

Montanuniversität Leoben

Strukturuntersuchungen an einer High-Entropy Legierung



Diplomarbeit von Benjamin Schuh

Leoben, August 2014

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre des Eides statt, dass ich die hier vorliegende Arbeit selbständig verfasst habe und dass ich nur die hier angegebene Literatur verwendet habe.

15.9.2014

Datum

Benjamin Seluk

Unterschrift

Kurzfassung

Der Einfluss von Hochverformung und anschließender Wärmebehandlung auf eine High-Entropy Legierung bestehend aus CoCrFeMnNi mit äquatomarer Zusammensetzung („Cantor Legierung“) wurde untersucht. Als Hochverformungsverfahren wurde die Hochdrucktorsion verwendet.

Die genutzten Charakterisierungsmethoden umfassten dabei Mikrohärtemessungen, Zugversuche, elektronenmikroskopische Untersuchungen sowie Röntgendiffraktometrie und tomographische Atomsondemessungen. Bei der Hochverformung kam es dabei zum Auftreten eines Sättigungszustandes bezüglich der Härte und Mikrostruktur, wobei die Sättigungskorngröße im Bereich von etwa 50 nm lag. Isochrone Wärmebehandlungen ($t=1h$) zeigten, dass es bei Glühtemperaturen zwischen $100^{\circ}C$ und $550^{\circ}C$ zu einem Anstieg in der gemessenen Härte kommt, wobei das Härtemaximum bei $450^{\circ}C$ auftritt. Isotherme Wärmebehandlungen ($T=450^{\circ}C$) führten dabei zu einem weiteren signifikanten Anstieg in der Härte, wobei das Maximum von ca. 910 HV1 nach 100 h erreicht wurde. Um eine Begründung für dieses Phänomen zu finden wurden Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskop in Kombination mit tomographischen Atomsondenuntersuchungen durchgeführt.

Im Rahmen der Atomsondenuntersuchungen wurde festgestellt, dass es bei der Wärmebehandlung bei $450^{\circ}C$ zur Entmischung der einphasigen High-Entropy Legierung und zur Ausbildung intermetallischer Phasen kommt. Das Auftreten der neuer Phasen (η'' , α_1 sowie eine Cr-reiche Phase) wurde auch über Messungen mittels Röntgendiffraktometrie nachgewiesen.

Um den Einfluss der Hochverformung und Wärmebehandlungen auf die Festigkeit und Duktilität des Werkstoffes einschätzen zu können wurden Zugversuche durchgeführt, wobei insbesondere Glühbehandlungen bei $450^{\circ}C$ zu einer starken Versprödung des Materials führen. Wärmebehandlungen bei Temperaturen von über $600^{\circ}C$ resultieren in einem merklichen Anstieg in der Duktilität.

Abstract

The influence of severe plastic deformation on the high-entropy alloy CoCrFeMnNi in equiatomic composition („Cantor alloy“) was investigated. Severe plastic deformation was achieved using high-pressure torsion (HPT).

As characterization methods microhardness testing, tensile testing, electron microscopy, x-ray diffraction and atom probe tomography were used. A saturation effect regarding the grain refinement during the HPT-process was observed. The saturation grain size was approximately 50 nm. The significant grain refinement leads to an increase in hardness by approximately a factor of three for the investigated alloy. Isochrone heat treatments ($t = 1\text{h}$) revealed that annealing temperatures between 100°C and 550°C resulted in an increase in the materials hardness and the hardness maximum occurred at 450°C. Isothermal heat treatments at 450°C lead to a further increase in hardness, the maximum of approximately 910HV1 was reached for an annealing time of 100h. A combination of transmission electron microscopy as well as 3-dimensional atom probe tomography was used in order to find an explanation for this effect.

The results showed that for annealing temperatures of 450°C a decomposition of the single-phased high-entropy alloy and the formation of intermetallic phases occurred. The occurrence of new phases (η'' , α_1 and a Cr-rich phase) also was verified using analysis via x-ray diffraction.

Furthermore the influence of severe plastic deformation und subsequent heat treatment on the tensile properties of the CoCrFeMnNi alloy was investigated. Especially for an annealing temperature of 450°C a significant embrittlement of the material occurred. For annealing temperatures higher than 600°C a significant increase in ductility was observed.

Danksagung

Zu Beginn möchte ich mich recht herzlich bei Herrn Univ.-Prof. Dr. Pippan bedanken, der es mir ermöglicht hat eine Diplomarbeit auf diesem interessanten Fachgebiet am Erich-Schmid Institut für Materialwissenschaften zu verfassen. Insbesondere möchte ich mich natürlich auch bei Dr. mont. Hohenwarter, der stets mit Rat und Tat zur Seite war, für die ausgezeichnete Betreuung während meiner Diplomarbeit bedanken. Für die tatkräftige Unterstützung in Bezug auf die Messungen mittels Atomsonde möchte ich mich freilich auch bei Dr. techn. Mendez, sowie natürlich auch bei Herrn Univ.-Prof. Clemens, der diese Kooperation ermöglicht hat, bedanken.

Weiters gilt mein Dank natürlich den Mitarbeitern des Erich-Schmid-Instituts. Insbesondere möchte ich mich diesbezüglich bei Silke Modritsch und Gabriele Felber für die hervorragende Probenpräparation bedanken, sowie natürlich auch bei Dipl.-Ing. Peter Kutleša für die tolle Hilfe in der Prüfhalle. Erwähnen möchte ich dabei auch noch Franz Hubner und Gerald Reiter, die alle anstehenden Arbeiten immer äußerst zügig erledigt haben. Für die vielen Ratschläge in Bezug auf das TEM möchte ich mich hier noch sehr herzlich bei Karoline und Herwig Felber bedanken. Gedankt sei natürlich auch meinen Bürokollegen Oli und Andi für die spaßige Zeit.

Abschließend möchte ich mich von ganzem Herzen bei meinen Freunden und meiner Familie bedanken, ohne deren Rückhalt und Unterstützung das Studium in Leoben nicht möglich gewesen wäre.

Abkürzungsverzeichnis

APT	Atom Probe Tomography, tomographische Atomsonde
BSE	Back Scattered Electrons
EBS	Electron Backscatter Diffraction
HEA	high-entropy alloy
HPT	High Pressure Torsion, Hochdrucktorsion
REM	Rasterelektronenmikroskop
SAD	Selected Area Diffraction
SPD	Severe Plastic Deformation, Hochverformung
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
XRD	X-ray-diffraction, Röntgendiffraktometrie

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	S. 1
1.1 High-Entropy Alloys	S. 2
1.2 Hochverformung	S. 5
1.2.1 Fragmentierung der Mikrostruktur	S. 7
2. Experimentelle Durchführung	S. 8
2.1 Probenmaterial	S. 8
2.2 Härteprüfung	S. 9
2.3 Zugversuche	S. 11
2.4 Transmissionselektronenmikroskopie	S. 13
2.5 Atomsonde	S. 15
3. Ergebnisse und Diskussion	S. 19
3.1 Hochverformung der Cantor-Legierung	S. 19
3.1.1 Härte	S. 19
3.1.2 Untersuchung der Mikrostruktur mittels REM.....	S. 21
3.1.3 Zugversuch	S. 25
3.2 Wärmebehandlungen der hochverformten Cantor-Legierung	S. 28
3.2.1 Härte	S. 28
3.2.2 Entwicklung der Mikrostruktur in Abhängigkeit einer isothermen Wärmebehandlung	S. 30
3.2.2.1 Atomsonde	S. 34
3.2.3 Entwicklung der Mikrostruktur in Abhängigkeit einer isochronen Wärmebehandlung	S. 46
3.2.4 Röntgendiffraktometrie	S. 48
3.2.5 Zugversuche	S. 51
3.2.6 Fraktographie	S. 54
3.2.7 Zusammenfassung & Diskussion	S. 57
4. Literaturverzeichnis	S. 60

1 Einleitung

High-Entropy Legierungen stellen eine neue Klasse von metallischen Legierungen dar, die von Yeh et al. [1] als Legierungen mit 5 oder mehr Hauptlegierungselementen in oder beinahe in äquiatomarer Zusammensetzung definiert wurden. Ein interessantes Beispiel für eine solche Legierung ist die als „Cantor-Legierung“ [2] bezeichnete CoCrFeMnNi-Legierung. Diese besitzt neben einer guten thermodynamischen Stabilität [3] und guter Schmiedbarkeit [4] auch interessante mechanische Eigenschaften, beispielsweise eine mit sinkender Verformungstemperatur ansteigende Streckgrenze und eine Zunahme der Duktilität [4,5]. Die angeführten Arbeiten charakterisieren das Material dabei im klassischen Korngrößenbereich, der mittels Walzen und anschließender Rekristallisation zugänglich ist, also im Bereich von etwa hundert μm bis zu einigen wenigen μm . Da eine weitere Verringerung der Korngröße aber häufig auch in einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften resultiert, etwa im Bereich der Festigkeit, ist eine weitere Verkleinerung der Korngröße von großem Interesse. Die Kornfeinung wurde dabei über Hochverformung mittels High-Pressure-Torsion (HPT) erreicht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde dabei die Änderung der Mikrostruktur in Abhängigkeit des Verformungsgrades sowie Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften zwischen unverformten und hochverformten Material ermittelt. Der Einfluss von Wärmebehandlungen auf die Mikrostruktur des hochverformte Materials wurde über Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop in Kombination mit Analysen mittels tomographischer Atomsonde charakterisiert. Zusätzlich wurde eine Änderung in den mechanischen Eigenschaften über Zugversuche bestimmt.

Die Kombination aus Untersuchungen der Mikrostruktur und mechanischen Eigenschaften für verschiedene Verformungsgrade und Wärmebehandlungen ermöglicht ein besseres Verständnis für die Mikrostruktur-Eigenschafts-Beziehungen in High-Entropy Legierungen.

1.1 High-Entropy Legierungen

Gemäß Yeh et al. [1] sind High-Entropy Legierungen als Legierungen mit 5 oder mehr Hauptlegierungselementen definiert, wobei der Anteil in Atomprozent (at%) jeder Komponente normalerweise gleich bzw. ähnlich groß ist. Durch diese Zusammensetzungen ergeben sich oftmals einzigartige Eigenschaften, die mit konventionellen Legierungsansätzen, die nur auf einem Hauptlegierungselement basieren, nicht erreichbar sind.

Einige charakteristische Merkmale für High-Entropy Legierungen sind [6,7]:

1) Hohe Konfigurationsentropie

Gemäß der Gibb'schen-Phasenregel, ergibt sich die Anzahl der vorhandenen Phasen (P) bei konstantem Druck und Gleichgewichtsbedingungen zu

$$P=C+1-F \quad (1)$$

Wobei C die Anzahl der Komponenten und F als Anzahl der Freiheitsgrade bezeichnet wird. Betrachten wir beispielsweise ein 5-Komponenten System an einem invarianten Punkt (F=0) bei gegebenem Druck, so würden wir ein Maximum von 6 Gleichgewichtsphasen vermuten. Überraschenderweise bilden sich bei ausgewählten High-Entropy Legierungen üblicherweise jedoch einphasige Mischkristalle aus. Diese Phasen besitzen eine hohe Konfigurationsentropie und werden deswegen gegenüber beispielsweise intermetallische Phasen, die sehr häufig geordnet sind und daher eine niedrige Konfigurationsentropie besitzen, stabilisiert. Die hohe Konfigurationsentropie ergibt sich dabei aus der Annahme, dass die Besetzungswahrscheinlichkeit für alle Hauptlegierungselemente an einem Gitterplatz im Kristallgitter gleich groß ist. Bei äquiatomarer Zusammensetzung würde sich die Konfigurationsentropie ΔS_K damit zu:

$$\Delta S_K = R * \ln(N) \quad (2)$$

ergeben. Wobei N die Anzahl an Legierungskomponenten ist und R die Gaskonstante.

Es sei jedoch angemerkt, dass nicht alle Multikomponentensysteme mit äquiatomarer Zusammensetzung dazu neigen solche Mischkristallphasen auszubilden, sondern folgende Kriterien erfüllt sein sollten [8]:

Um den Einfluss des Atomgrößenunterschiedes zu beschreiben wurde der Parameter δ eingeführt:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (3)$$

Wobei c_i die Konzentration der Komponente i in Atomprozent bzw. r_i den Atomradius der i -ten Komponente bezeichnet. \bar{r} ist dabei definiert über:

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i * r_i \quad (4)$$

Zusätzlich gilt es auch noch die Mischungsenthalpie zu berücksichtigen:

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, j \neq i}^N A * H_{mix}^{AB} * c_i * c_j \quad (5)$$

Wobei H_{mix}^{AB} die Mischungsenthalpie für ein binäres System mit den Komponenten A und B ist, die in den jeweiligen Konzentrationen (at.%) c_i bzw. c_j vorkommen.

Damit es zur Ausbildung von HE-Mischkristallphasen kommt, müssen nun folgende Bedingungen erfüllt sein [9]:

$$-15 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{Mol}} \right] \leq \Delta H_{mix} \leq +5 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{Mol}} \right]$$

$$\delta \leq 6.5 [\%]$$

Die im Rahmen dieser Diplomarbeit untersuchte Legierung erfüllte dabei die Voraussetzungen:

Material	ΔH_{mix} [kJ/mol]	δ [%]
CoCrFeMnNi	-4,16	3,267

Tab. 1 : Mischungsenthalpie und Atomgrößenunterschied für die untersuchte High-Entropy Legierung.

Zur Berechnung von ΔH_{mix} wurde dabei [10] als Referenz herangezogen, zur Berechnung von δ [11].

2) Starke Gitterverzerrung

Die starke Gitterverzerrung wird dadurch herbeigeführt, dass die Größe der einzelnen Atome, die einen Gitterplatz besetzen können, bei High-Entropy Legierungen sehr unterschiedlich sein kann. Die starke Gitterverzerrung wird auch als Begründung für die hohe Festigkeit von kubisch-raumzentrierten High-Entropy Legierungen herangezogen[12].

3)Cocktail-Effekt

Dieser Effekt besagt, dass beim Mischen verschiedener Elemente neue Eigenschaften auftreten können, die in den einzelnen Elementen getrennt betrachtet nicht auftreten[13]. Ein Beispiel für diesen Effekt wäre der E-Modul von CoCrFeNiCuAl_{0,5}. Dieser beträgt gem. Wang et al. [14] ungefähr 24.5 GPa, was ein wesentlich niedriger Wert ist, als die E-Moduli der beteiligten Legierungselemente (niedrigster: reines Aluminium mit 69 GPa).

Üblicherweise besitzen viele High-Entropy Legierungen zudem niedrige Diffusionskoeffizienten („sluggish diffusion“), gute Korrosions- und Verschleißigenschaften sowie gute mechanische Eigenschaften [7].

1.2 Hochverformung

Zur Verformung der Proben wurde High-Pressure Torsion (HPT) verwendet. Dabei wird eine münzförmige Probe zwischen zwei Stempel mit Aussparungen, deren Gesamtvolumen etwas kleiner ist als jenes der Probe ist, eingebracht (Siehe **Abb. 1**). Beim Aufbringen des Drucks, der typischerweise im Bereich von einigen Gigapascal liegt, fließt ein Teil des Probenmaterials aus den Aussparungen und bildet, aufgrund der Reibung zwischen Stempel und Material, einen Grat. Dies verhindert einerseits, dass die beiden Stempel einander berühren, andererseits verbleibt dadurch ein (quasi)hydrostatischer Druckzustand im Material, der hilft sehr hohe Umformgrade zu erreichen. Der untere Stempel wird anschließend mit konstanter Umdrehungsgeschwindigkeit gegen den oberen Stempel verdreht und das Probenmaterial wird dabei einer fast reinen Scherverformung ausgesetzt. Die hohe Reibung zwischen Probenmaterial und Stempel verhindert dabei ein Durchrutschen der Probe, weswegen sowohl die Probe als auch die Aussparungen des Stempels sandgestrahlt werden.

Der Scherverformung γ kann näherungsweise berechnet werden mit:

$$\gamma = \frac{2\pi nr}{t} \quad (6)$$

Wobei der Radius r , die Dicke der Probe t und die Anzahl an Umdrehungen n in die Verformung eingehen. Um aus der Scherverformung auf eine longitudinale Vergleichsdehnung ε_v schließen zu können, wird meist das von Mises Vergleichskriterium herangezogen.

$$\varepsilon_{v,Mises} = \frac{\gamma}{\sqrt{3}} \quad (7)$$

Formel (6) hat jedoch nur Gültigkeit solange das Verhältnis von Probendicke zu Probendurchmesser kleiner als 1:10 ist. [15]

Während des Versuchs kann das Drehmoment über die Verformung aufgezeichnet werden. Das Drehmoment setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. Der Hauptanteil ergibt sich dabei aus der plastischen Verformung des Materials, der andere Anteil aus der Reibung zwischen Grat und Stempel.

Das HPT-Verfahren hat gegenüber anderen Hochverformungsverfahren einige Vorteile. Beispielsweise ist auch die Hochverformung von spröden Materialien bei Raumtemperatur möglich. Zudem sind Dehnung und Dehnraten gut steuerbar und hohe Verformungsgrade sind durch einfache Mittel erreichbar. Außerdem ermöglicht das HPT-Verfahren auch eine zyklische Hochverformung. Ein wesentlicher Nachteil ist jedoch die begrenzte Probengröße.

