

## Phasenumwandlungen in Korngrenzen

Herbert Gleiter, Saarbrücken\*

Einleitender Überblick über die Struktur von Korngrenzen. Experimentelle Methoden zur Messung der Korngrenzenenergie. Anwendung dieser Methoden zum Nachweis und zur Untersuchung von Phasenumwandlungen in Korngrenzen. Atomistische Modelle dieser Phasenumwandlungen. Bedeutung dieser Vorgänge für das Werkstoffverhalten.

Introductory review of the structure of grain boundaries. Experimental methods to study the energy of grain boundaries. Application of these methods to reveal and investigate phase transformations in grain boundaries. Atomistic models of boundary phase transformations. Significance for materials properties.

Vue d'ensemble sur la structure des joints de grains. Méthodes expérimentales de mesure de l'énergie aux joints de grains. Application de ces méthodes à la mise en évidence et à l'étude des transformations de phases aux joints de grains. Modèles atomistiques de ces transformations de phases. Importance de ces phénomènes pour le comportement des matériaux.

### Einleitung – Struktur von Korngrenzen

Die zentrale Bedeutung von Phasenumwandlungen in kristallinen Werkstoffen wurde schon vor langer Zeit erkannt und spiegelt sich in der immer noch rasch wachsenden Zahl von Publikationen über Probleme dieses Gebiets wider. Die Untersuchung und Beschreibung von Phasenumwandlungen wurde sowohl vom Standpunkt der Thermodynamik (Phasenumwandlungen erster, zweiter, höherer Ordnung) als auch vom Standpunkt des atomistischen Ablaufs (z. B. martensitische Umwandlungen, Massivumwandlungen, spinodale Umwandlungen, kontinuierliche oder diskontinuierliche Umwandlungen, eutektoide Umwandlungen, bainitische Umwandlungen usw.) vorgenommen. Die dabei erzielten Erkenntnisse sind in zahlreichen Sammelwerken (vgl. z. B. Ref. (1) bis (4)) zusammengefaßt und ermöglichen es heute, den Ablauf solcher Umwandlungen und die Eigenschaften der entstehenden Phase besser verstehen zu können.

Alle diese Untersuchungen betreffen Phasenumwandlungen in makroskopischen Kristallen, d. h. dreidimensional periodischen Strukturen. Ganz anders ist die Situation bei Grenzflächen zwischen zwei gleichartigen Kristallen unterschiedlicher Orientierung (Korngrenzen). Strukturell gesehen sind diese Grenzflächen in den zwei Dimensionen, die in der Ebene der Grenzfläche liegen, periodisch und haben in der Mehrzahl der Fälle eine Dicke von einigen wenigen Atomabständen. Als Beispiel für eine solche Grenzflächenstruktur ist in Abb. 1 und 2 der berechnete atomare Aufbau zweier Grenzflächen zwischen zwei ebenen hexa-

gonalen Atomanordnungen gezeigt. Die beiden hexagonalen Atomanordnungen repräsentieren die beiden aneinandergrenzenden Kristalle, die gegeneinander um eine Achse senkrecht zur Zeichenebene um  $28^\circ$  bzw.  $38^\circ$  verkippt sind. Aus der Schraffierung der Atome in der Grenze ergibt sich, daß sich die Grenzfläche als eine zweidimensional periodische Wiederholung einer Gruppe von Atomen (Baueinheit) auffassen läßt. (Die Atome, die zu einer Baueinheit gehören, sind durch gleichartige Schraffur zusammengefaßt.) Sowohl aus dem Vergleich der Abb. 1 und 2 als auch aufgrund anschaulicher Überlegungen ist es offensichtlich, daß die Atomanordnung in einer Grenzfläche – und damit ihre Energie in Flächeneinheit – vom Orientierungsunterschied zwischen den Kristal-

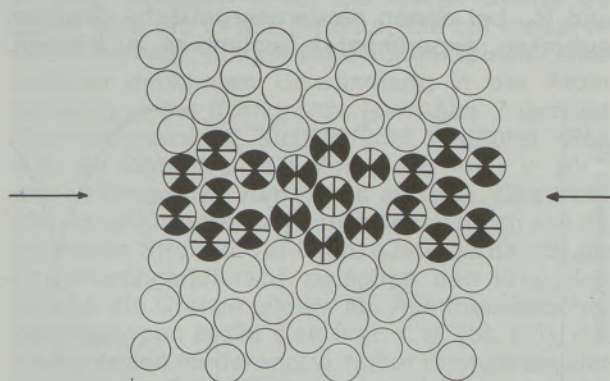


Abb. 1

Berechnete atomare Struktur einer Korngrenze zwischen zwei Kristallen, die eine ebene hexagonale Atomanordnung besitzen. Die Gitter der beiden Kristalle sind gegeneinander um eine Achse senkrecht zur Seitenebene um  $38^\circ$  verkippt. Die Lage der Grenze ist durch die Pfeile am Rand markiert. Die Wechselwirkung zwischen den Atomen entspricht der von Gold

\*) Lehrstuhl für Werkstoffphysik und Werkstofftechnologie, Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken

