abb. 6:

Weg-Zeit-Diagramm einer Korngrenze mit 12,9° Orientierungsunterschied, bei gleicher Normalenrichtung der beiden angrenzenden Körner für zwei verschiedene Temperaturen.

entspricht dann gerade der Korngrenzenbewegung. Der von der Probe zurückgelegte Weg und die dazugehörige Zeit werden gemessen und daraus die Geschwindigkeit der Korngrenze ermittelt.

Ergebnisse der in-situ-Messungen

Bei einer konstanten, von außen angelegten Spannung sollte man gemäß Gleichung (2) eine konstante Geschwindigkeit der Korngrenze erwarten. Weg-Zeit-Diagramme für verschiedene Temperaturen zeigen eine gleichförmige Bewegung der Korngrenze, sodass sich aus der Steigung der Weg-Zeit-Diagramme die Geschwindigkeit der Korngrenze ergibt (Abb. 6). Betrachtet man nach dem Experiment die Probe im optischen Mikroskop (Abb. 7), so stellt man fest, dass auf der Oberfläche zwei Spuren, so genannte Grübchen, zu sehen sind. Die erste Spur repräsentiert die Ausgangsposition der Korngrenze vor dem Experiment. Das Grübchen entsteht beim Aufheizen der Probe auf die Versuchstemperatur (thermische Furchung): An der Stelle, an der die Korngrenze die freie Oberfläche der Probe durchstößt, stellt sich ein Gleichgewicht zwi-

> Physik Journal 3 (2004) Nr. 8/9

schen der Korngrenzenspannung und den Oberflächenspannungen ein. Aufgrund der immer vorhandenen Oxidschicht in Aluminium prägt sich dieses Grübchen in die Oberfläche, auch wenn die Korngrenze sich bewegt und ihre Ausgangsposition verlässt. Am Ende des Experimentes bleibt die Korngrenze an ihrer Endposition stehen, und das zweite Grübchen entsteht beim Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur. Die Distanz zwischen diesen beiden Grübchen ist somit die von der Korngrenze während der Bewegung zurückgelegte Strecke. Diese Distanz (300 μ m in Abb. 7) stimmt gut mit dem Wert überein, der sich aus den in-situ Daten ergibt (293 μ m in diesem Experiment). Die durchgeführten Experimente erlauben also, die Bewegung von ebenen Korngrenzen mittels einer Scherspannung zu induzieren und in-situ mittels Röntgenbeugung zu verfolgen.

Aktivierungsparameter

Werden die Experimente bei bekannter treibender Kraft p, das heißt bekannter äußerer Scherspannung, und bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, so ergibt sich aus dem Verhältnis von Geschwindigkeit zu treibender Kraft und der reziproken Temperatur die Aktivierungsenthalpie ΔH und der Präexponentialfaktor m_0 in Gleichung (2). Abb. 8 und Abb. 9 zeigen die entsprechenden Arrhenius-Diagramme für Kleinwinkelund Großwinkel-Korngrenzen mit unterschiedlichen Kippachsen. Man erkennt, dass sich sowohl Kleinwinkel- als auch Großwinkel-Korngrenzen unter dem Einfluss einer mechanischen Spannung bewegen können. Allerdings unterscheiden sich ihre Aktivierungsparameter.



Abb. 7:

Zwei "Grübchen" sind der mikroskopische Beweis für die Korngrenzenbewegung. Die erste Spur zeigt die Ausgangsposition der Korngrenze vor dem Experiment, die zweite Spur die Endposition. Die Strecke dazwischen hat die Korngrenze im Experiment zurückgelegt [8].



Abb. 8:

Arrhenius-Auftragung für drei Kleinwinkel-Korngrenzen mit unterschiedlichen Kippachsen [4]. Die Aktivierungsenthalpie ΔH ergibt sich aus der Steigung, der Präexponentialfaktor m_0 aus dem Achsenabschnitt.

Trägt man nämlich die aus den Arrhenius-Diagrammen ermittelten Aktivierungsenthalpien in Abhängigkeit vom Desorientierungswinkel auf, so ergibt sich das in Abb. 10 wiedergegebene Diagramm, das für alle untersuchten Kippachsen zwei Energieniveaus zeigt. Das erste Energieniveau bei kleinen Desorientierungswinkeln beträgt im Mittel 1,19 eV für $\langle 100 \rangle$ -Korngrenzen und 1,28 eV für $\langle 112 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Korngrenzen. Das zweite Energieniveau bei großen Desorientierungswinkeln liegt im Mittel bei 0,84 eV für $\langle 112 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Korngrenzen und bei 0,73 eV für $\langle 100 \rangle$ -Korngrenzen.

Schlussfolgerungen

Zum ersten Mal ist es im Experiment gelungen, ebene Korngrenzen mit Hilfe eines mechanischen Spannungsfeldes zu bewegen. Insbesondere die Bewegung von Kleinwinkel-Korngrenzen ist in dieser systematischen Form noch nie untersucht worden. Aufgrund der unterschiedlichen Energieniveaus für kleine bzw. große Desorientierungswinkel gelang es, den Übergangswinkel von Kleinwinkel- zu Großwinkel-Korngrenzen sehr genau zu bestimmen, da sich am Übergang offenbar die Beweglichkeit der Korngrenzen diskontinuierlich ändert.