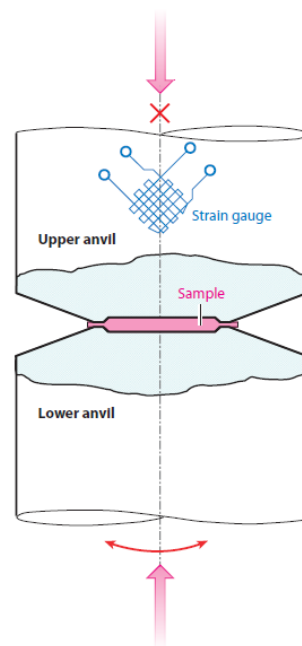


Abb. 1) Schema des HPT-Prozesses. Beide Stempel besitzen Aussparungen, deren Volumen kleiner als das Probenvolumen ist, sodass beim Aufbringen des Drucks ein Teil des Probenmaterials nach außen fließt und dort einen Grat bildet. In der Probe selbst tritt ein (quasi)hydrostatischer Druckzustand auf.
[15]

1.2.1 Fragmentierung der Mikrostruktur

Ausgehend von einem rekristallisierten Metall, nimmt mit zunehmender Verformung die Versetzungsdichte im Material zu, wobei sich die Versetzungen schon bei kleinen Umformgraden nicht homogen im Kristall verteilen, sondern sich bevorzugt in Substrukturen anordnen. Dadurch wird das ursprüngliche Korn in Zellen unterteilt innerhalb derer die Orientierungsunterschiede gering sind, wobei zwei Zellen relativ zueinander zu Beginn ebenfalls geringe Orientierungsunterschiede aufweisen. Nimmt der Verformungsgrad weiter zu, so werden die Substrukturen kleiner und die Orientierungsunterschiede zwischen den Zellen nehmen zu. Ab einer gewissen Verformung erreicht dieser Kornfeinungsprozess jedoch eine Sättigung. In diesem Sättigungsbereich sind etwa 80% der Korngrenzen Großwinkelkorngrenzen (Orientierungsunterschied $> 15^\circ$) und die restlichen 20% Kleinwinkelkorngrenzen [15]. Die Korngröße, die sich im Sättigungsbereich einstellt, ist dabei unabhängig von der ursprünglichen Korngröße, sodass es bei der Hochverformung von Materialien, deren Ausgangskorngröße kleiner ist als die Sättigungskorngröße, sogar zu einer Vergrößerung der Mikrostruktur kommen kann. Für die Sättigungskorngröße sind vor allem die Verformungstemperatur, die chemische Zusammensetzung des Werkstoffs sowie, in geringerem Ausmaß, die Dehnrade entscheidend. Anhand von **Abb.2 a)** lässt sich erkennen, dass mit abnehmender Verformungstemperatur die Sättigungskorngröße abnimmt. In **Abb. 2 b)** ist die Abhängigkeit der Sättigungskorngröße von der chemischen Zusammensetzung bei AlMg-Legierungen gezeigt.

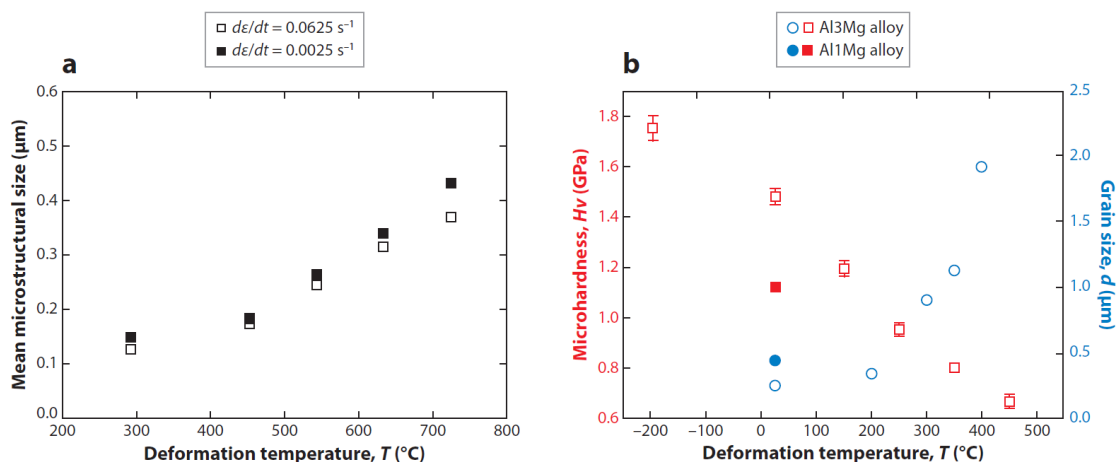


Abb. 2 a) Abhängigkeit der Korngröße von Verformungstemperatur und – geschwindigkeit bei reinem Eisen. **b)** Abhängigkeit der Korngröße von der Verformungstemperatur und chemischer Zusammensetzung bei AlMg-Legierungen. [15].

2 Experimentelle Durchführung

2.1 Probenmaterial :

Die untersuchte Legierung hatte folgende chemische Zusammensetzung:

Material	Co [at%]	Cr [at%]	Fe [at%]	Mn [at%]	Ni [at%]
CoCrFeMnNi	20	20	20	20	20

Tab. 2 : Chemische Zusammensetzung in at.% der untersuchten High-Entropy Legierung.

Das Probenmaterial wurde dabei mithilfe eines Lichtbogenofens und Drop-Casting hergestellt und zur Homogenisierung 48 Stunden bei 1200°C gegläht. Geliefert wurde das Material in zylindrischer Form mit einem Durchmesser von 25 mm, die anschließend mittels Drahtsäge geviertelt wurden, um aus dem verbleibenden Material Zylinder mit einem Durchmesser von 8mm zu drehen. Die Zylinder wurden zu münzförmigen Proben mit einer Solldicke von 0.8 mm geschnitten.

Umdrehungsgeschwindigkeit [U/min]	2700
Vorschub [mm/s]	0.01
Trennscheibe	Struers 50A15

Tab. 3 : Parameter der ACUTOM zur Herstellung der HPT-Proben.

Anschließend wurde das Material sandgestrahlt, um die Reibung zwischen Stempel und Material zu verbessern und so ein Durchrutschen der Probe während der Torsion zu verhindern. Die Hochverformung erfolgte dabei mit folgenden Parametern:

Probendurchmesser [mm]	8
Typische Probendicke nach der Verformung [mm]	~ 0.6
Druck [GPa]	7.70
Umdrehungsgeschwindigkeit [U/min]	0.2

Tab. 4 : Gewählte Parameter bei Verformung mittels HPT.

2.2 Härteprüfung

Probenpräparation

Das Probenmaterial wurde kalt eingebettet und anschließend in mehreren Schritten bis hin zur OPS-Politur präpariert. Das Kalteinbetten war notwendig um eine Änderung des nanokristallinen Gefüges durch Wärmeeintrag (bspw. Rekristallisation) ausschließen zu können.

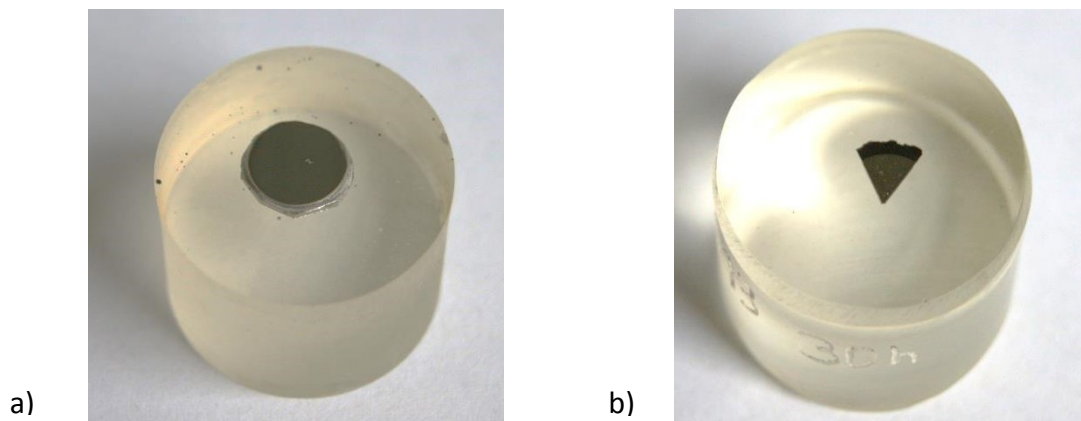


Abb. 3) Kalt eingebettete Proben für die Härteprüfung, an Probe *a)* wurden die Härtewerte über den Radius (Abstand je 0,5 mm) bestimmt, an *b)* wurden Messungen bei einem Radius von $r=3\text{mm}$ durchgeführt.

Versuchsdurchführung

Die Härtemessungen wurden mit einem Bühler Micromet 5104 mit einem Vickers Eindringkörper durchgeführt. Die Auswertung der Härteeindrücke erfolgte mit dem Programm „Omnimet MHT“. Bei den unverformten Proben wurde dabei eine Prüflast von 500 g gewählt. Bei den verformten und den wärmebehandelten Proben wurde, aufgrund der höheren Härte, jeweils mit einer Prüflast von 1kg getestet. Bei Proben, die keiner Wärmebehandlung unterzogen wurden, wurde dabei ausgehend vom Mittelpunkt in einem Abstand von 0.25 bzw. 0.5 mm die Härte gemessen (33 Messpunkte pro Probe). Die angeführten Ergebnisse sind dabei die Mittelwerte über je vier Messungen, die jeweils am gleichen Radius genommen wurden.

Bei wärmebehandelten Proben hingegen wurden je 7 Härtemessungen bei einem Radius von 3 mm durchgeführt (siehe **Abb. 4 a)** und **b)**).

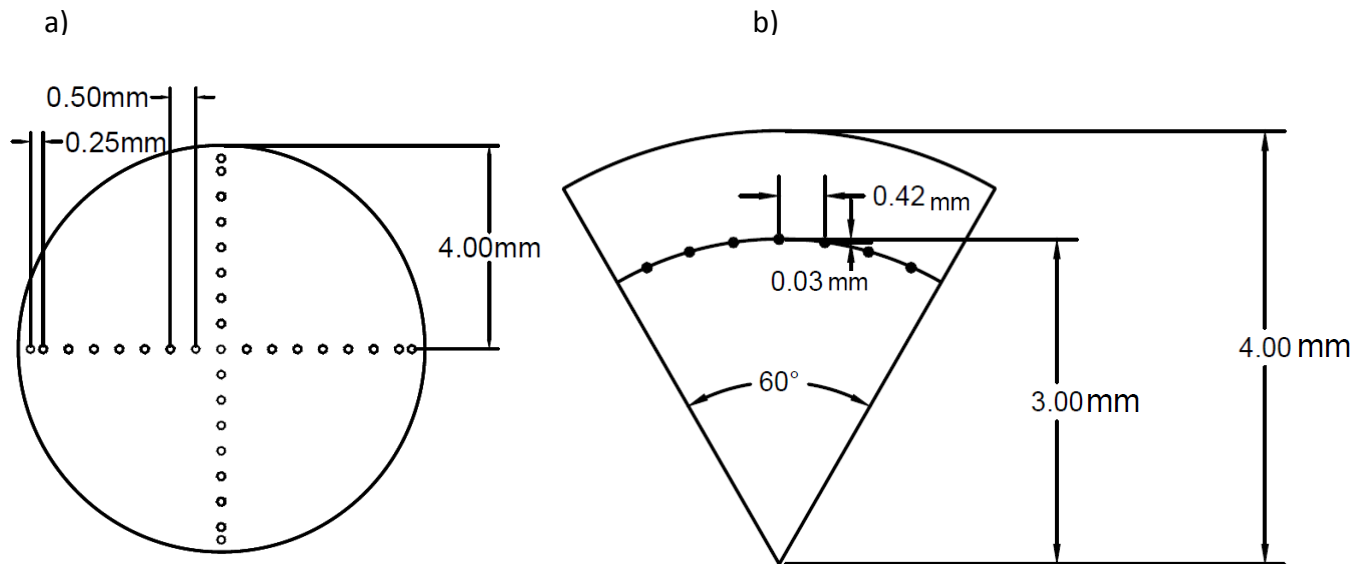


Abb. 4) Prüfschema für die Härtemessung der a) hochverformten Proben und b) wärmebehandelten Proben.

2.3 Zugversuche

Probenpräparation

Als Basis für die Zugproben dienten hochverformte HPT-Proben. Diese wurden zu Beginn planparallel auf eine Dicke von 0.6 mm geschliffen. Mittels Drahterosion wurden anschließend die Zugproben mit dem in **Abb. 5)** ersichtlichen Design aus den HPT-Proben gefertigt. Die notwendigen Wärmebehandlungen wurden erst an den eigentlichen Zugproben durchgeführt. Vor Durchführung der Zugversuche wurden alle Proben poliert um eine Auswirkung unterschiedlicher Oberflächeneinflüsse auf das Messergebnis ausschließen zu können.

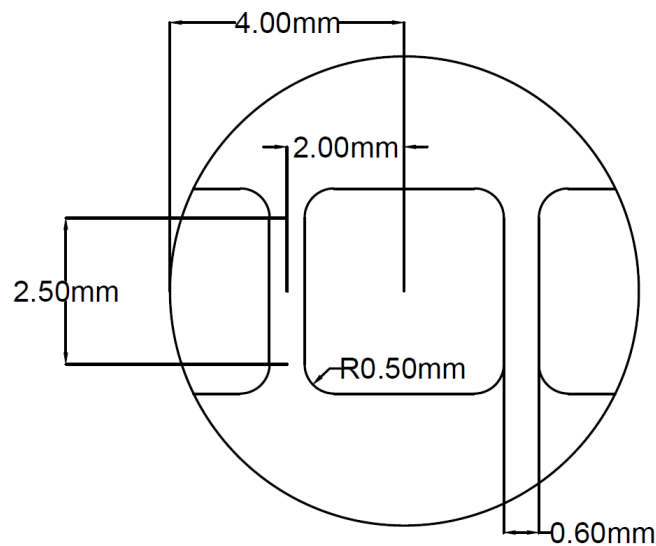


Abb. 5) Schema für Fertigung der Zugproben mittels Drahterosion.

Zur Durchführung der Zugversuche wurde eine Zugprüfmaschine von Kammrath und Weiss genutzt (siehe **Abb. 6)**). Die Kraftmessung erfolgte mit einer 2kN Kraftmessdose und die Wegmessung über einen induktiven Tauchanker im Querhaupt der Prüfmaschine. Aufgrund dieser Anordnung wäre bei der Auswertung der Dehnung auch die Steifigkeit der Zugprüfmaschine zu berücksichtigen. Jedoch ist die Querhauptverschiebung für eine qualitative Interpretation der Messergebnisse ausreichend.

Aufgrund des Probenhalters und der Tatsache, dass die Probe nicht vorgespannt wurde, ergibt sich bei der Messung ein Einlaufspiel, das bei der Auswertung jedoch nicht berücksichtigt wurde. Die Prüfung wurde bei einer Temperatur von 25°C und mit einer Prüfgeschwindigkeit von 2.5 $\mu\text{m/s}$ durchgeführt.

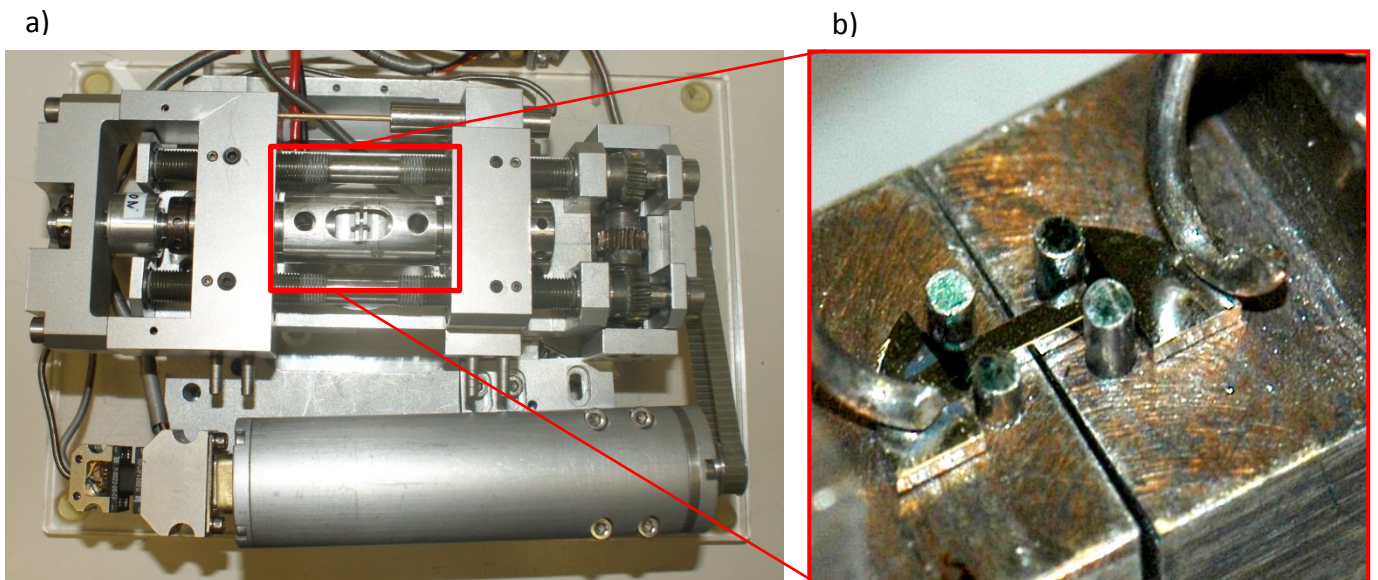


Abb. 6 a) Zugprüfmaschine von K&W das zur Prüfung genutzt wurde, b) Detailaufnahme des Probenhalters.

2.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Proben, mit Blickrichtung parallel zur Verformungsachse, wurden aus den HPT-Proben mit einem Durchmesser von 8mm gefertigt. Dazu wurden diese anfänglich auf eine Dicke von etwa 150 μm geschliffen und kreisförmig ausgestanzt. Die ausgestanzten Proben haben dabei einen Durchmesser von 3 mm (**Abb. 7**).



Abb. 7) Entnahmestellen der TEM-Proben, die Blickrichtung im TEM liegt dabei parallel zu Verformungsachse

Die Proben wurden anschließend auf eine Dicke von etwa 15 μm gedimpelt. Um einen durchstrahlbaren Bereich zu erhalten wurde die hochverformten Proben, beziehungsweise die Proben, die anschließend bei 450°C für 1 Stunde wärmebehandelt wurden, zusätzlich elektrolytisch gedünnt.

Elektrolyt	A2
Spannung [V]	40
Strom [mA]	260
Flussrate [l/min]	4

Tab. 5 : Parameter für elektrolytisches Dünnen von TEM-Proben

Jene Proben, die bei 450°C für 15 Stunden gegläht wurden, mussten mittels Precision Ion Polishing System (PIPS) per Argon-Ionen gedünnt werden. Die Parameter lassen sich aus Tabelle 6 entnehmen.

Spannung [V]	4000
Temperatur [°C]	25
Winkel [°]	4
Zeit [h]	6

Tab. 6 : Parameter des PIPS zur Herstellung von TEM-Proben.