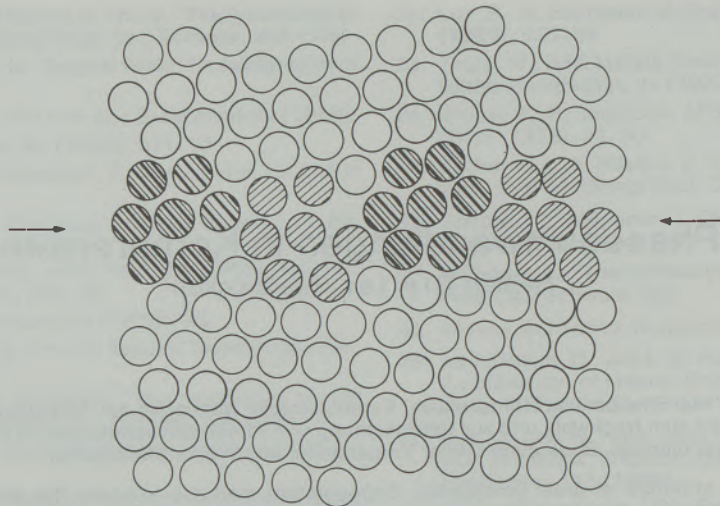


Abb. 2

Berechnete atomare Struktur einer Korngrenze unter den gleichen Bedingungen wie in Abb. 1, wobei die Kristalle  $28^\circ$  gegeneinander verkippt sind

len, welche die Grenzfläche bilden, abhängt. Die genauere Betrachtung dieses Zusammenhangs zeigt, daß die Energie der Grenzfläche in der Art vom Orientierungsunterschied abhängt, wie es in Abb. 3 schematisch gezeigt ist. Für bestimmte Orientierungsunterschiede gibt es Grenzflächenstrukturen, die eine relativ niedere Energie haben („spezielle“ Korngrenzen, z. B. bei  $\theta_1$  und  $\theta_2$ ), während die Energie der Grenzen, die vom Orientierungsunterschied her gesehen dazwischen liegen, relativ groß ist („allgemeine“ Korngrenzen, z. B. bei  $\theta_0$ ).

### Experimentelle Methoden

Diese niederenergetischen, „speziellen“ Grenzen spielen in der Theorie der Korngrenzen eine wichtige Rolle. Man ist daher daran interessiert, die Orientierungsunterschiede, d. h. die Winkel  $\theta_1$  und  $\theta_2$ , bei denen niederenergetische Grenzen auftreten, experimentell bestimmen zu können.

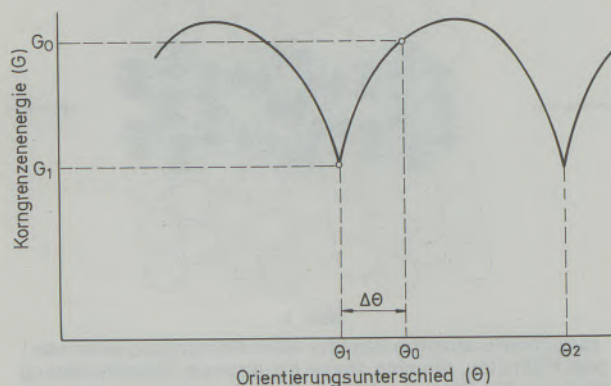


Abb. 3

Variation der Energie (G) einer Korngrenze als Funktion des Orientierungsunterschieds (Winkel  $\theta$ ) zwischen den Kristallen, auf beiden Seiten der Grenze

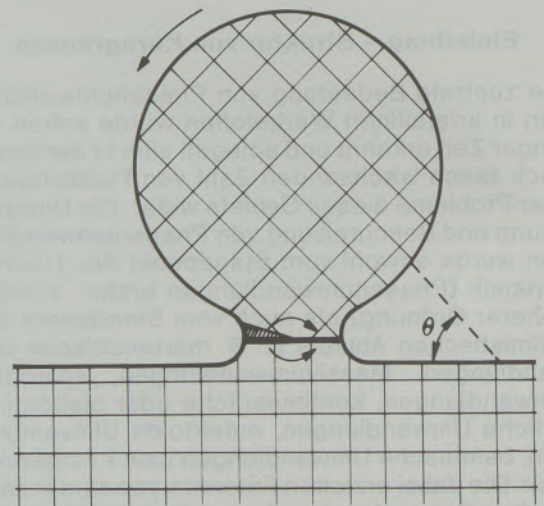


Abb. 4

Schematische Darstellung der Anordnung, die zur Ermittlung der Korngrenzen niederer Energie verwendet wurde. Die quadratische Schraffierung in der Kugel und im Bereich unterhalb repräsentiert die Lage der Netzebenen im Kristallgitter. Im Hals zwischen Kugel und Unterlage befindet sich die Korngrenze

Die Ermittlung dieser Grenzen erfolgt heute mit einer Methode, wie sie in Abb. 4 schematisch erläutert ist (5).