Diese Ergebnisse zeigen, dass einige der bisherigen fundamentalen, physikalischen Grundannahmen der Grenzflächendynamik nicht länger aufrechterhalten werden können, und dass sich Korngrenzen und ihre Bewegung sehr wohl durch externe Felder beeinflussen lassen. Auch die Unterteilung der Korngrenzen nach ihrer Beweglichkeit erscheint nun nicht mehr sinnvoll, da sich die bisher als unbeweglich angenommenen Kleinwinkel-Korngrenzen unter geeigneten Bedingungen bewegen und sogar beweglicher sein können, als die als sehr beweglich geltenden Großwinkel-Korngrenzen.

Die Bikristallexperimente legen daher nahe, dass eine äußere mechanische Spannung Einfluss auf die Kinetik des Kornwachstums in Polykristallen hat. Das ist mittlerweile auch experimentell bestätigt worden [4]. Die technische Anwendung dieses Effektes ist offensichtlich, da man nun mit zusätzlichen mechanischen Spannungsfeldern das Kornwachstum behindern oder beschleunigen kann, sodass sich Werkstoffe durch externe Felder beeinflussen lassen und die Korngröße gezielt verändert werden kann.

Diese Ergebnisse haben somit Auswirkungen auf das grundlegende Verständnis sowohl der Korngren-





Arrhenius-Auftragung für drei Großwinkel-Korngrenzen mit unterschiedlichen Kippachsen [4].

zenbewegung als auch des Verhaltens der Werkstoffe. Ging man bisher davon aus, dass die Bewegung von Korngrenzen selbst bei hohen Temperaturen kaum Auswirkungen auf das Materialverhalten unter mechanischer Belastung hat, so muss man nun einen nicht unerheblichen Einfluss berücksichtigen. Das hat sowohl



Abb. 10:



Konsequenzen für die Modellierung von Prozessen wie Rekristallisation und Kornwachstum als auch für die Entwicklung neuer Werkstoffe mit speziellen Strukturen. Beispielsweise sind die mechanischen Eigenschaften nanokristalliner Werkstoffe, deren Bedeutung in der jüngsten Zeit immer mehr zugenommen hat und die aufgrund ihrer kleinen Korngröße einen großen Anteil an Korngrenzen aufweisen, in starkem Maße durch die Korngrenzen und deren Bewegung bestimmt. Die Beeinflussung, insbesondere die Behinderung, des Kornwachstums in nanokristallinen Werkstoffen kann somit zu einer Erhöhung der Stabilität verwendet werden und verspricht damit Anwendungsfelder, in denen bisher ein Einsatz dieser Materialien nicht möglich war.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem wissenschaftlichen Lehrer Prof. G. Gottstein für die langjährige Preisträger

Unterstützung und stete Förderung. Den Kollegen und den zahlreichen Studierenden in meiner Arbeitsgruppe möchte ich für die gute Zusammenarbeit in den letzten Jahren danken, insbesondere Dr. J. Ch. Verhasselt sowie Dipl.-Ing. M. Frommert. Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des Graduiertenkollegs "Schmelze, Erstarrung, Grenzflächen" sowie im Rahmen des Projektes Wi 1917/1 möchte ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft recht herzlich danken.

Literatur

- D. A. Smith, C.M.F. Rae und C.R.M. Grovenor, in: R. W. Balluffi (Hrsg.), Grain Boundary Structure and Kinetics, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1980, S. 337
- [2] M. Winning, G. Gottstein und L. S. Shvindlerman, Acta Materialia 49, 211 (2001)
- [3] M. Winning, G. Gottstein und L. S. Shvindlerman, Acta Materialia 50, 353 (2002)
- [4] M. Winning, in: B. Kramer (Hrsg.), Advances in Solid State Physics, Springer, Heidelberg, 2003, S. 563
- [5] U. Czubayko et al., Meas. Sci. Techn. 6, 947 (1995).
- [6] W. H. Bragg und W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. London 88, 428 (1913)
- 7] *M. Winning*, Dissertation RWTH Aachen (1999)
- [8] *M. Winning*, Acta Materialia **51**, 6465 (2003)
- [9] *G. Gottstein*, Physikalische Grundlagen der Materi-
- alkunde, 2. Auflage, Springer, Berlin (2001)

Die Autorin

Myrjam Winning hat an der RWTH Aachen Physik und Mathematik studiert und 1999 in der Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften der RWTH promoviert. Derzeit leitet sie die Forschungsgruppe "Kristallplastizität" am Institut für Metallkunde und Metallphysik der RWTH und bereitet die Habilitation vor. Privat interessiert sie sich für Astronomie, insbesondere Sonnenbeobachtungen, Literatur und Sport.