Beim elektrolytischen Polieren der wärmebehandelten Proben ergab sich dabei das Problem, dass einige Körner bevorzugt angegriffen wurden und in den durchstrahlbaren Bereichen vollständig herausgeätzt wurden, was sich durch Dünnen mittels PIPS vermeiden lässt. Im Gegenzug besitzen die elektrolytisch polierten Proben einen wesentlich größeren, durchstrahlbaren Bereich.

2.5 Atomsonde

Mittels tomographischer Atomsonde kann eine orts aufgelöste Elementbestimmung in einer elektrisch leitenden Festkörperprobe durchgeführt werden. Die nadelförmige Probe sollte dabei eine Spitze mit einem Durchmesser unter 100 nm haben, sowie einen Öffnungswinkel $< 20^\circ$ besitzen. Per gepulstem elektrischem Feld werden dabei über Feldemission Oberflächenatome aus der Probenspitze gelöst. Ist der Radius der Spitze bekannt, kann aus der angelegten Spannung [V], das elektrische Feld abgeschätzt werden.

$$E = \frac{V_0}{r_0 * k_f} \quad (8)$$

Wobei $E[V/m]$ das elektrische Feld, $r_0[m]$ der Radius der Spitze ist und $k_f[-]$ ein Geometriefaktor, der üblicherweise zwischen 5 und 7 liegt [16]. Die Identifizierung der Ionen erfolgt über das Masse-Ladungsverhältnis [17]:

$$\frac{m}{n} = 0.1929 * (V_{dc} + \alpha * \beta * V_{pulse}) * \frac{t^2}{d^2} \quad (9)$$

m/n ist dabei das Masse zu Ladungsverhältnis, V_{dc} [kV] die angelegte Grundspannung, V_{pulse} [kV] der gepulste Anteil an der Gesamtspannung, d [mm] die Distanz zwischen Probe und Detektor. t [ns] ist die Flugzeit, die über die Zeitdifferenz zwischen Spannungspuls und Registrierung durch den Detektor, bestimmt wird. α und β sind Korrekturterme.

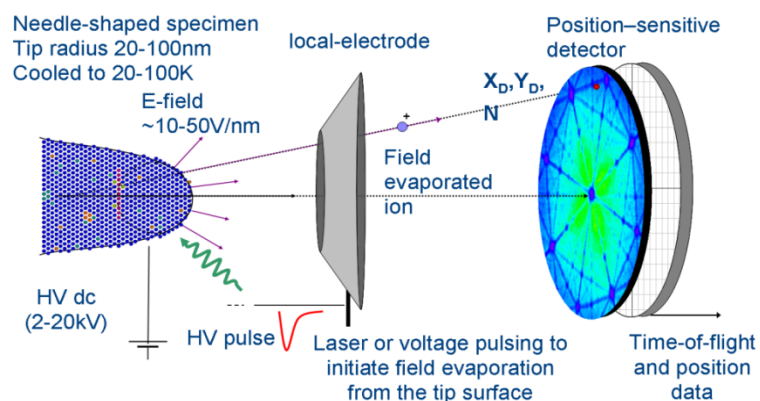


Abb. 8) Funktionsweise einer 3-dimensionalen Atomsonde. Per gepulstem elektrischem Feld werden Ionen aus der Probenoberfläche gelöst. Über einen Positions-sensitiven Detektor in Kombination mit einem time-of-flight Massenspektrometer kann die Position der Atome an der Spitze bestimmt werden. [18]

Um die räumliche Auflösung zu verbessern, muss die thermische Bewegung der Atome verringert werden. Atomsondenmessungen finden daher bei 20 K bis 100 K statt. Jeder Spannungspuls führt auch zu einer mechanischen Belastung der Spitze. Je niedriger die Probentemperatur liegt, desto höher ist auch die Wahrscheinlichkeit für einen Bruch der Probe. Um dies zu vermeiden, kann anstatt eines elektrischen Feldes zu Verdampfung der Oberflächenatome auch ein gepulster Laser im Femto-Sekunden Bereich verwendet werden.

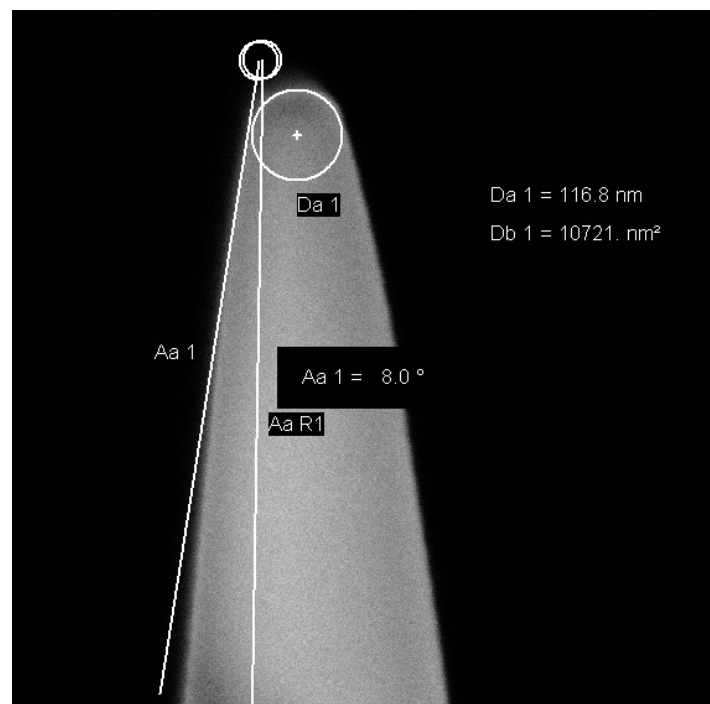


Abb. 9) Bild einer Atomsondenspitze mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommen. Für eine Messung sind Spitzendurchmesser von weniger als 100 nm und Öffnungswinkel $< 20^\circ$ erwünscht.

Probenpräparation

Aus den HPT -Proben wurden stabförmige Proben entnommen. Dazu wurden die Proben zuerst auf eine Dicke von 0,3 mm poliert und anschließend mittels Präzision-Drahtsäge in 0,3 mm Dicke Stücke geschnitten. Die Stäbchen wurden danach elektrochemisch poliert. Dazu wurde in eine Platinschleife der Elektrolyt eingebracht und eine konstante Spannung angelegt. Die Probe wurde anschließend horizontal durch die Schleife bewegt. Um eine Verunreinigung der Probespitze durch das abgetragene Material zu vermeiden, musste der Elektrolyt dabei mehrfach gewechselt werden.

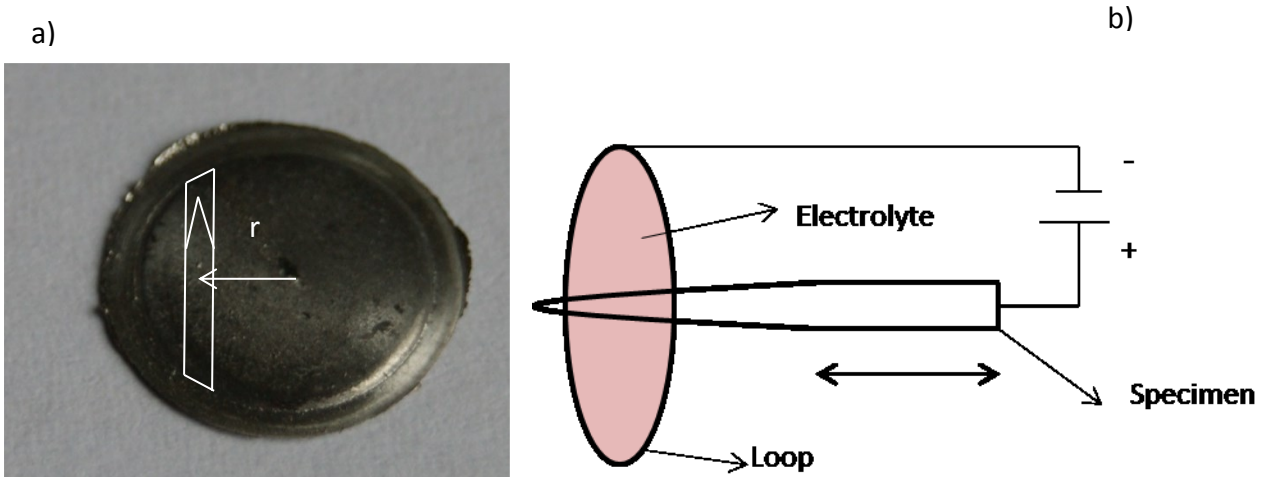


Abb. 10) a) Schematische Darstellung der Entnahmestelle der Probe für die Messung in der Atomsonde. b) Darstellung der Schlaufe in die der Elektrolyt eingebracht wird. Nach dem Anlegen einer konstanten Spannung von 10 bis 20 Volt wird das Stäbchen horizontal durch die Schlaufe bewegt.

Die Probenpräparation wird dabei in einen groben und einen feinen Schritt unterteilt, wobei folgende Parameter gewählt wurden: [17].

	Schritt 1 (grob)	Schritt 2 (fein)
Elektrolyt	25 % Perchlorsäure in Essigsäure	2 % Perchlorsäure in 2 - Butoxyethanol
Spannung	10 -12 V	14-20 V

Tab. 7 : Parameter zur Herstellung der Spitzen für die Atomsondenmessungen

Um den Ätzfortschritt beobachten zu können, wurde die Präparationen unter einem Stereomikroskop durchgeführt. Abschließend wurde mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) noch kontrolliert ob die einzelnen Spitzen, die notwendigen Anforderungen für eine Messung mittels Atomsonde erfüllen. Zudem wurden im REM auch der Spitzendurchmesser und der Öffnungswinkel ermittelt.

Messung

Die Messung der hochverformten CoCrFeMnNi-Legierung wurde mit einer anfänglichen Grundspannung von etwa 2 kV begonnen. Die Spannungsimpulse zur Feldverdampfung waren dabei um 20% höher als die angelegte Grundspannung und wurden mit einer Frequenz von 200 kHz aufgebracht. Gemäß **Abb. 11)** ist zu berücksichtigen, dass die angelegte Grundspannung mit der Messdauer ansteigen muss um das notwendige elektrische Feld zur Feldverdampfung mit zunehmendem Spitzenradius aufrechterhalten zu können.

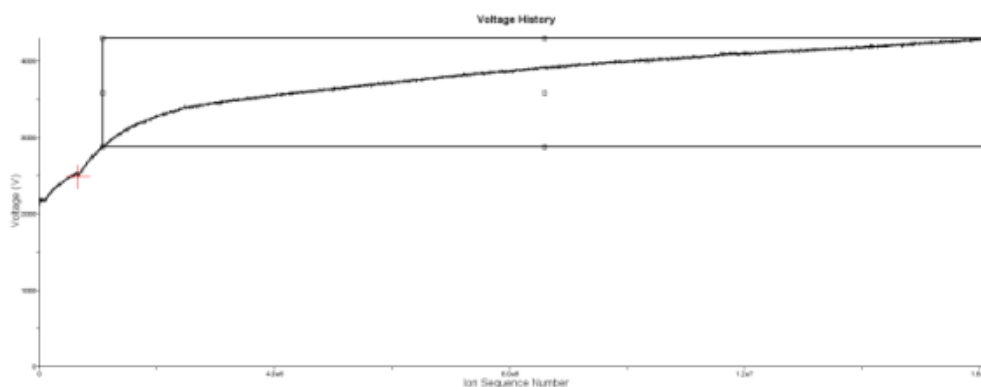


Abb. 11) Verlauf der Spannung über Anzahl der gemessenen Ionen. Mit zunehmendem Spitzenradius muss die Spannung ansteigen damit eine kontinuierliche Feldverdampfung weiterhin gewährleistet ist.

Alle eingestellten Parameter zur Messung der Spitzen können Tabelle 8 entnommen werden

Spannungspuls (% d. Grundspannung)	20
Frequenz [kHz]	200
Target-Verdampfung [%]	1
Temperatur [K]	60

Tab. 8 : Gewählte Parameter bei der Messung der Atomsondenspitzen.

Die eigentliche Auswertung erfolgt mit dem Programm „IVAS 3.6.6“. Zur Rekonstruktion der Spitzen wurden dabei die sogenannte „Shaft Reconstruction“ genutzt, bei der die Rekonstruktion über den vorab gemessenen Spitzendurchmesser und den Öffnungswinkel, erfolgt. Eine Alternative dazu wäre die „Voltage Reconstruction“ bei dem die Spitzengeometrie mithilfe des Spannungsverlaufs (siehe Abb. 11) ermittelt wird.

3 Ergebnisse und Diskussion

Zunächst wird die Mikrostrukturentwicklung und die Eigenschaftsänderungen der Cantor-Legierung infolge der HPT-Verformung besprochen und die Sättigungsstruktur mit der Ausgangsstruktur verglichen. Im zweiten Teil des Kapitels stehen dann die Wärmebehandlungsexperimente im Vordergrund

3.1 Hochverformung der Cantor-Legierung

3.1.1 Härte

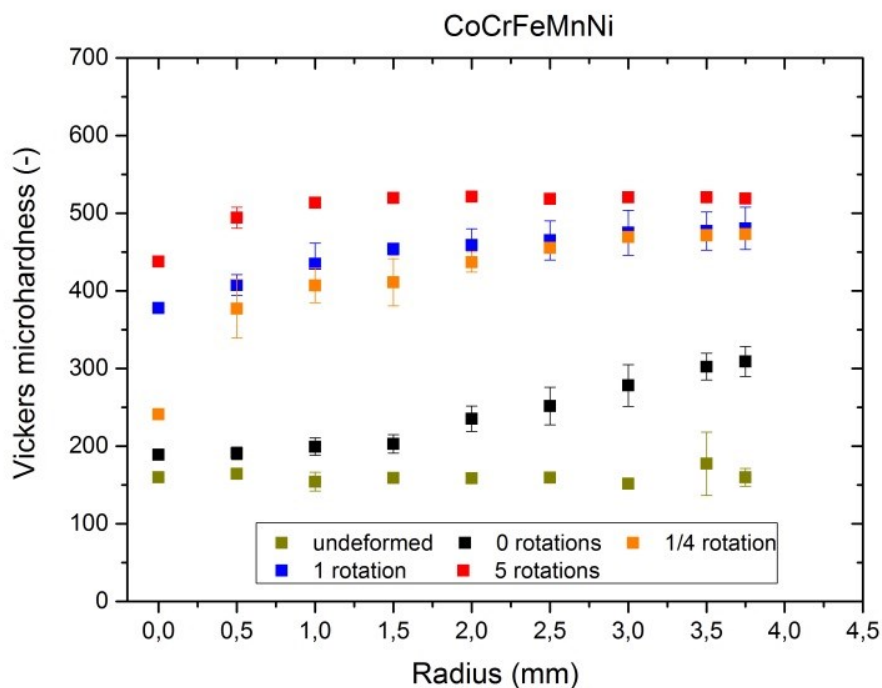


Abb. 12) Der Härteverlauf der CoCrFeMnNi-Legierung in Abhängigkeit des Probenradius und der Anzahl an Umdrehungen. Es kommt dabei mit zunehmendem Verformungsgrad zu einer starken Verfestigung und zum Auftreten eines Sättigungsbereichs.

Die Ergebnisse der Härteprüfungen lassen sich aus **Abbildung 12** entnehmen. Die unverformte Legierung hat dabei relativ geringe Härtewerte im Bereich von 160 HV₁, was bei einer kubisch-flächenzentrierten High-Entropy Legierung, die üblicherweise geringe Festigkeitswerte besitzen [7], zu erwarten war. Die großen Standardabweichungen ergeben sich dabei aus der Grobkörnigkeit des unverformten Materials. Bei der Kurve mit der Legende „0 rotations“ wurde eine reine Druckbelastung mit 7,7 GPa aufgebracht, um

abschätzen zu können, welche Auswirkungen die Druckverformung auf die Härteentwicklung hat. Da beim Aufbringen des Drucks ein Teil des Materials nach außen fließt und sich dort ein Grat bildet (Kapitel 1.2), ergeben sich in den Randbereichen höhere Verformungsgrade und somit auch höhere Härtewerte. Wahrscheinlich setzt hier schon die später besprochene Zwillingsbildung ein, die für den ausgeprägten Härteanstieg verantwortlich sein könnte. Prinzipiell verbleibt das Material aber grobkörnig, was auch hier die großen Streuungen in Form der Standardabweichung bei den Ergebnissen erklärt. Wie erwartet, führt die HPT-Umformungen dabei mit steigendem Verformungsgrad zu einem Ansteigen der Härte, wobei sich die Härte nach $\frac{1}{4}$ Umdrehungen am Rand etwa verdreifacht hat. Dadurch, dass die Scherverformungsgrad gem. Formel (6) mit dem Radius zunimmt, steigen bei den HPT-verformten Proben die Härtewerte mit dem Radius bis zum Erreichen einer maximalen Härte, die der kleinstmöglichen erreichbaren Korngöße entspricht, an. Der Plateaubereich ist bei der Cantor-Legierung nach 5 Umdrehungen bei einem Radius $r > 1\text{mm}$ erreicht, was gemäß den Formeln (6) und (7) einem Verformungsgrad von $\epsilon > 22.7$ entspricht.