Man erzeugt eine Korngrenze durch Ansintern eines kugelförmigen Einkristalls auf einen plattenförmigen Einkristall, wobei die beiden Kristalle unterschiedliche kristallographische Orientierung haben. In Abb. 4 ist angenommen, daß die Kristallgitter (angedeutet durch die Schraffur) um den Winkel  $\theta_0$  gegeneinander um eine Achse, die senkrecht zur Zeichenebene steht, verdreht sind. Für diesen Verdrehwinkel ergibt sich aus Abb. 3, daß die Korngrenze zwischen Kugel und Platte

eine Energie von  $G_0$  hat. Weiterhin läßt sich aus Abb. 3 entnehmen, daß diese Energie von  $G_0$  auf  $G_1$  erniedrigt werden kann, wenn das Kristallgitter der Kugel relativ zum Kristallgitter der Platte um  $\Delta\theta$  rotiert, sodaß die Kugel letztlich den Orientierungsunterschied  $\theta_1$  relativ zur Plattenorientierung hat. Eine solche Rotation wird in der Tat experimentell beobachtet (5). Sie erfolgt vermutlich über die Diffusion von Atomen von einer Seite der Korngrenze zur anderen Seite (6). Durch Diffusion wird ein keilförmiges Stück Materie an der einen Seite aus der Korngrenze heraustransportiert und auf der anderen Seite eingesetzt (Abb. 4). Läßt man nun den eben beschriebenen Rotationsvorgang nicht nur mit einer Kugel, sondern gleichzeitig mit sehr vielen (ca. 10.000) gleich großen Kugeln ablaufen, die anfangs alle statistisch kristallographisch orientiert sind, so werden diese Kugeln nach einiger Zeit in die Orientierungen, die Korngrenzen minimaler Energie entsprechen, hereinrotieren, d. h. am Ende eines solchen Versuches findet man nur noch Kugeln mit der Orientierung  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  usw. vor, während am Anfang alle Orientierungen  $\theta$  vorlagen. Diese Erwartungen werden experimentell bestätigt. Abb. 5 zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer solchen Probe mit Kugeln, deren Durchmesser  $60 \mu$  beträgt. In Abb. 6 ist die Orientierungsverteilung der Kugeln zu Beginn und am Ende eines solchen Versuches dargestellt. Während am Anfang des Versuches Kugeln aller möglicher Orientierungen vorhanden waren, liegen am Ende nur noch einige wenige Kugelorientierungen vor, die Korngrenzen niederer Energie entsprechen.

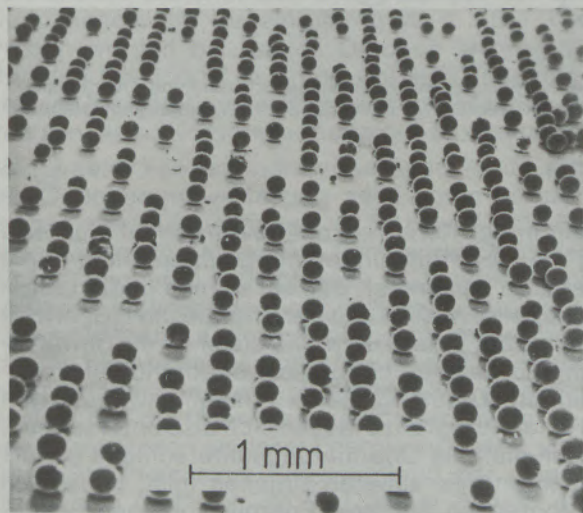
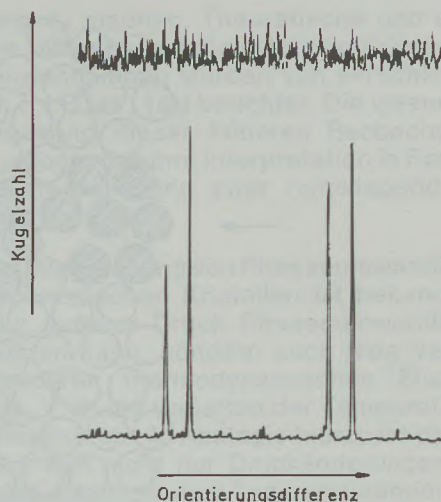


Abb. 5

Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Probe, die zur Messung von Korngrenzen minimaler Energie verwendet wurde. Die Probe besteht aus einem plattenförmigen Einkristall, auf dem ca. 10.000 einkristalline Kugeln (statistischer kristallographischer Orientierung) aufgesintert wurden. Der Kugeldurchmesser ist  $60 \mu$



Ab. 6

Kristallographische Orientierungsverteilung der einkristallinen Kugeln, die auf einer einkristallinen Platte angesintert sind (Material: Kupfer). Die obere Kurve zeigt die Verteilung zu Beginn des Versuchs (Anlaßdauer 2 Stunden bei  $1060^\circ\text{C}$ ). Die untere Kurve beschreibt die Orientierungsverteilung nach einer Anlaßdauer von 1000 Stunden bei  $1060^\circ\text{C}$