3.1.2 Untersuchungen der Mikrostruktur mittels REM

Bildgebung mittels Rückstreuелеktronenkontrast

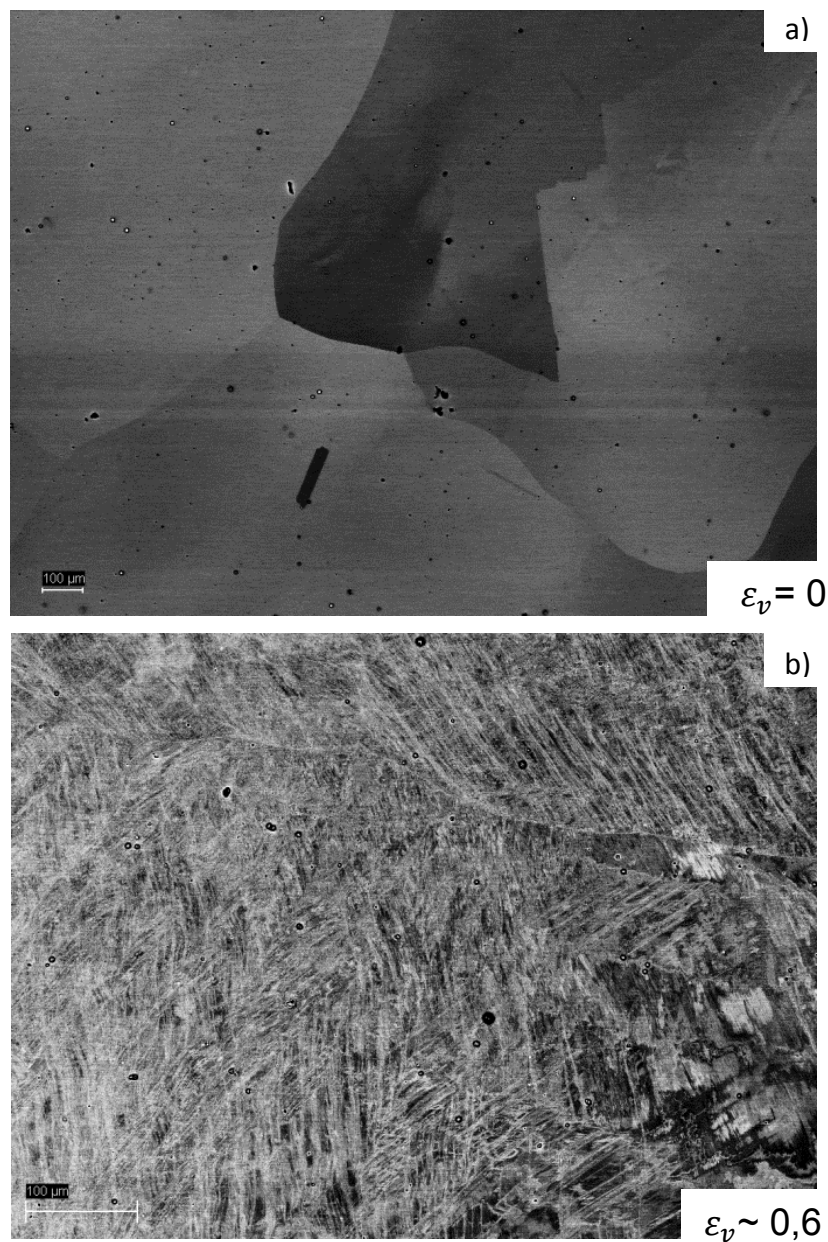


Abb. 13) BSE-Aufnahmen einer a) unverformten CoCrFeMnNi-Probe und b) einer Probe, die einer relativ geringen Verformung ausgesetzt war. Der dominante Verformungsmechanismus ist die mechanische Zwillingsbildung. Die Korngröße nimmt mit zunehmenden Verformungsgrad ab.

Abb. 13) a) zeigt eine BSE („Back Scattered Electrons“)-Aufnahme einer unverformten CoCrFeMnNi Probe, die eine sehr grobe Mikrostruktur mit Korngrößen von deutlich über 500 μm besitzt. Nach Aufbringen eines „relativ geringen“ Verformungsgrades (**Abb. 13) b)**)

lassen sich die ursprünglichen Korngrenzen des Ausgangsmaterials noch erkennen. Es kommt in den Körnern zum Auftreten von zahlreichen mechanischen Zwillingen unterschiedlicher Orientierung. In diesem Fall ist dies der dominante Verformungsmechanismus in der CoCrFeMnNi-Legierung, der im Zugversuch jedoch nur bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden kann [5]. Dabei haben bei niedrigen Verformungsgraden die Zwillinge in einem Korn eine Vorzugsorientierung. Mit höheren Verformungsgraden werden jedoch mehr Zwillingssysteme aktiviert und eine sogenannte „twin-matrix (TM) lamellar structure“ bildet sich durch sich schneidende Zwillinge aus (siehe **Abb. 14**). Während die Zwillinge eine Dicke im nm-Bereich besitzen haben die sich bildeten Substrukturen noch Größen im μm -Bereich. [19]

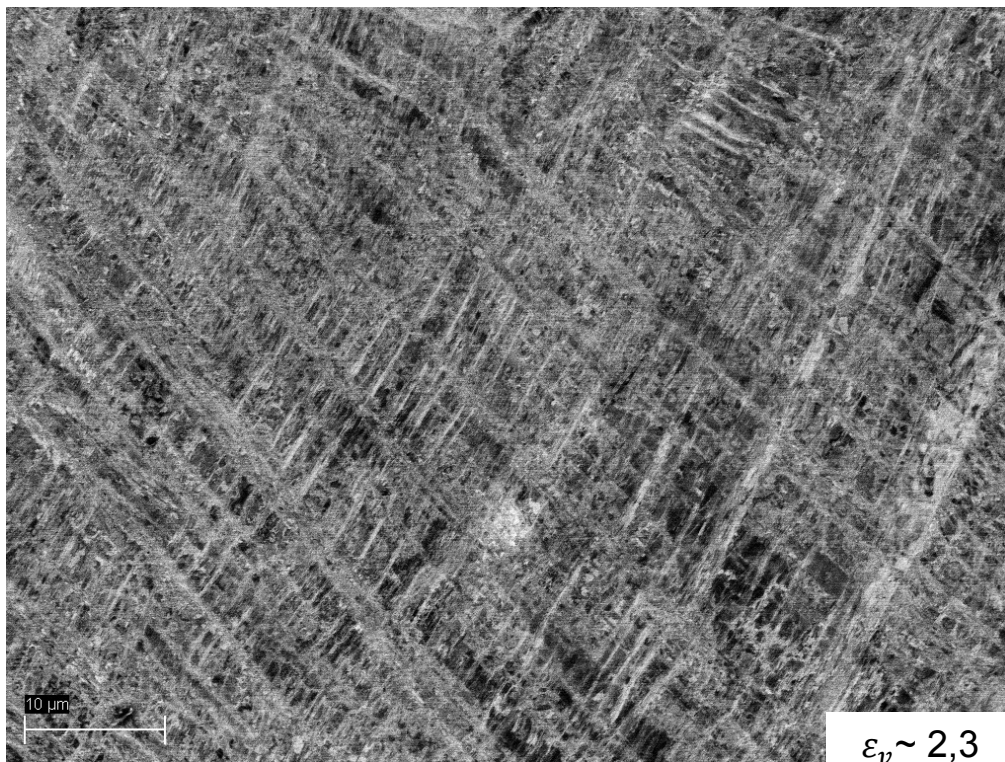


Abb.14) Ausbildung der „TM lamellar structure“ in einer CoCrFeMnNi-Probe

Bei höheren Verformungsgraden kommt es dabei wieder zu einer Fragmentierung dieser Struktur (siehe Kapitel 1.2.1). Das Resultat ist eine nanokristalline Mikrostruktur mit equiaxialen Körnern. In einigen Körnern sind aber nach wie vor Verformungszwillinge sichtbar. (siehe **Abb. 15**). Jedoch muss auch erwähnt werden, dass es sich hier generell um Zwillinge infolge von Wärmeeintrag handeln könnte.

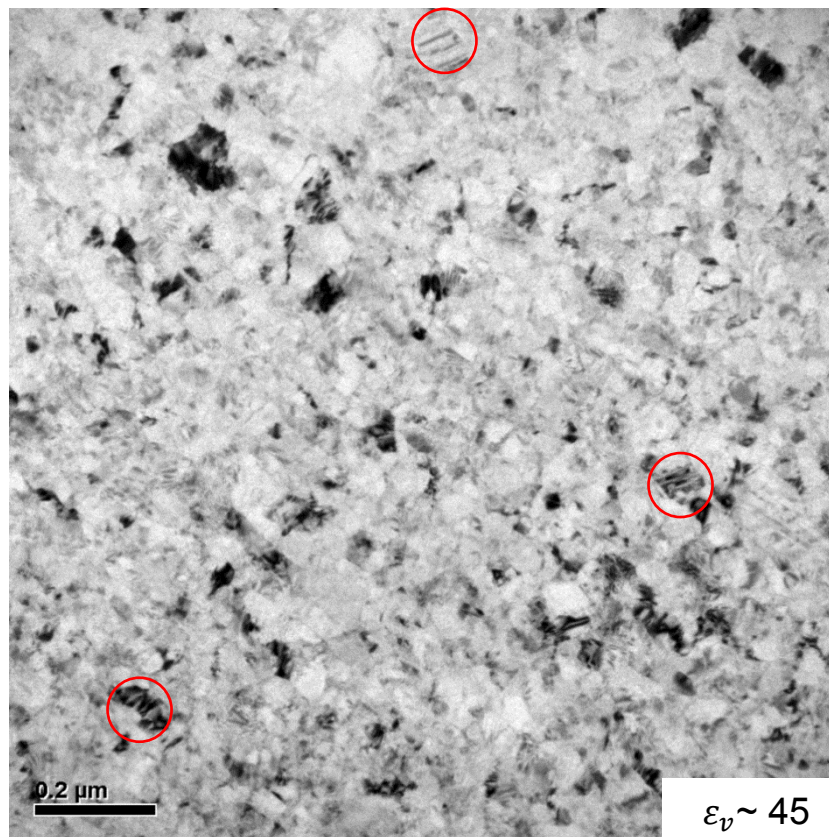


Abb. 15) TEM-Aufnahme einer hochverformten CoCrFeMnNi-Probe. Markiert sind einige Bereiche in denen Zwillinge sichtbar sind.

Bildgebung mittels Electron-Backscatter-Diffraction (EBSD)

Die EBSD-Scans wurden mithilfe der Software „OIM Data Collection 5“ durchgeführt und die Auswertung erfolgte mit dem Programm „OIM Data Analysis 5“.

Abb. 16 a) zeigt dabei einen Triplepunkt der grobkörnigen, leicht verformten CoCrFeMnNi-Legierung. Bei geringen Verformungsgraden (**Abb. 16b**) ist die Ausbildung von Verformungszwillingen zu erkennen. **Abb. 16 c)** hingegen zeigt einen EBSD-Scan einer hochverformten, nanokristallinen Probe. Die Korngröße beträgt dabei etwa 50 nm. Da sich Korngrößen im Bereich von unter 100 nm nur noch schwer mit konventionellen EBSD-Scans auflösen lassen, wurde für dieses Bild ein Transmissions-EBSD-Scan an einer elektrolytisch geätzten TEM-Probe durchgeführt. **Abb. 16 d)** zeigt zum Vergleich eine TEM-Aufnahme einer hochverformten Probe, in der wieder einige Verformungszwillinge ersichtlich sind. Der Grund für den unscharfen Bildeindruck wird dabei in Kapitel 3.2.2 erläutert.

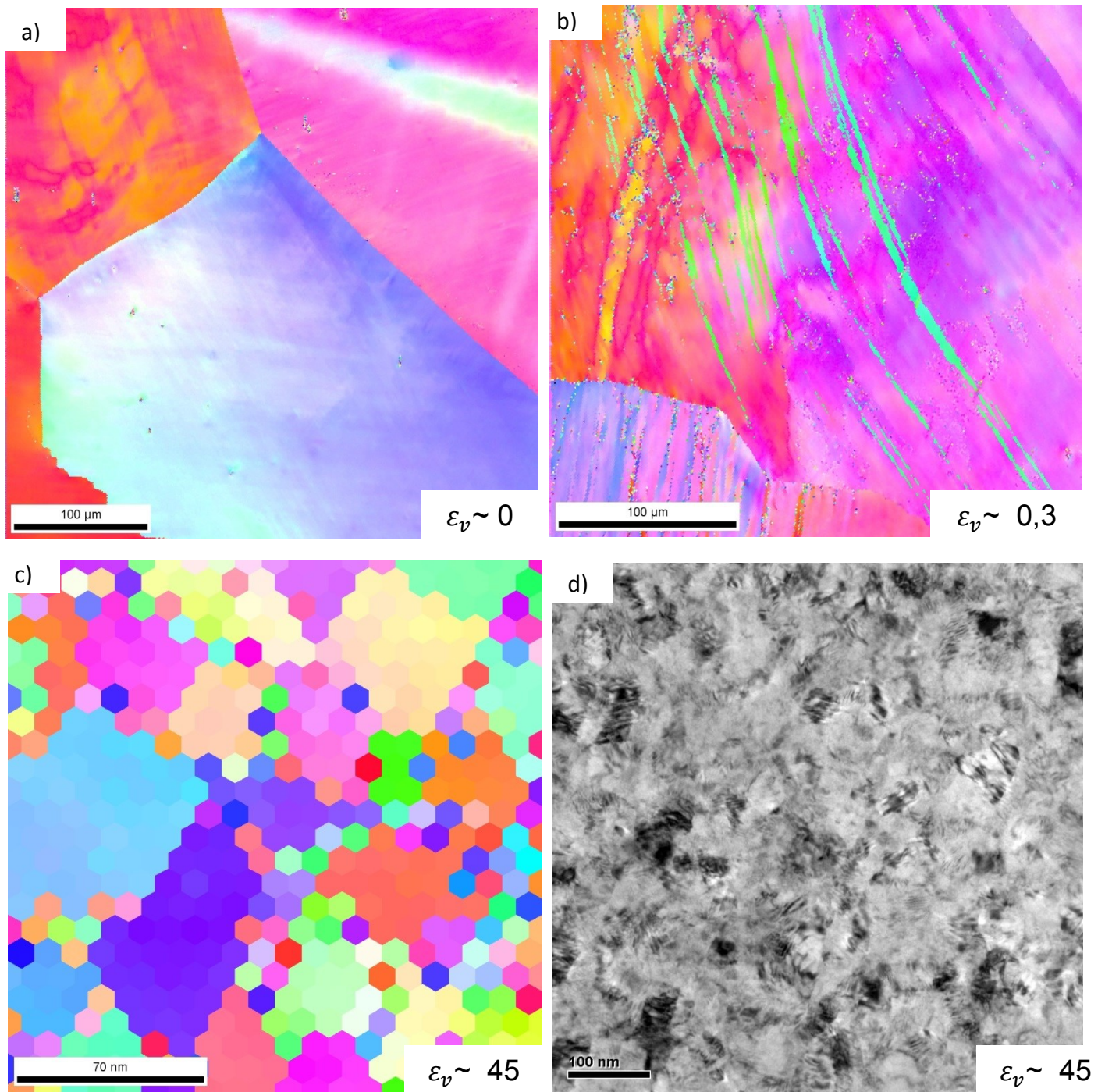


Abb. 16) EBSD-Scans von CoCrFeMnNi-Proben a) leicht verformt b) reine Druckbelastung. c) Transmissions-EBSD an einer hochverformten Probe. d) Zeigt im Vergleich eine TEM-Aufnahme einer hochverformten Probe.

3.1.3 Zugversuch

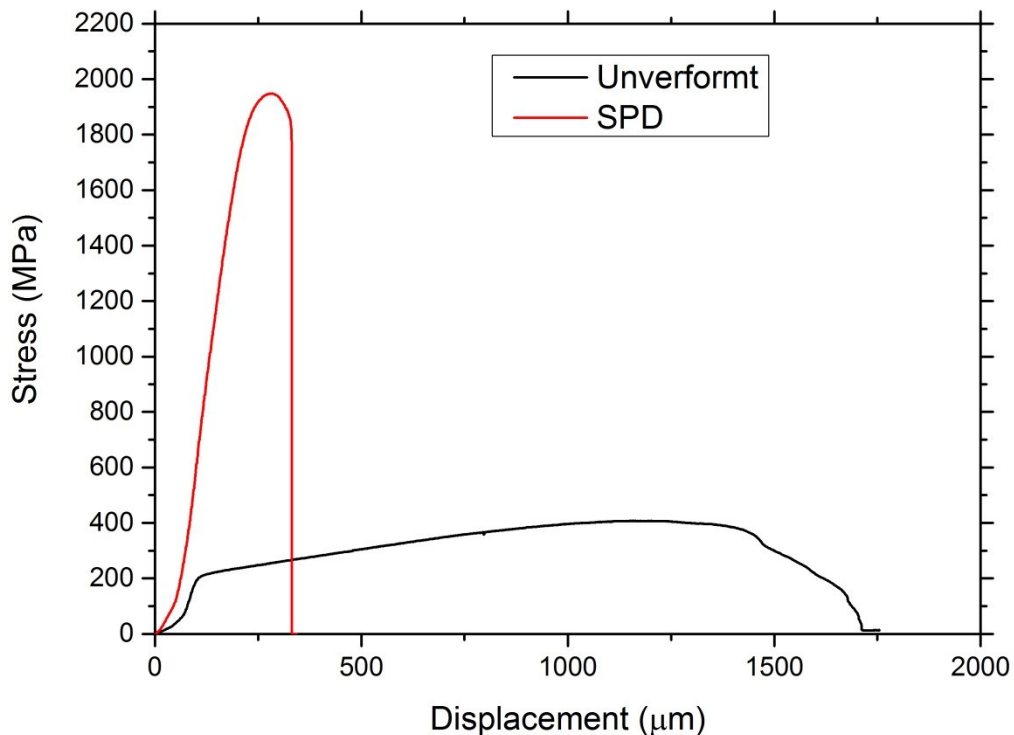


Abb. 17) Zugversuch einer unverformten und einer hochverformten CoCrFeMnNi-Probe. Die Hochverformung führt zu einem starken Anstieg in der gemessenen Zugfestigkeit, jedoch auf Kosten der Duktilität.

Die Hochverformung der CoCrFeMnNi-Legierung führt zu einem starken Anstieg der Festigkeitswerte im Gegenzug aber auch zu einer Reduktion der Duktilität des Materials. Die Zugfestigkeit steigt dabei von 410 MPa beim unverformten Material auf etwa 1950 MPa beim hochverformten Material.

Mögliche festigkeitssteigernde Mechanismen bei hochverformten Metallen wären Kaltverformung(Formel (10)), insbesondere aufgrund der geringen Korngrößen auch die Kornfeinung (Hall-Petch Mechanismus, Formel (11))

$$\Delta\sigma_y = M * k_y * G * \sqrt{\rho} \quad (10)$$

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k_y}{\sqrt{d}} \quad (11)$$

Wobei σ_y die Fließspannung, σ_0 und k_y materialabhängige Größen und d die Korngröße ist bzw. M der Taylor-Faktor, G der Schubmodul, k_v ein materialabhängiger Vorfaktor und ρ die Versetzungsdichte. Die beiden Mechanismen basieren dabei auf einer Behinderung der Versetzungsbewegung bzw. Versetzungsaufstau an den Korngrenzen. Da aber wie in Kapitel 1.2.1 beschrieben in hochverformten Metallen ein Großteil der Versetzungen zu Großwinkelkorngrenzen angeordnet ist und die Versetzungsdichte innerhalb der meisten Körner relativ gering ist bzw. die Korngröße unter der Größe von typischen Versetzungsstrukturen liegt, lässt sich der Mechanismus der Kaltverfestigung nur bedingt auf hochverformte Metalle umlegen. Da die genauen Werte für σ_0 und k_y für die getestete Legierung nicht bekannt sind, ist ein Vergleich zwischen berechneten und experimentell bestimmten Festigkeitswerten jedoch nicht möglich.