### Beobachtung von Phasenumwandlungen in Korngrenzen

Aus der Untersuchung von Phasenumwandlungen in makroskopischen Kristallen und aus der atomaren Struktur von freien Oberflächen weiß man, daß Phasenumwandlungen beispielsweise durch die Einwirkung eines äußeren hydrostatischen Druckes herbeigeführt werden können, wobei mit steigendem Druck im allgemeinen Phasen mit einer höheren räumlichen Packungsdichte der Atome entstehen. In Analogie dazu ist es denkbar, daß auch in einer Korngrenze bei steigendem äußeren Druck eine Umordnung der Atome so stattfindet, daß bei höherem Druck eine Korngrenzenstruktur entsteht, in der die Atome dichter gepackt sind als in der Struktur, die bei niedrigerem Druck vorliegt. Ein schematisches Beispiel einer solchen denkbaren Umwandlung in der Atompackung in der Korngrenze ist in Abb. 7 gezeigt. Thermodynamisch ausgedrückt bedeutet dies, daß die Gibbsche freie Energie  $G = H + pV^*$  einer Korngrenze vom Druck abhängt. Das Volumen einer Korngrenze hängt offensichtlich von der atomaren Struktur der Grenze und damit von der Orientierungsdifferenz zwischen den Kristallen, welche die Grenze bilden, ab. Aus theoretischen Überlegungen ergibt sich (vgl. z. B. (8), (9)), daß Korngrenzen niederer bzw. hoher Energie ein kleines bzw. großes Volumen haben. Wegen des kleineren Volumens niederenergetischer Grenzen wächst deren Gibbsche Energie mit steigendem Druck langsamer als für Energie hoher Energie.

\*)  $H$  ist die Enthalpie der Korngrenze,  $p$  der äußere Druck und  $V$  ist das Volumen der Korngrenze

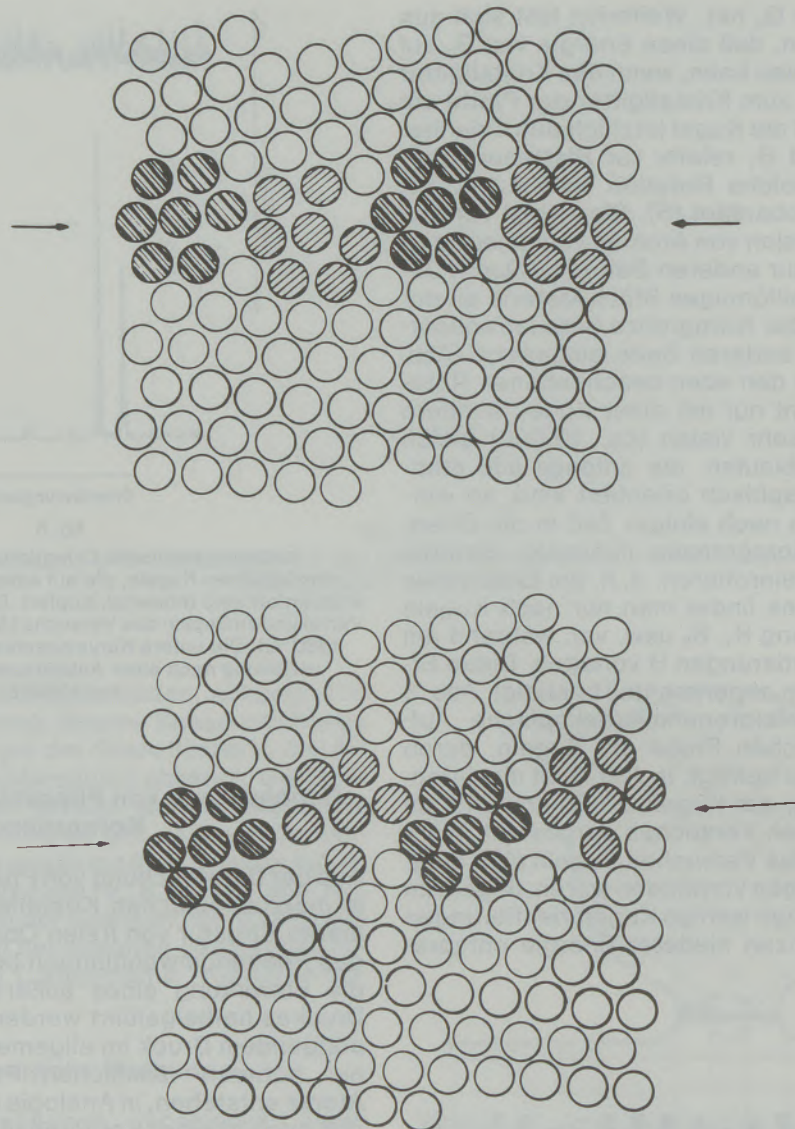


Abb. 7

Schematische Darstellung der Änderung der atomaren Struktur einer Korngrenze bei einer Phasenumwandlung. Die räumliche Lage der Grenze und die Mißorientierung der Kristalle auf beiden Seiten der Grenze bleibt bei der Umwandlung unverändert