Obwohl die Verfestigung während des Zugversuchs beim unverformten Material noch sehr ausgeprägt ist, ist diese beim nanokristallinen Material hingegen kaum gegeben. Gemäß Wang et al. [20] sind Korngrenzen sowohl Senken als auch Quellen für Versetzungen. In nanokristallinen Materialien müssen Versetzungen nur geringe Wege zurücklegen um an der nächsten Korngrenze wieder zu annihilieren. Daher kommt es innerhalb des Korns nicht zur Anhäufung von Versetzungen und entsprechend kommt es auch kaum zu Verfestigungseffekten.

Es ist anzumerken, dass Kornfeinung nur bis zu einer bestimmten Korngröße (materialabhängig, ca. 20 nm) zu einer Festigkeitssteigerung führt und bei einer weiteren Reduktion der Korngröße sogar zu einer Festigkeitsabnahme führt (inverser Hall-Petch-Effekt). Dies ist darauf zurück zu führen, dass bei geringeren Korngrößen andere Verformungsmechanismen, beispielweise Korngrenzengleiten, dominieren.

Als Kennwert für die Duktilität wurde zudem noch die Brucheinschnürung Z berechnet:

$$Z = \frac{(A_0 - A_E)}{A_0} * 100\% \quad (12)$$

Wobei A_0 die Ausgangsfläche ist, die vor der Zugprüfung per Mikrometerschraube bestimmt wurde. A_E wurde direkt im REM bestimmt und ist die Abmessung der Bruchfläche.

Zustand	A_0 [mm ²]	A_E [mm ²]	Z [%]
Unverformt	0,366	~ 0,190	~ 48,08
Hochverformt	0,449	0,448	0,11

Tab. 9: Vergleich der Brucheinschnürung bei einer unverformten und einer hochverformten CoCrFeMnNi-Zugprobe

Abb.18 zeigt die beiden Bruchflächen, wobei in beiden Fällen ein duktiler Wabenbruch zu sehen ist.

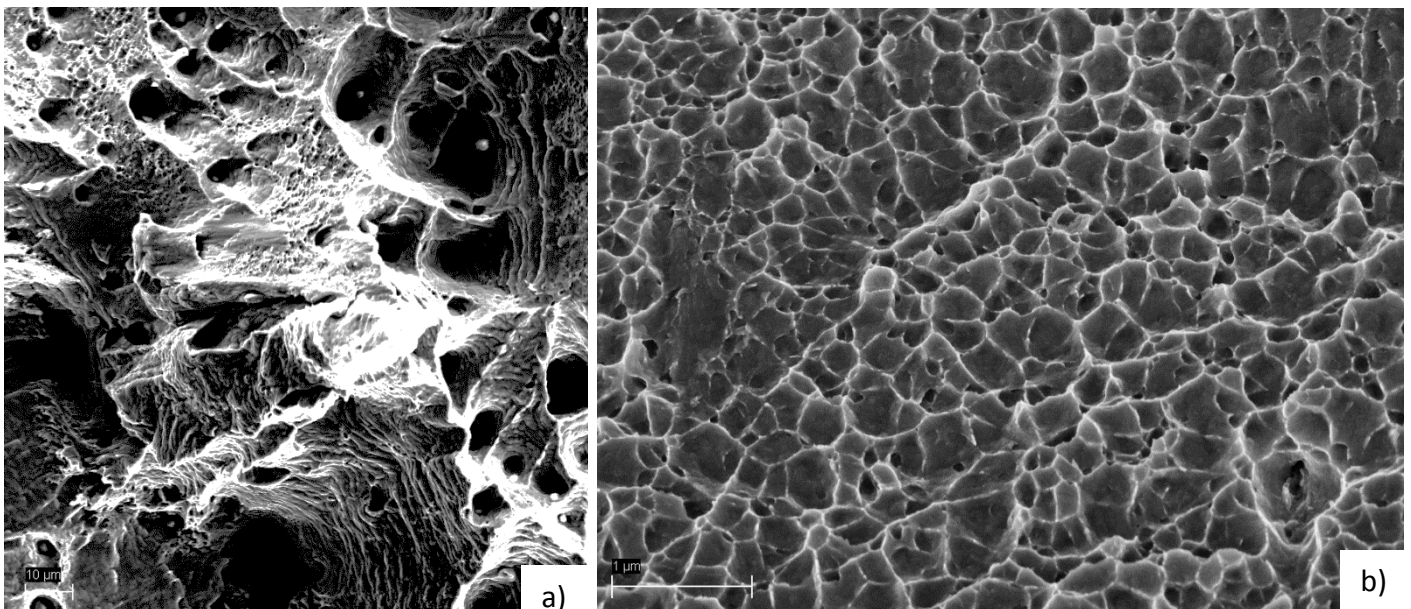


Abb. 18) a) Zeigt die Bruchfläche der unverformten Zugprobe der Cantor-Legierung, b) die Bruchfläche der hochverformten Zugprobe. In beiden Fällen erfolgt der Bruch dabei duktil (Wabenbruch).

3.2 Wärmebehandlungen der hochverformten Cantor-Legierung

Im zweiten Teil der Arbeit wurde der Einfluss einer Wärmebehandlung auf die Mikrostruktur und die mechanischen Eigenschaften der hochverformten Cantor-Legierung untersucht. Dabei wurden Härtemessungen, Zugversuche, elektronenmikroskopische Untersuchungen, Röntgenbeugung sowie Messungen mittels Atomsonde genutzt.

3.2.1 Härte

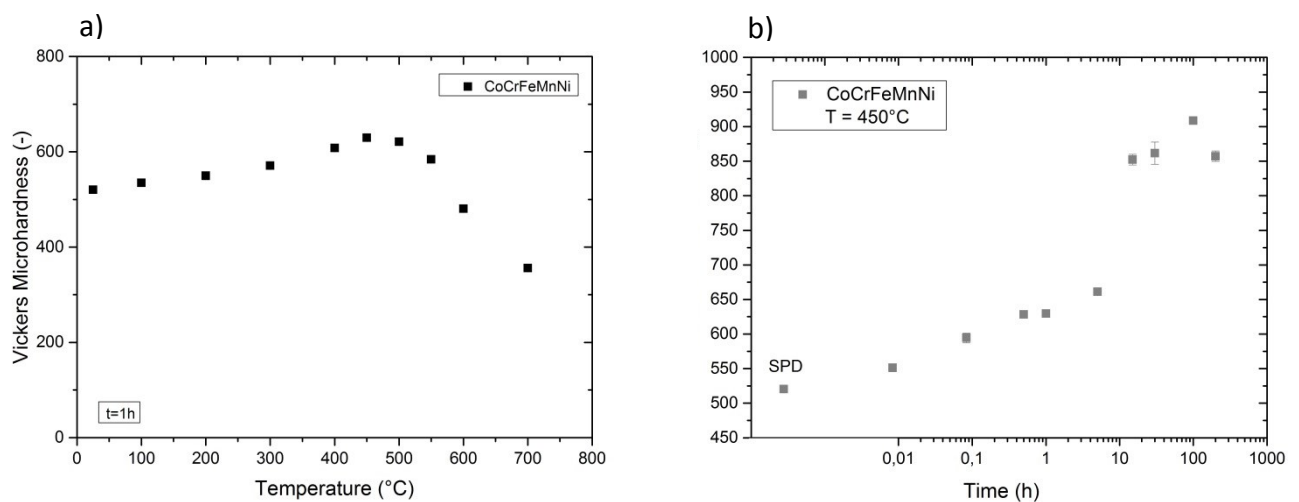


Abb. 19) a) Härteverlauf in Abhängigkeit der Glüh Temperatur nach einer isochronen Wärmebehandlung (t=1h) b) Härteverlauf von isotherm (T=450°C) geglühten Proben in Abhängigkeit der Glühdauer.

Um eine erste Einschätzung, der durch eine Wärmebehandlung hervorgerufenen Änderungen zu bekommen, wurden Härtemessungen durchgeführt. Bei der getesteten Legierung resultiert eine einstündige Wärmebehandlung bei relativ niedrigen Temperaturen in einem Anstieg der Härte, wobei das Härtemaximum bei 450°C erreicht wird (**Abb. 19) a)**). Dieser anfängliche Härteanstieg wurde bereits bei anderen hochverformten Metallen [19,21-24] festgestellt, der Grund dafür wird aber in der Literatur noch kontrovers diskutiert. Als Ursache werden einerseits die mögliche Ausbildung von Segregationen an der Korngrenzen [23], andererseits aber auch eine Versetzungsverarmung innerhalb der Körner im wärmebehandelten Material [24] genannt. Der rapide Abfall der Härte nach dem Erreichen des Härtemaximums hingegen ist auf Kornwachstum zurück zu führen.

Zusätzlich wurde eine isotherme Wärmebehandlungsversuchsreihe ($T=450^{\circ}\text{C}$, siehe **Abb. 19 b)**) durchgeführt um die Kinetik des Härteanstiegs zu studieren. Bereits bei Zeiten von $t=30\text{s}$ kommt es dabei zu einem merklichen Anstieg der Härte. Bei Glühzeiten von $t=5\text{ min}$ ist der Unterschied zum in **Abb. 19 a)** festgestellten Härtemaximums nur mehr gering ($\sim 5\%$). Die Datenwerte für $t=30\text{ min}$ und $t=1\text{h}$ lassen vermuten, dass die Kurve in ein Plateau gehen würde. Bei Glühzeiten ab $t=5\text{h}$ kommt es jedoch zu einem starken Anstieg in den gemessenen Härtewerten, was auf das Auftreten eines zweiten Härtungsmechanismus zurückzuführen sein könnte.

Nach einer Wärmebehandlung bei 450°C für 100h erreichen die Proben ein Sekundärhärtemaximum im Bereich von $\sim 900\text{ HV1}$ und zeigen nach Durchführung der Härteprüfung Palmquist-Risse, was eine näherungsweise Berechnung der Bruchzähigkeit ermöglicht.

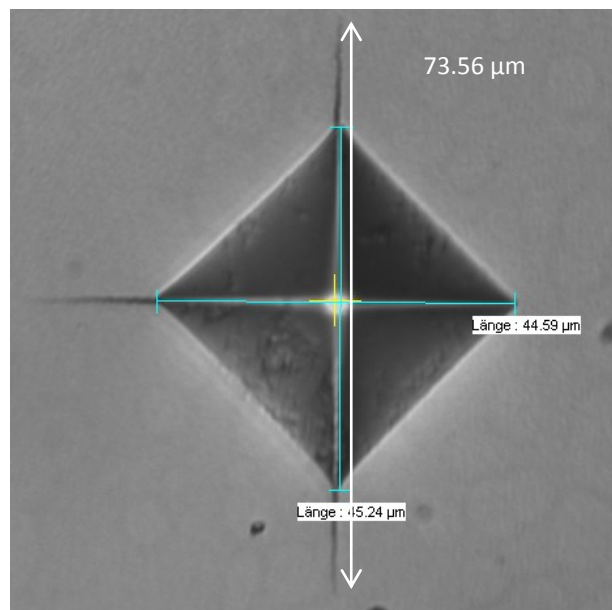


Abb. 20) Härteeindruck in einer CrCoFeMnNi Probe, die für 100h bei 450°C gegläht wurde. Mittels Indentation-Fracture Methode kann die Bruchzähigkeit des Werkstoffs in Abhängigkeit der Prüfkraft und der Risslängen bestimmt werden.

$$K_{IC} = 0.0725 * P/a^{(3/2)} = 3.39 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} \quad (13)$$

Wobei K_{IC} die Bruchzähigkeit des Materials in $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ist, P die aufgebrachte Belastung in $[\text{N}]$, und a die Risslänge in $[\text{mm}]$.

3.2.2 Entwicklung der Mikrostruktur in Abhängigkeit einer isothermen Wärmebehandlung

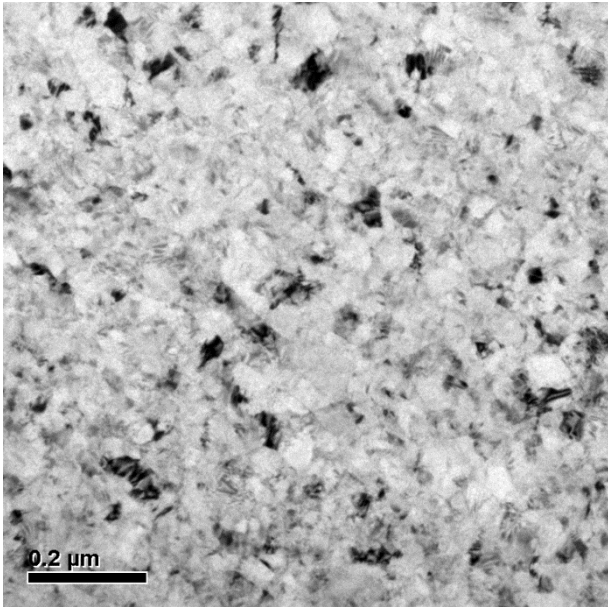
Um die Änderungen der Mikrostruktur charakterisieren zu können, wurden Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop an isotherm wärmebehandelten Proben durchgeführt, wobei diese zusätzlich noch durch Analysen mittels tomographischer Atomsonde (APT) ergänzt wurden. Bei isochron behandelten Proben wurden bei Temperaturen über 450°C (Temperatur des Härtemaximums) BSE-Bilder aufgenommen. Da insbesondere TEM und APT nur Ergebnisse von einem sehr begrenzten Probenvolumen liefern, wurden ergänzend noch Messungen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) durchgeführt.

Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

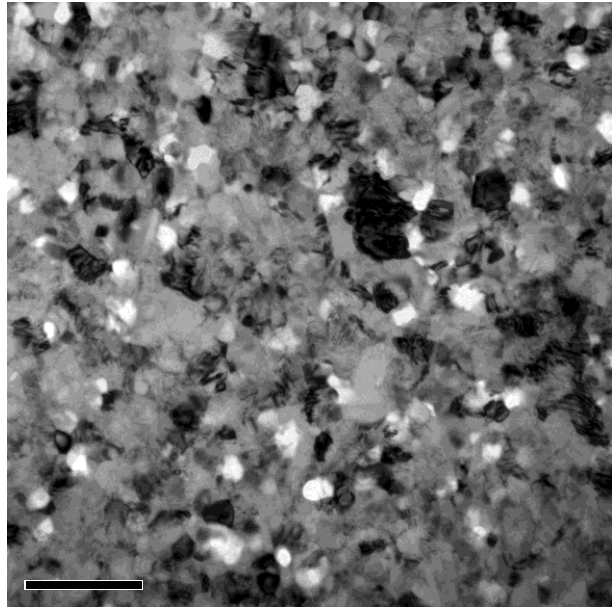
Abb. 21) a) zeigt erneut die Mikrostruktur einer HPT-verformten Probe. Die Korngröße liegt dabei im Bereich von etwa 50 nm. Innerhalb der Körner sind dabei noch einige feine Verformungszwillinge zu erkennen. Die Strukturaufnahmen machen meist einen unscharfen Eindruck, der jedoch nicht auf eine falsche Justierung des Geräts zurückzuführen ist. In der Literatur findet man dazu Untersuchungen, die von Nichtgleichgewichtskorngrenzen ausgehen [25], welche im Kristall lokal zu hohen Spannungen und somit Gitterverzerrungen führen. Dies resultiert in Hellfeldaufnahmen in einen unscharfen Bildeindruck. Im Vergleich sieht man in **Abb. 21) b)** eine hochverformte Probe, die bei 450°C für 1 Stunde wärmebehandelt wurde.

Während die Korngröße sich im Wesentlichen nicht verändert wirkt das Bild aufgrund des Abbaus der inneren Spannungen bzw. der Relaxation der Korngrenzen viel klarer. Obwohl beide Proben mit demselben Elektrolyt gedünnt wurden ist in der wärmebehandelten Probe klar ersichtlich, dass einige Bereiche vollständig weggeätzt wurden. Ein möglicher Schluss wäre, dass es bei der Wärmebehandlung zur Ausbildung einer Zweitphase gekommen ist, die wesentlich empfindlicher auf den Elektrolyten reagiert. Nach einer Wärmebehandlung von 15 Stunden bei 450°C ist das Probenmaterial stark magnetisch, wodurch die TEM-Aufnahmen „unscharf“ wirken. Gegenüber den einstündig behandelten Proben hat sich zumindest eine weitere, länglich wirkende Phase ausgebildet (markierte Bereiche, **Abb. 21 c)**)

a)



b)



c)

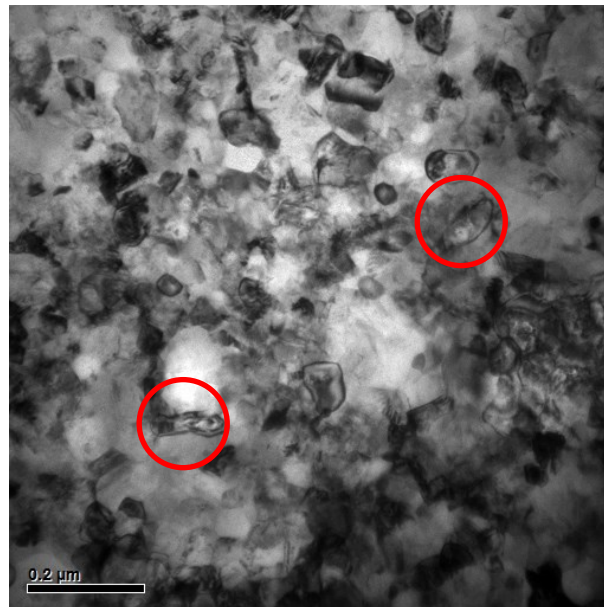


Abb. 21) TEM-Bilder von CoCrFeMnNi-Proben, a) hochverformt, b) hochverformt und bei 450°C für 1h gegläht. Bei beiden Proben ist die Korngröße ungefähr dieselbe. Aufgrund des Abbaus von inneren Spannungen und Relaxation von Korngrenzen wirkt Bild b) wesentlich klarer. In c) ist die Probe, die bei 450°C für 15h wärmebehandelt wurde, ersichtlich. Probe a) und b) wurden dabei elektrolytisch, Probe c) hingegen mittels Argon-Ionen gedünnt.

Über eine Analyse mittels Selected Area Diffraction (SAD), siehe **Abb. 22) a) und b)** kann nachgewiesen werden, dass es tatsächlich zum Auftreten einer Zweitphase kommt da, im Vergleich zur SAD-Analyse der hochverformten Probe, neue Peaks auftreten.

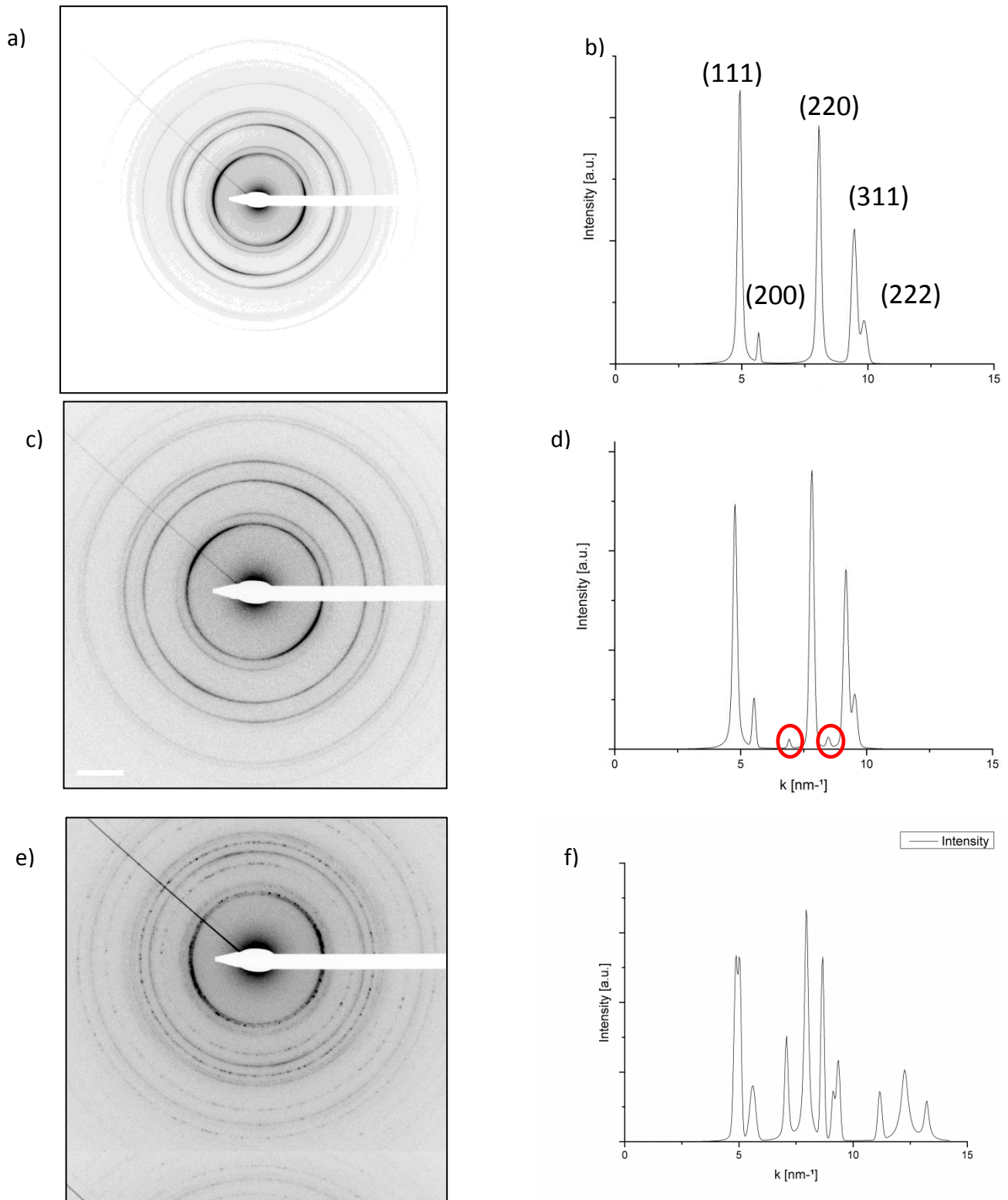


Abb. 22) a) Beugungsbild einer hochverformten CoCrFeMnNi-Probe mit b) dazugehöriger Diffraktogramm. d) Beugungsbild einer hochverformten und bei 450°C für 1h wärmebehandelten Probe mit d) dazugehörigen Diffraktogramm . e) Ist das Beugungsbild einer bei 450°C für 15h geglähten Probe. Das Auftreten neue Peaks in d) und f) ist auf Ausbildung einer neuen Phase während der Wärmebehandlung zurückzuführen.

Abb. 22) a) zeigt dabei das Beugungsbild der HPT-verformten Probe, in **Abb. 22) b)** ist dabei die Intensität in Abhängigkeit des Wellenvektors k zu sehen. Die Berechnung der Gitterkonstante a erfolgte dabei unter der Annahme eines kfz-Gitters über:

$$R = \frac{\lambda * L}{a} * \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad . \quad (14)$$

Wobei R den Abstand eines Beugungsrings zum Primärstrahl darstellt und sich somit über eine Vermessung des Beugungsbildes ergibt und das Produkt $\lambda * L$ die Beugungskonstante ist. Für die Gitterkonstante a ergab sich dabei ein Wert von etwa 0.35 nm. Während der Hochverformung kommt es bei der untersuchten CoCrFeMnNi-Legierung also zu keiner verformungsinduzierter Bildung von Ausscheidungen, sondern die Legierung bleibt weiterhin einphasig, da alle Peaks einem kfz-Gitter mit der berechneten Gitterkonstante zuordenbar sind. **Abb.22 c)** und **d)** zeigen hingegen die wärmebehandelte Probe. Die Anzahl der neu aufgetretenen Peaks ist dabei jedoch zu gering um eine eindeutige Zuordnung zu ermöglichen. **Abb. 22 e)** und **f)** zeigen Beugungsbild und Diffraktogramm der bei 450°C für 15h geglühten Probe. Die in **d)** neu aufgetretenen Peaks sind hier bereits wesentlich stärker ausgeprägt. Hinzu kommen auch neue Peaks bei k -Werten > 10 .

3.2.2.1 Atomsonde

Für jeden der gemessenen Zustände (Hochverformt, Wärmebehandlung bei 450°C für 1h bzw. 15h) wurden jeweils zwei erfolgreiche Messungen durchgeführt. Da die Darstellung jeweils beider Ergebnisse keinen Mehrwert an Information liefern würde, wurde nachfolgend jeweils nur das bessere Messergebnis angeführt.

Zustand	Gemessene Atome [$\cdot 10^6$]
Hochverformt	13
	10
450°C, 1h	10
	8
450°C, 15h	35
	3

Tab.10 : Die mittels Atomsonde gemessenen Zustände, wobei die markierten Messungen in den Ergebnissen angeführt werden

Hochverformte Probe:

Insgesamt wurden in der Messung ca. $13 \cdot 10^6$ Atome erfasst, was einem Volumen von etwa $20 \cdot 20 \cdot 400 \text{ nm}^3$ entspricht. Die Rekonstruktion der Spitze erfolgte dabei über eine „Shaft Reconstruction“, für die Geometrie wurde dabei die entsprechende Aufnahme im REM herangezogen. (siehe **Abb. 23**). In **Abb. 24**) wurden der Übersichtlichkeit wegen nur Ni-Atome eingeblendet, der Zylinder entspricht dabei einem Messvolumen von $15 \cdot 15 \cdot 300 \text{ nm}^3$. In diesem Volumen wurde das in **Abb. 25**) ersichtliche Diagramm der chemischen Zusammensetzung ermittelt. Daraus lässt sich erkennen, dass es keine signifikanten Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung über das gemessene Volumen gibt. Die darin ersichtlichen Streuungen ergeben sich daraus, dass die chemische Zusammensetzung mit einer Schrittweite von nur 0.1 nm bestimmt wurde. Diese geringe Schrittweite ermöglicht es einerseits mögliche Unterschiede in der Chemie (bspw. durch Ausbildung von Segregationen an den Korngrenzen) gut aufzulösen, führen aber auch zu einer größeren Standardabweichung. Die chemische Zusammensetzung des gesamten gemessenen Volumens lässt sich dabei Tabelle 11 entnehmen.

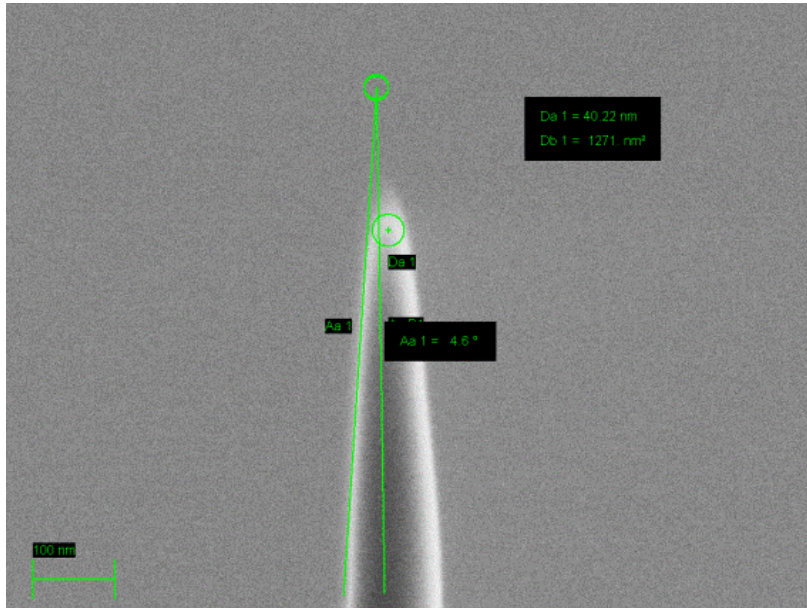


Abb. 23) REM-Aufnahme der Spitze vor der Untersuchung mittels Atomsonde. Zur Rekonstruktion der Spitze wurden Spitzendurchmesser und Öffnungswinkel herangezogen.

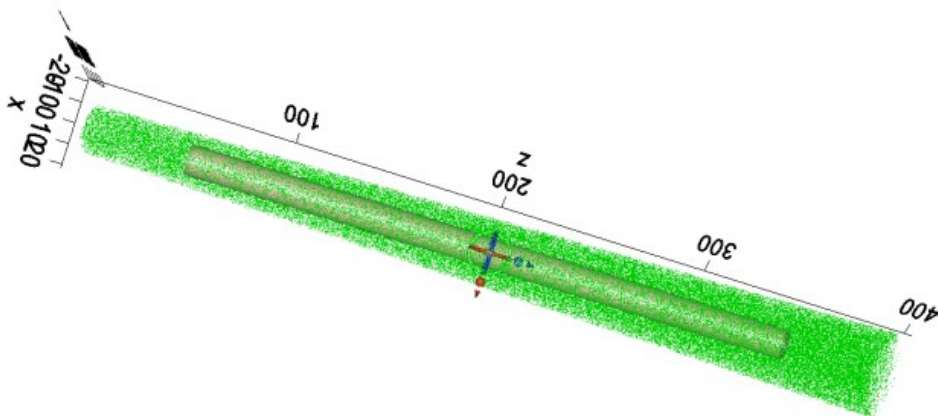


Abb. 24) Ergebnis einer Atomsondenuntersuchung an einer hochverformten CoCrFeMnNi-Probe. Ni-Atome sind dabei grün eingezeichnet, der Zylinder entspricht dem Messvolumen innerhalb dessen die chemische Zusammensetzung für die Hauptlegierungselemente bestimmt wurde (Abb. 25))

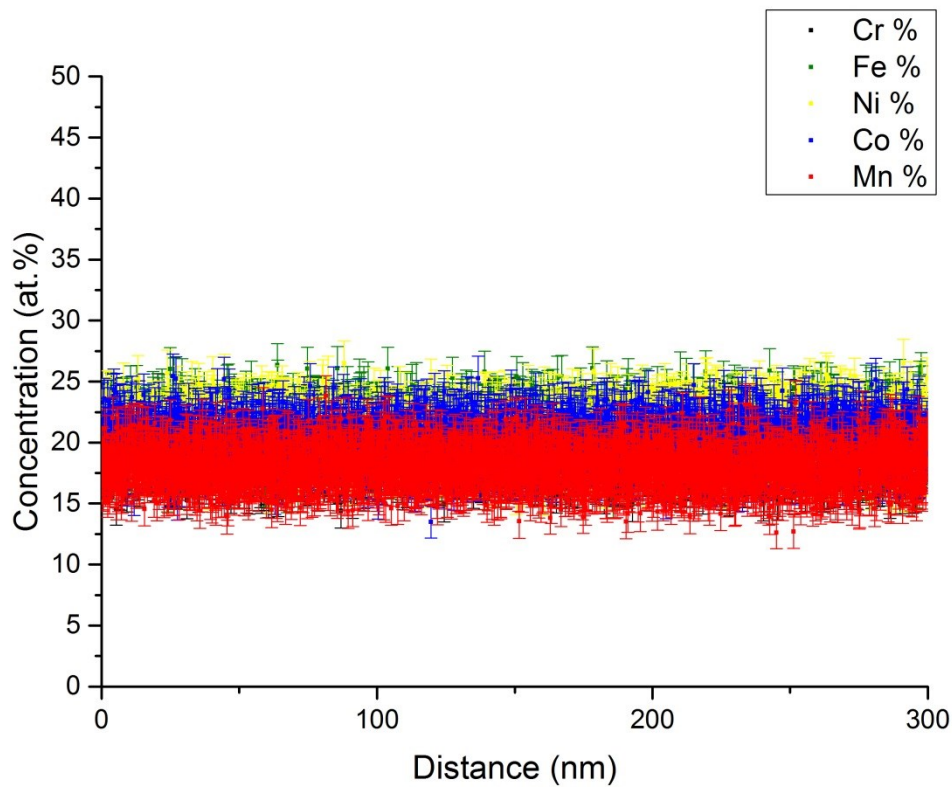


Abb. 25) Chemische Zusammensetzung einer hochverformten CoCrFeMnNi-Spitze. Das Volumen innerhalb dessen gemessen wurde lässt sich aus Abb. 24) entnehmen.

Element	Konzentration (at%)	Standardabweichung (at%)
C	0.017	0.002
N	0.256	0.004
O	0.004	0.002
Mn	18.361	0.031
Cr	19.972	0.031
Co	20.288	0.031
Fe	20.416	0.033
Ni	20.686	0.032

Tab. 11: Chemische Zusammensetzung der hochverformten CoCrFeMnNi-Probe innerhalb eines $15*15*300 \text{ nm}^3$ Volumens

Wärmebehandlung : 450°C, 1 Stunde

Bei der Messung der einstündig wärmebehandelten Proben lassen sich bereits starke Änderungen in der chemischen Zusammensetzungen erkennen. Das gemessene Volumen betrug etwa $40 \times 40 \times 70 \text{ nm}^3$, was ca. 10×10^6 Atomen entspricht. (**Abb. 26 a**). Bereits im TEM-Bild (**Abb. 26 b**) der gemessenen Spitze ist ein deutlicher Unterschied im Kontrast einiger Körner zu erkennen. Die chemische Zusammensetzung am Interface „Matrix“-intermetallische Phase wurde dabei zusätzlich über ein Proxigramm bestimmt (**Abb. 26 c**). In der rekonstruierten Spitze sind nur Ni (gelb) und Mn (schwarz) Atome dargestellt. Der markierte Bereich stellt eine Isosurface mit der Bedingung $\text{Mn} + \text{Ni} > 70 \text{ at.}\%$ dar und zeigt den Bereich, in der sich eine neue Phase gebildet hat, deutlich.

Über ein Messvolumen (**Abb. 27 a**) wurde die chemische Zusammensetzung der wärmebehandelten Probe ermittelt (**Abb. 27 b**) und Tab. 12/13). Diese neue Phase besteht zu 95 at.% aus Mn und Ni, es könnte sich dabei also um die η'' -Phase handeln, die im binären Phasendiagramm Mn-Ni (**Abb. 28**) bei der gemessenen Zusammensetzung auftritt. Der Volumenanteil der intermetallischen Phase beträgt dabei 4,47 vol.%.

Sowohl **Abb. 26 b**) als auch **Abb. 27 b**) stellen dabei die chemische Zusammensetzung über eine bestimmte Weglänge dar. Bei einem Proxigramm wird jedoch die Chemie über die Entfernung zu einem bestimmten Interface (in diesem Fall der markierten Isosurface) ermittelt. Dabei gilt es zu beachten, dass das Volumen, innerhalb dessen die Chemie für jeden Datenpunkt bestimmt wird, bei einem Proxigramm nicht konstant ist.