Daraus folgt, daß sich mit steigendem Druck die Gibbsche freie Energie so verändert, wie es in Abb. 8 skizziert ist. Mit steigendem Druck wölben sich die Kurven immer mehr nach oben durch, wobei die spitzenförmigen Minima immer bei den gleichen Winkeln  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  etc. liegen. Diese Aussage gilt jedoch nur dann, wenn keine druckinduzierten Phasenumwandlungen in der Korngrenzenstruktur erfolgen können. Tritt bei einer Grenze - z. B. bei der Grenze bei  $\theta_0$  (Abb. 8) - bei steigendem Druck - z. B. bei  $p_3$  (Abb. 8) - eine Änderung in der Atomstruktur ein, etwa in der Art, wie sie in Abb. 7 gezeigt wurde, so ändert sich durch diese strukturelle Phasenumwandlung das Korngrenzenvolumen um  $\Delta V$  und daher auch die Korngrenzenenergie ( $G$ ) um  $\Delta G_3 = p_3 \cdot \Delta V$ , wobei  $p_3$  der Druck ist, bei dem die Umwandlung erfolgt. Die Umwand-

lung in der Korngrenzenstruktur macht sich also in der Energie-Orientierungsunterschied-Kurve dadurch bemerkbar, daß bei  $\theta_0$  (und in der Umgebung) eine Absenkung der Energie um  $\Delta G_3$  erfolgt gegenüber jener Kurve, wie sie ohne die Umwandlung vorgegeben hätte (Abb. 8, gestrichelter Kurventeil). Druckreduzierte Phasenumwandlungen in einer Korngrenze lassen sich also untersuchen, wenn man die Orientierungsunterschiede ( $\theta$ ) als Funktion des äußeren Druckes mißt, bei denen Korngrenzen niedriger Energie vorliegen. Insgesamt ergibt sich daher: Treten druckinduzierte strukturelle Phasenumwandlungen in Korngrenzen auf, so müssen die Orientierungsunterschiede, die Korngrenzen niedriger Energie kennzeichnen, vom äußeren Druck abhängen.

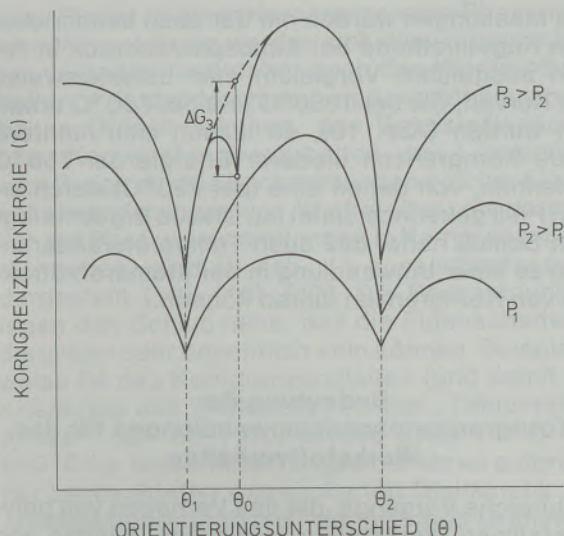


Abb. 8

Änderung der Korngrenzenenergie ( $G$ ) als Funktion des Orientierungsunterschieds ( $\theta$ ) bei steigendem Druck ( $p_1 > p_2 > p_3$ ). Durch eine Phasenumwandlung in der Grenze bei  $\theta_0$  stellt sich eine Struktur höherer Dichte ein und erzeugt dadurch ein neues Energieminimum bei  $\theta_2$ .

### Experimentelle Resultate und Diskussionen

Die Untersuchung von Phasenumwandlungen in Korngrenzen führt daher auf die Untersuchung der Druckabhängigkeit der Orientierungsunterschiede, die zu niederenergetischen Grenzen führen. Zu diesem Zwecke wurden mit Hilfe der oben beschriebenen Kugelmethode die Orientierungsunterschiede, die zu niederenergetischen Grenzen führen, bei Atmosphärendruck ( $10^5$  Pa) und bei hohem Druck ( $7 \cdot 10^8$  Pa) gemessen (10). Das verwendete Material war Silber (99.999%). Der Durchmesser der Kugeln betrug  $60 \pm 10 \mu$ . Die Proben wurden bei beiden Drucken jeweils 35 Stunden bei  $950^\circ\text{C}$  in Argon (99.99%) angelassen, um die Rotation der Kugeln in die Orientierungen minimaler Korngrenzenenergie zu erzeugen.

Abb. 9 zeigt korrespondierende Ausschnitte aus der Orientierungsverteilung der Kugeln bei den Proben, die 35 Stunden bei  $10^5$  Pa bzw.  $7 \cdot 10^8$  Pa angelassen worden waren. Der Vergleich beider Kurven zeigt, daß neue Maxima (d. h. neue Korngrenzen niederer Energie) bei hohem Druck auftreten, während andere Grenzen niederer Energie, die bei Atmosphärendruck vorhanden waren, verschwinden. Insgesamt ergibt sich also der Schluß, daß die Orientierungsdifferenzen, bei denen Korngrenzen niederer Energie auftreten, vom Druck abhängig sind. Entsprechend der obigen Diskussion (vgl. Abb. 8) legt dieser Befund die Vermutung nahe, daß in Korngrenzen druckinduzierte strukturelle Phasenumwandlungen auftreten müssen, etwa in der Art, wie es schematisch in Abb. 7 dargestellt worden war.

Aus den bisher vorliegenden Daten ist es nicht möglich, Aussagen über die Ordnung der Um-

wandlung zu machen. Theoretische und experimentelle Hinweise auf die mögliche Existenz solcher Umwandlungen wurden von verschiedenen Autoren ((11) bis (14)) berichtet. Die wesentliche Einschränkung dieser früheren Beobachtungen war es jedoch, daß ihre Interpretation in Form von Phasenumwandlungen zwar naheliegend, aber nicht zwingend war.

Von der Untersuchung von Phasenumwandlungen in makroskopischen Kristallen ist bekannt, daß nicht nur äußerer Druck Phasenumwandlungen herbeiführen kann, sondern auch jede Variation einer anderen thermodynamischen Zustandsvariablen, z. B. die Variation der Temperatur, der Konzentration etc. In Analogie hierzu ist daher zu erwarten, daß nicht nur Druckänderungen, sondern beispielsweise auch Temperaturänderungen zu Phasenumwandlungen in Korngrenzen führen. Experimentelle Evidenz für die Richtigkeit dieser Vermutung wurde durch Messungen der Korngrenzenenergie in Kupfer als Funktion der Temperatur erhalten (15). Abb. 10 zeigt die beobachtete Änderung der Orientierungsunterschiede, bei denen Korngrenzen niederer Energie auftreten als Funktion der Temperatur in Kupfer (99.999%).

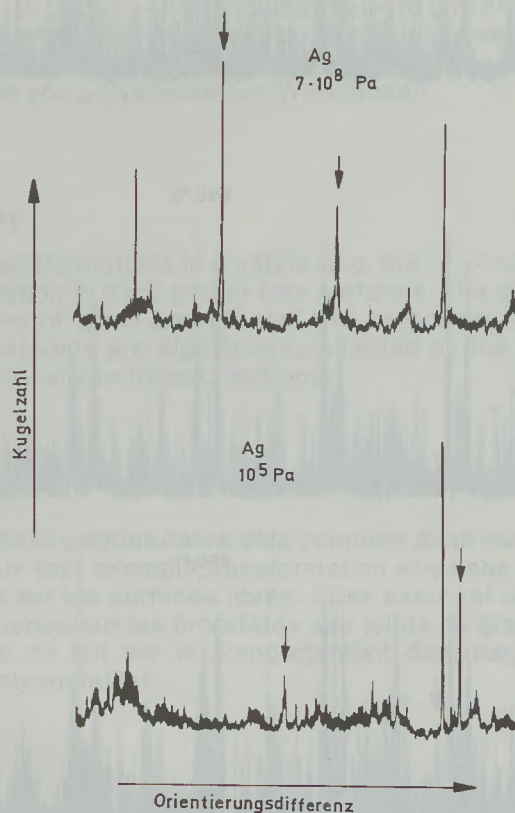


Abb. 9

Lage der Korngrenzen niederer Energie in Silber bei Atmosphärendruck ( $10^5$  Pa) und bei hohem Druck ( $7 \cdot 10^8$  Pa). Die bei hohem Druck neu entstehenden Korngrenzen niederer Energie sind durch Pfeile an der oberen Kurve gekennzeichnet. Die in Abb. 9 gezeigten Kurven wurden mit der oben beschriebenen Kugelmethode (vgl. Abb. 4 und 6) ermittelt

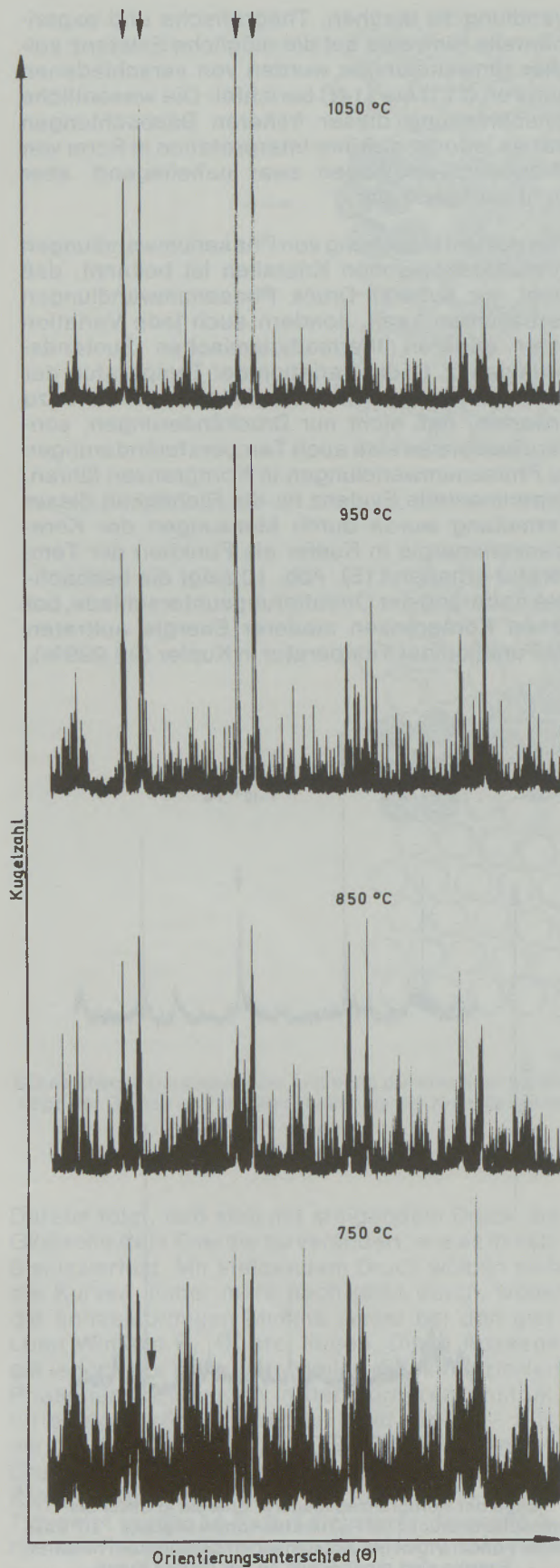
Orientierungsunterschied ( $\theta$ )