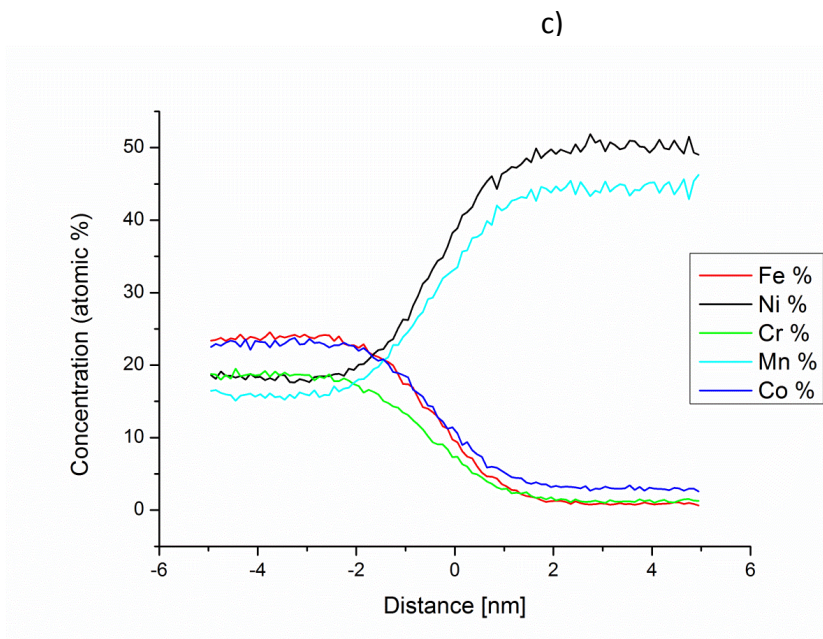
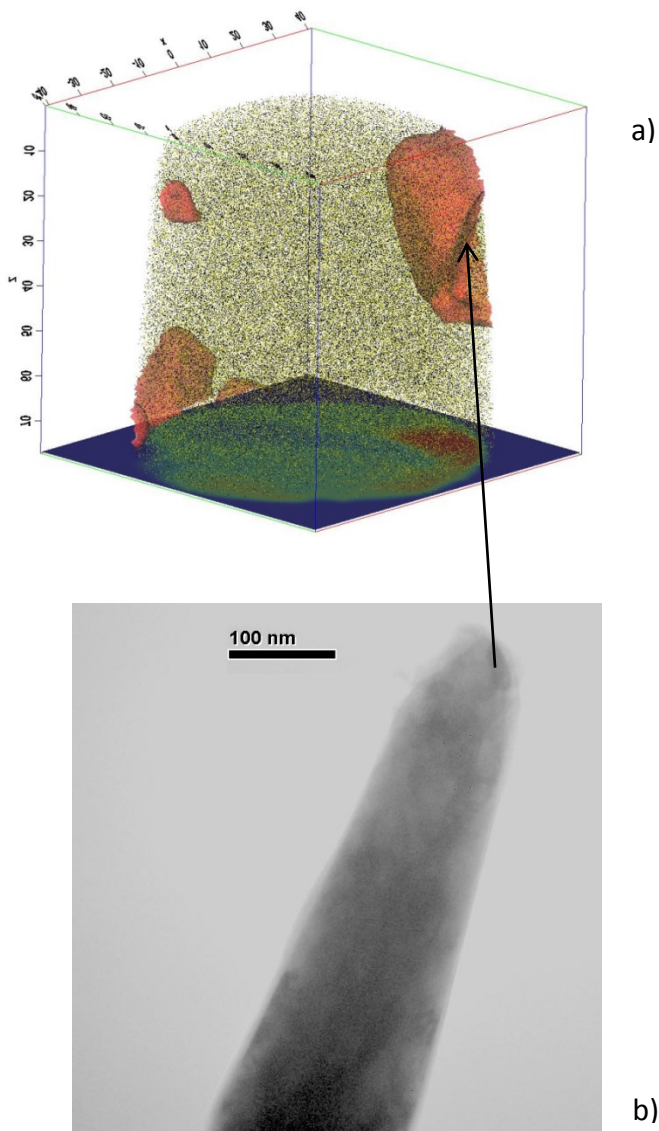


Abb. 26 a) TEM-Aufnahme einer hochverformten und wärmebehandelten (450°C, 1h) CoCrFeMnNi-Spitze mit **b)** der dazugehörigen Messung mittels Atomsonde. Ni-Atome sind gelb, Mn-Atome schwarz eingezeichnet. Die Isosurfaces entsprechen dabei einer chemischen Zusammensetzung von Ni+Mn ≥ 70 at% . **c)** Zeigt die chemische Zusammensetzung am Übergang zwischen Isosurface und „Matrix“.

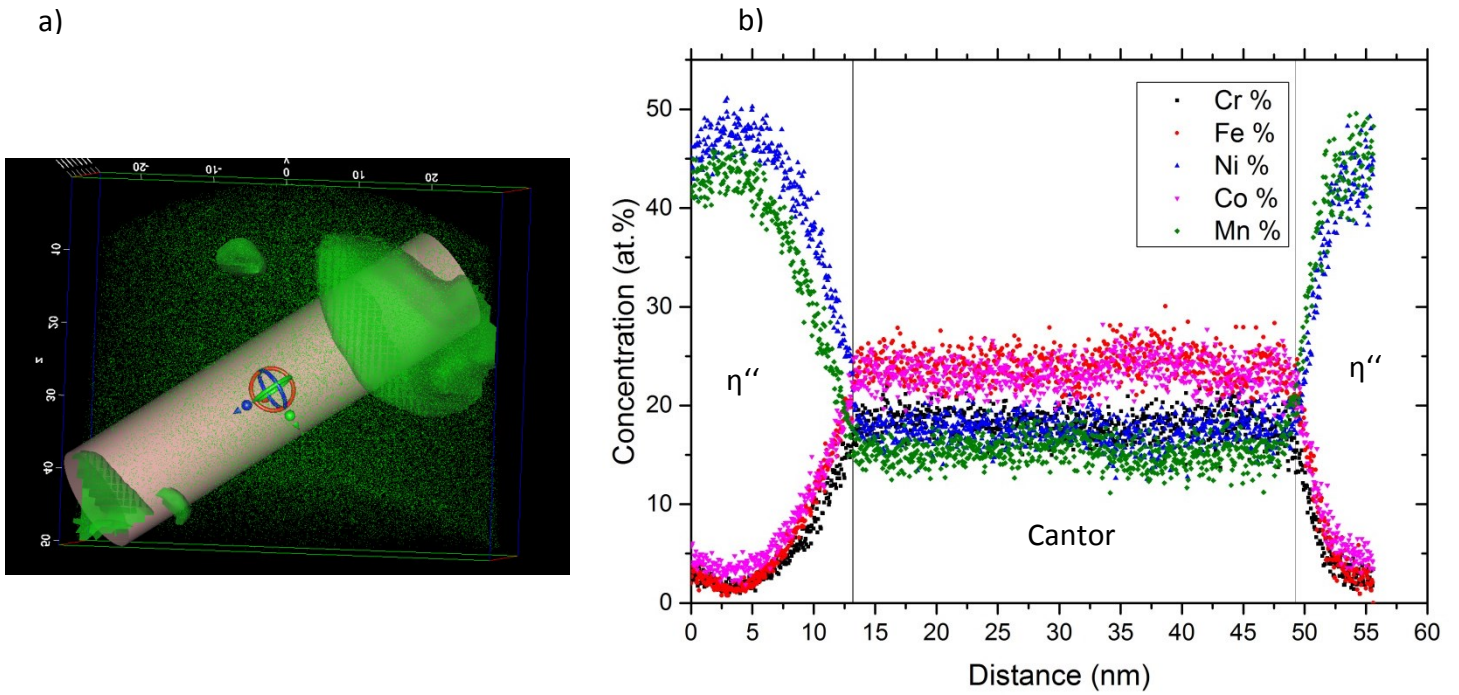


Abb. 27 a) Zeigt die rekonstruierte Atomdichtenspitze, eingeblendet sind dabei nur Ni-Atome. Die markierten Bereiche stellen Isosurfaces dar, innerhalb derer gilt: Ni+Mn > 70 at.%. Der Zylinder ist das Messvolumen innerhalb dessen die chemische Zusammensetzung b) bestimmt wurde

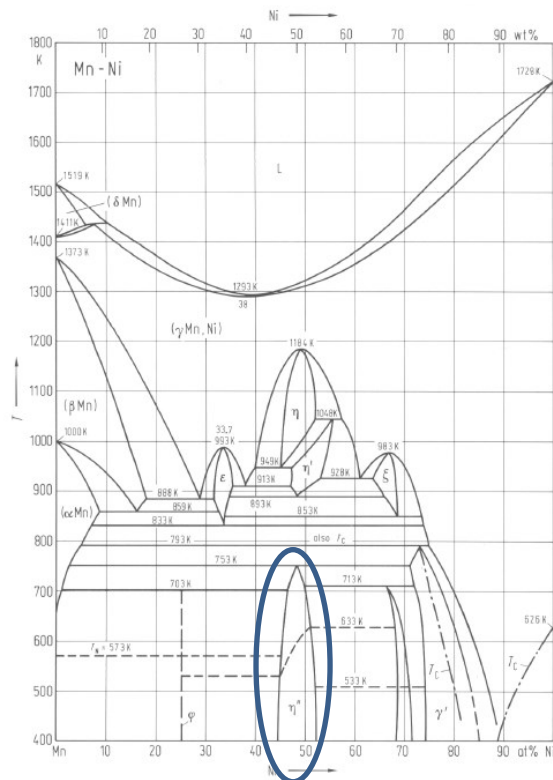


Abb. 28) Binäres Ni-Mn Phasendiagramm. Eingezeichnet ist dabei die η'' -Phase, die sich wahrscheinlich während der Wärmebehandlung (450°C, 1h) Stunde ausbildet. [26]

Aus Tabelle 12 lässt sich die chemische Zusammensetzung der Ni-Mn Phase entnehmen. In Tabelle 13 ist die Zusammensetzung der verbleibenden High-Entropy Phase gegeben.

Element	Konzentration (.at%)	Standardabweichung (.at%)
C	0.006	0.004
N	0.044	0.008
Mn	45.450	0.151
Cr	1.325	0.034
Co	3.022	0.057
Fe	0.655	0.033
Ni	49.497	0.154

Tab. 12: Chemische Zusammensetzung der Ni-Mn-Phase

Element	Konzentration (.at%)	Standardabweichung (at.%)
C	0.007	0.003
N	0.198	0.005
O	0.004	0.002
Mn	17.011	0.038
Cr	19.331	0.040
Co	22.323	0.050
Fe	22.344	0.044
Ni	18.781	0.042

Tab. 13: Chemische Zusammensetzung der high-entropy Phase.

Wärmebehandlung : 450°C, 15 Stunden

Die Messung, der für 15 Stunden geglühten Probe, umfasste ein Volumen von etwa $60 \times 60 \times 180 \text{ nm}^3$, was etwa 35×10^6 Atomen entspricht. Aus der Messung geht hervor, dass sich die ehemals einphasige Legierung entmischt hat und nun vierphasig vorliegt. Neben der ursprünglichen High-Entropy Phase existiert nun auch eine Cr-reiche, eine FeCo-reiche sowie eine NiMn-reiche, die in den Proben, die bei 450°C für 1 Stunde wärmebehandelt wurden, bereits ermittelt wurde. Zudem existiert in der gemessenen Probe ein Ga – und O-haltiger Bereich, der vermutlich auf die Herstellung der Spitze mittels Focused Ion Beam zurückzuführen ist. In **Abb. 29 a)** ist dabei die TEM-Aufnahme der analysierten Atomsondenspitze zu erkennen. **Abb. 29 b)** zeigt die Atomsondenspitze, wobei alle fünf Hauptlegierungselemente eingeblendet sind. **Abb. 30-33)** zeigen dabei die einzelnen intermetallischen Phasen und die verbliebene High-Entropy Phase mit dazugehörigen Isosurfaces und der chemischen Zusammensetzung.

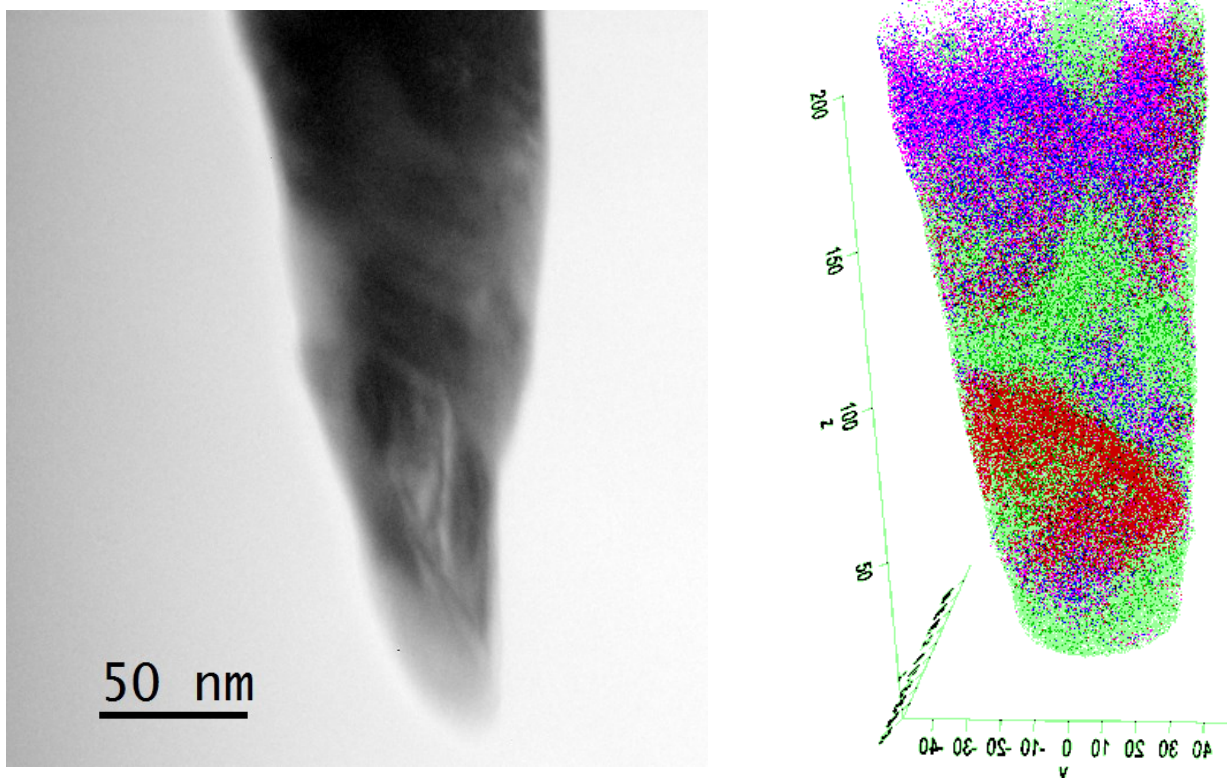
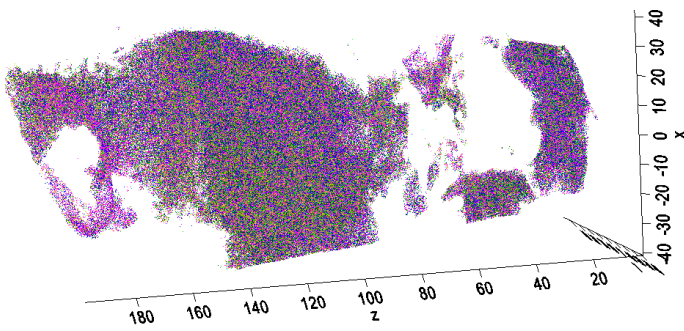


Abb. 29 a) TEM-Aufnahme der gemessenen Spitze und **b)** Messergebnisse der Atomsonde, wobei Cr-Atome rot, Ni in Gelb und Mn in Hellgrün sowie Fe in Blau und Co in Magenta gehalten ist.

a)

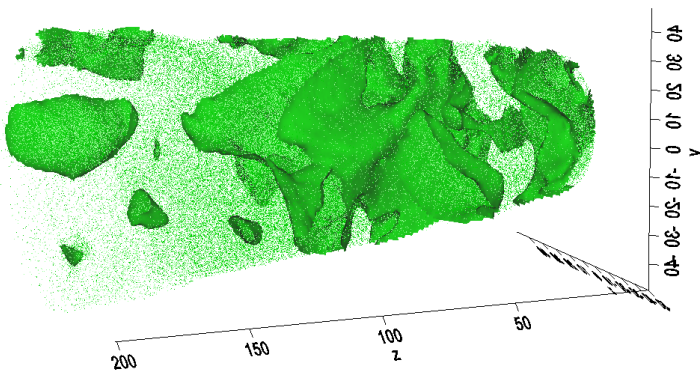


b)

Element	Konzentration (at%)	Standardabweichung (at%)
C	0.001	0.003
N	0.652	0.013
O	0.159	0.003
Mn	14.837	0.057
Cr	21.699	0.069
Co	21.845	0.069
Fe	22.433	0.068
Ni	18.375	0.063

Abb. 30 a) Nach Subtraktion aller gebildeten intermetallischen Phasen verbleibt eine „Matrix“ der ursprünglichen High-Entropy Phase. Die chemische Zusammensetzung in b) zeigt jedoch, dass der Mn-Gehalt leicht abgefallen ist

a)

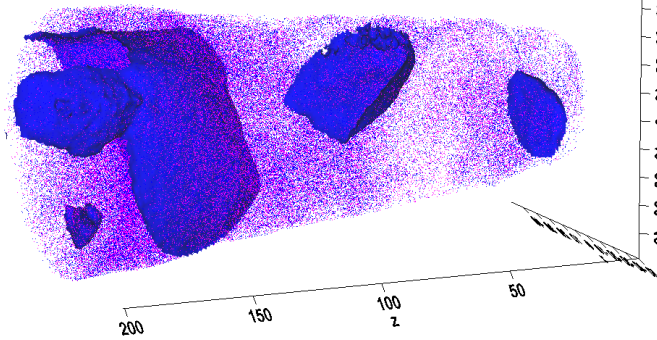


b)

Element	Konzentration (at%)	Standardabweichung (at%)
C	0.091	0.005
N	0.021	0.006
O	0.129	0.005
Mn	46.914	0.157
Cr	1.651	0.042
Co	3.408	0.066
Fe	1.074	0.043
Ni	46.711	0.165

Abb. 31) a) In Grüntönen einzeichnet sind Ni und Mn Atome. Die markierten Bereiche entsprechen Volumina in denen die Summe an Ni und Mn größer als 65 at.% ist. In b) lässt sich die chemische Zusammensetzung dieser Volumina erkennen.

a)

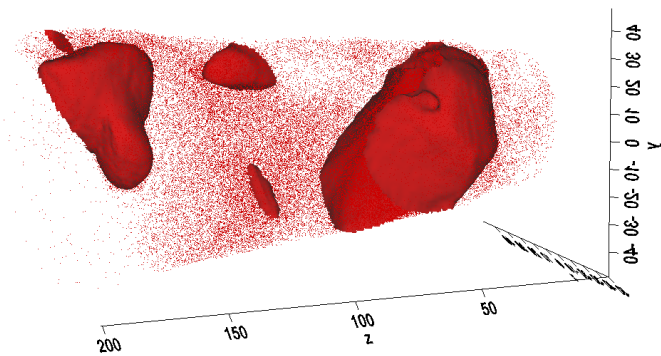


b)

Element	Konzentration (at%)	Standardabweichung (at%)
C	0.003	0.003
N	0.103	0.005
O	0.058	0.003
Mn	5.745	0.037
Cr	0.335	0.013
Co	45.307	0.079
Fe	46.705	0.079
Ni	1.743	0.020

Abb. 32 a) Fe und Co Atome sind bläulich dargestellt. Für die Isosurfaces gilt die Bedingung $\text{Co} > 35 \text{ at.}\%$. In b) ist die chemische Zusammensetzung dieser neuen Phase aufgelistet

a)



b)

Element	Konzentration (at%)	Standardabweichung (at%)
C	0,581	0,003
N	0,038	0,004
O	0,119	0,003
Mn	3,419	0,031
Cr	81,831	0,074
Co	4,051	0,035
Fe	9,601	0,058
Ni	0,361	0,013

Abb. 33 a) Cr-Atome sind rot eingefärbt. Für die Isosurfaces gilt $\text{Cr} > 50 \text{ at.}\%$. Die chemische Zusammensetzung lässt sich aus b) entnehmen.