Abb. 10

Lage der Korngrenzen niedriger Energie in Kupfer als Funktion der Temperatur

Die Messungen wurden mit der oben beschriebenen Kugelmethode bei Atmosphärendruck in Argon ausgeführt. Vergleicht man beispielsweise die Kurven, die bei 1050 °C und bei 750 °C erhalten wurden (Abb. 10), so lassen sich mehrere neue Korngrenzen niedriger Energie bei 750 °C erkennen, von denen eine (bei 750 °C) durch einen Pfeil gekennzeichnet ist. Dieses Ergebnis legt den Schluß nahe, daß auch Temperaturänderungen zu einer Umwandlung in der atomaren Struktur von Korngrenzen führen können.

### Bedeutung der Korngrenzenphasenumwandlungen für das Werkstoffverhalten

Zahlreiche Vorgänge, die das Verhalten von polykristallinen Werkstoffen bestimmen, hängen von den Eigenschaften der Korngrenzen ab. Beispielsweise sind bei der Hochtemperaturverformung die Abgleitung entlang von Korngrenzen, die Emission, Absorption und Diffusion von Leerstellen aus oder in Korngrenzen (viskoses Kriechen) wesentlich. Bei der Rekristallisation bzw. beim Kornwachstum ist die Beweglichkeit von Korngrenzen der kritische Parameter. Es ist seit langer Zeit bekannt, daß alle diese Korngreneigenschaften von der atomaren Struktur der Grenzen abhängen.

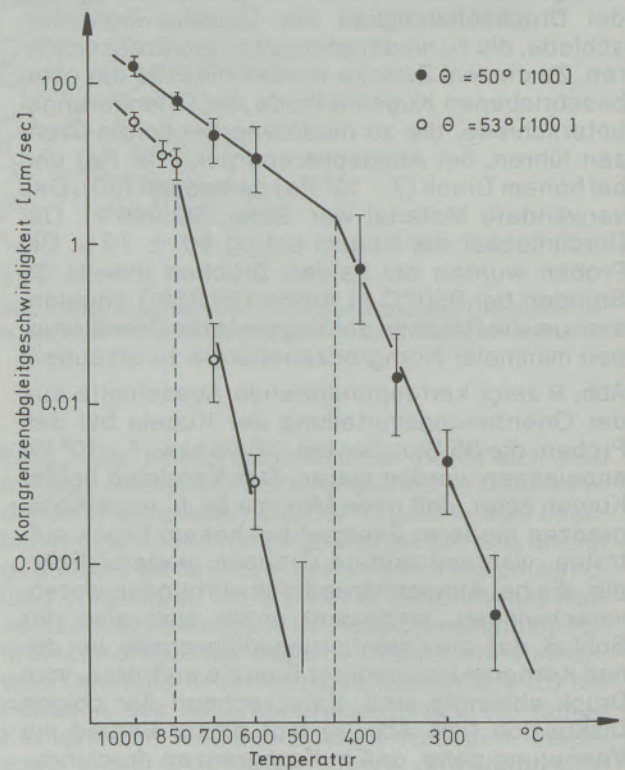


Abb. 11 a

Korngrenzenabgleitgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur in 50°-(100) und 53°-(100) Korngrenzen in Kupfer (16). Der Knick in den Kurven bei 440 bzw. 850 °C könnte durch eine Phasenumwandlung in den Grenzen verursacht werden

gen. Findet in einer Korngrenze eine Phasenumwandlung statt, so werden sich diese Eigenschaften verändern und daher auch das Werkstoffverhalten, z. B. das Hochtemperaturverformungsverhalten (Kriechverhalten, das Rekristallisations- bzw. Kornwachstumsverhalten usw.) beeinflussen. Einige direkte Beobachtungen solcher Eigenschaftsänderungen von Werkstoffen, die vermutlich auf Phasenumwandlungen in Korngrenzen zurückgehen, sind in Abb. 11 zusammenfassend dargestellt (13), (16), (17). Die Beobachtungen legen den Schluß nahe, daß die Eigenschaftsänderungen sehr beachtlich sein können. Beispielsweise ist das Korngrenzengleiten (und damit die Kriechrate des Werkstoffs) bei der „Temperaturphase“ der  $53^\circ(100)$ -Grenze (Abb. 11a) bei  $600^\circ\text{C}$  ca. tausendmal langsamer als es aufgrund der beobachteten extrapolierten Gleitkinetik der „Hochtemperaturphase“ der gleichen Grenze zu erwarten wäre.

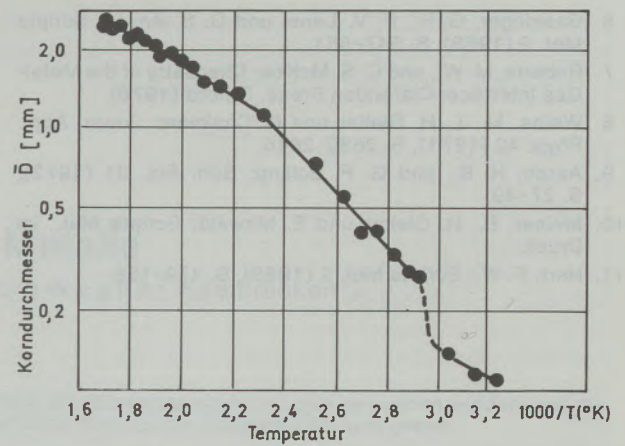


Abb. 11b  
Mittlerer Korndurchmesser  $\bar{D}$  in polykristallinem Blei (99.9999%) nach einer Anlaßzeit von 200 Sek. als Funktion der Anlaßtemperatur  $T$  (13). Die Knicke in der Kurve wurden als Phasenumwandlungen in den Korngrenzen interpretiert

### Zusammenfassung

Experimentelle Untersuchungen der Korngrenzenenergie als Funktion des Druckes und der Temperatur legen den Schluß nahe, daß in Korngrenzen strukturelle Phasenumwandlungen auftreten. Die Umwandlungen sind den bekannten

strukturellen Phasenumwandlungen in Kristallen (z. B. der  $\alpha/\gamma$ -Umwandlung in Eisen) und an freien Oberflächen vergleichbar. Sie beeinflussen die Korngreneigenschaften und damit das Verhalten von polykristallinen Werkstoffen.

### Summary

Experimental studies of the grain boundary energy as a function of pressure and temperature suggest the existence of structural phase transformations in grain boundaries. The phase transformations are basically similar to the well known

transformations in crystals (e.g. the  $\alpha/\gamma$ -transformation in iron) and at free surfaces. The properties of grain boundaries and of polycrystalline materials are significantly affected by the boundary phase transformations.

### Résumé

Des études expérimentales de l'énergie aux joints de grains en fonction de la pression et de la température aboutissent à la conclusion que des transformations de phases structurales se produisent aux joints de grains. Ces transformations sont comparables aux transformations de

phases structurales déjà connues dans les cristaux (par exemple transformation  $\alpha/\gamma$  dans le fer) et sur les surfaces libres. Elles exercent une influence sur les propriétés aux joints de grains et de ce fait sur le comportement des matériaux polycristallins.

### Literaturverzeichnis

1. Phase Transformations; Herausg.: American Society for Metals (1970).
2. Christian, J. W.: The Theory of Transformations in Metals and Alloys; Pergamon Press (1975).
3. Rao, C. N. R., und K. J. Rao: Phase Transition in Solids; MacGraw Hill Book Company, New York (1978).
4. Raghavan, V., und M. Cohen: Solid State Phase Transformations in Treatise on Solid State Chemistry; Herausg.: N. B. Hannay, Plenum Press (1976).
5. Herrmann, G., H. Gleiter und G. Bäro: Acta Metall. 24 (1976), S. 353-359.

6. Gessinger, G. H., F. V. Lenel und G. S. Ansell: Scripta Met. 2 (1968), S. 547-551.  
 7. Roberts, M. W., und C. S. McKee: Chemistry of the Metal-Gas Interface; Clarendon Press, Oxford (1978).  
 8. Weins, M. J., H. Gleiter und B. Chalmers: Journ. Appl. Phys. 42 (1971), S. 2639-2645.  
 9. Aaron, H. B., und G. F. Bolling: Surf. Sci. 31 (1972), S. 27-49.  
 10. Meiser, E., H. Gleiter und E. Mirwald: Scripta Met., im Druck.  
 11. Hart, F. W.: Scripta Met. 2 (1968), S. 179-186.

12. Gleiter, H.: Zeitschr. f. Metallk. 61 (1970), S. 282-287.  
 13. Simpson, C. J., und K. T. Aust: Surf. Sci. 31 (1972), S. 479-496.  
 14. Demianczak, D. W., und K. T. Aust: Acta Met. 23 (1975), S. 1149-1153.  
 15. Erb, U., und H. Gleiter: Scripta Met. 13 (1979), S. 61-64.  
 16. Lagarde, P., und M. Biscondi: Met. Sci. Rev. 81 (1974), S. 121-131.  
 17. Lagarde, P., und M. Biscondi, Can. Met. Quart. 13 (1974), S. 245-249.