Der Volumenanteil der einzelnen Phasen beträgt dabei:

Phase	Concentration (vol.%)
Cr-reich	13,53
NiMn-reich (η'')	15,40
FeCo-reich (α_1 -Phase)	27,32

Tab. 14 : Volumenanteil der intermetallischen Phasen.

Bei der NiMn-Phase handelt sich dabei wie schon bei der Wärmebehandlung nach 1 Stunde vermutlich um die tetragonale η'' -Phase. Die an Fe und Co reiche Phase könnte die α_1 -Phase sein, [27], die eine CsCl-Struktur besitzt. Gemäß [28] besitzt die Cr-reiche Phase eine kxz-Struktur.

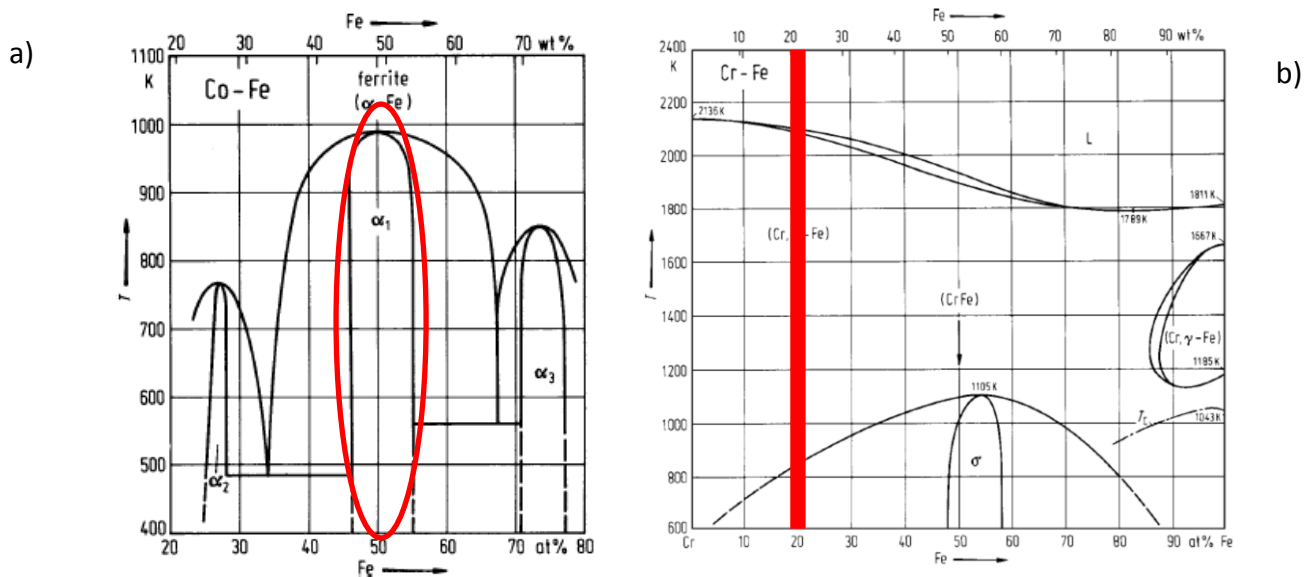


Abb. 34) a) Binäres Fe-Co Phasendiagramm. Eingezeichnet ist dabei die α_1 -Phase, die sich bei der Wärmebehandlung bei 450°C für 15 Stunden ausbildet. B) Cr-Fe Phasendiagramm, der markierte Bereich entspricht in etwa der Phase, die sich während der Wärmebehandlung ausbildet. [26]

In **Abb. 35**) ist noch die chemische Zusammensetzung über ein $15 \cdot 15 \cdot 180 \text{ nm}^3$ dargestellt, wobei alle vier Phasen auftreten.

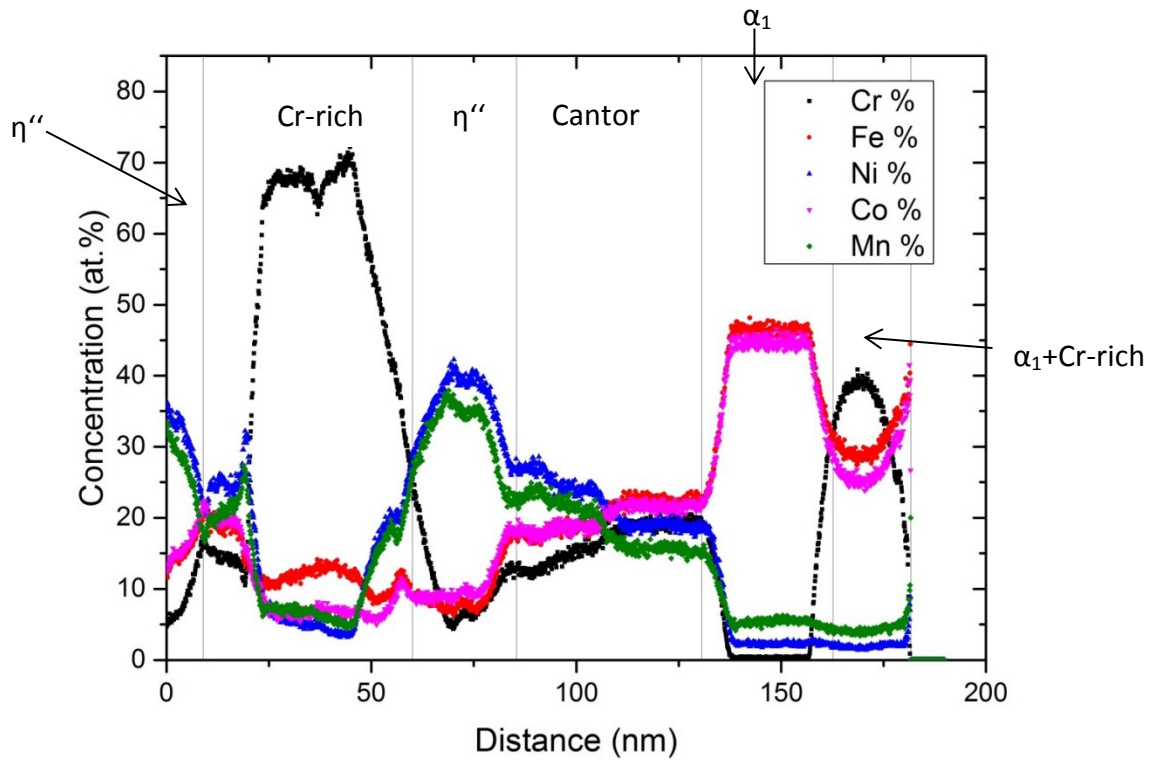


Abb. 35): Die chemische Zusammensetzung über ein $15 \cdot 15 \cdot 180 \text{ nm}^3$ Volumen. In den verschiedenen Phasen treten teilweise starke Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung auf.

3.2.3 Entwicklung der Mikrostruktur in Abhängigkeit der isochronen Wärmebehandlung

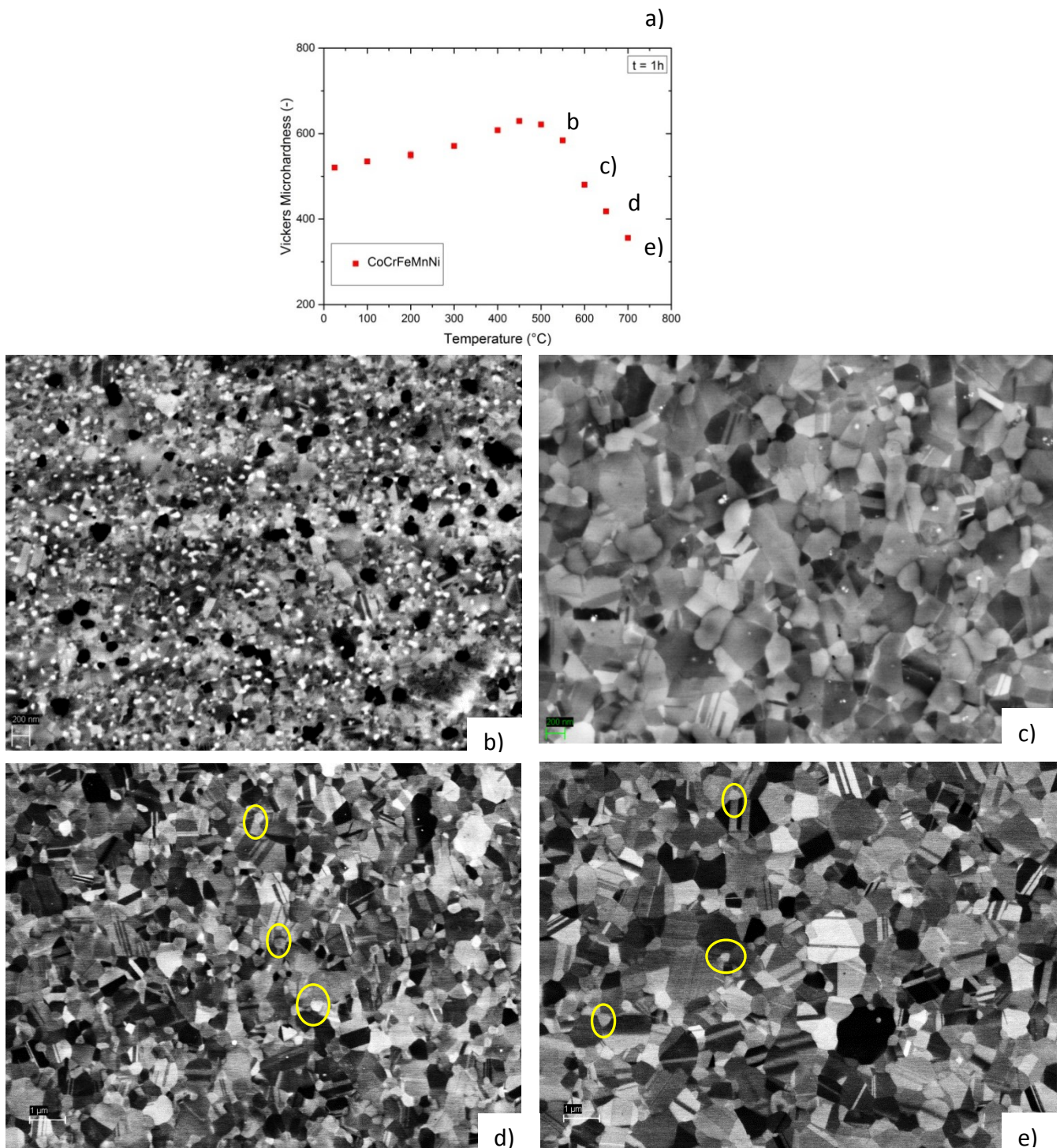


Abb. 36) a) Härteverlauf als Funktion der Temperatur ($t=1h$) sowie BSE-Aufnahmen von hochverformten CoCrFeMnNi-Proben nach einer Wärmebehandlung bei b) 550°C, c) 600°C d) 650°C und e) 700°C. Bei Probe b) sind nur einige Körner merklich gewachsen, während ein Großteil der Körner weiterhin unter 100 nm liegt. Bei Bild c) hingegen ist die Probe bereits vollständig rekristallisiert und die Korngröße liegt deutlich über 100 nm. Auch bei höheren Glühtemperaturen ist dabei noch eine Zweitphase sichtbar – Siehe markierte Bereich in d) und e).

In **Abb. 36)** ist die Härteentwicklung mit Mikrostrukturaufnahmen für den Erweichungsbereich gegenübergestellt. Probe **b)** wurde für 1h bei 550°C geglüht, der daraus resultierende Härteabfall gegenüber dem Maximum ist dabei noch nicht sehr ausgeprägt. Die Mikrostruktur ist dabei sehr inhomogen, einige Körner sind bereits merklich angewachsen und liegen im Bereich von etwa 200 nm, wobei ein Großteil der Körner weiterhin deutlich unter 100 nm liegen dürfte. Die schwarzen Punkte sind Ätzgrübchen, die durch das elektrolytische Polieren während der Probenpräparation entstanden sind.

Bei 600°C, Bild **c)**, ist die Mikrostruktur bereits wieder sehr homogen, was auf eine vollständige Rekristallisation des Gefüges zurückzuführen ist. Alle Körner haben Größen von deutlich über 100 nm, was auch den Abfall in der Härte gegenüber dem Maximum bei 450°C erklärt.

Bild **d)** zeigt eine Probe die bei 650°C für 1h wärmebehandelt wurde, wobei einige Körner bereits im μm Bereich liegen. Die markierten Bereiche stellen dabei einige der im Bild vorhandenen Zweitphasen dar, die während der Wärmebehandlung aufgetreten sind. Noch höhere Glühtemperaturen (Bild **e)**, 700°C für 1h)) führen zu einem weiteren Kornwachstum, wobei auch hier deutlich eine Zweitphase auftritt.

3.2.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die XRD-Analyse wurden an einem Rigaku SmartLab Diffraktometer durchgeführt. Die Messungen wurden dabei mit Cu-K α Strahlung und einer Spotsizes von 0.5 mm durchgeführt.

In **Abb. 39 a)** und **b)** ist die Messung der isotherm wärmebehandelten Proben ersichtlich. Zur Indizierung wurde die Gitterkonstante von Cu (361.49 pm) herangezogen. Während die hochverformte Probe noch eindeutig eine einphasige kfz-Legierung ist, treten bei Zeiten ab 15 Stunden neue Peaks auf. Während bei der 15-stündigen Probe der (111) Peak noch deutlich zu sehen ist verschwindet dieser bei den Proben mit höheren Glühzeiten zu Gunsten neuer Peaks (siehe **Abb. 40**).

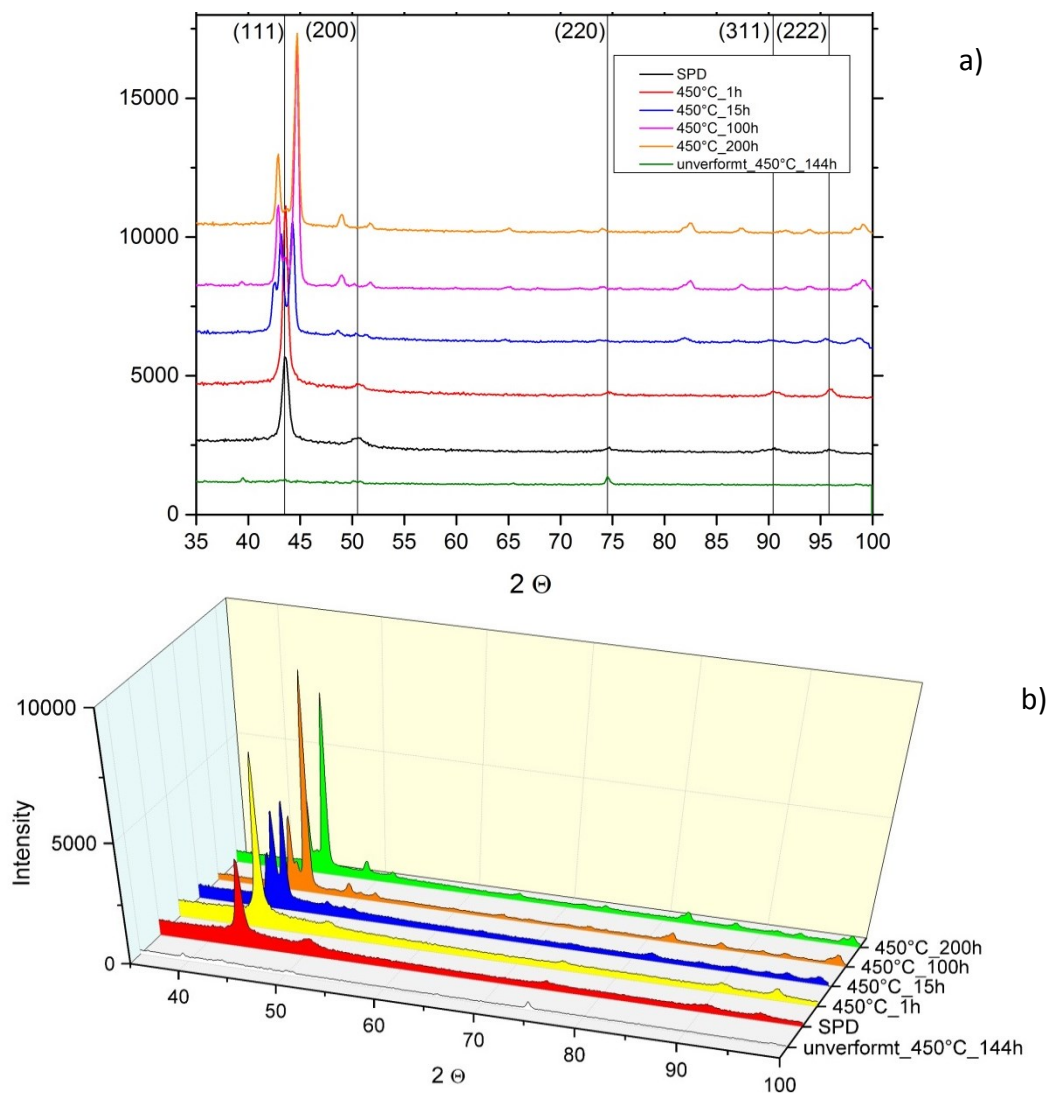


Abb. 39) a) Diffraktogramm der isotherm wärmebehandelten Proben. Bei Glühzeiten bis zu einer Stunde liegt die kfz-Legierung einphasig vor. Bei höheren Glühzeiten treten jedoch neue Phasen auf. **b)** 3-dimensionale Darstellung des Diagramms zur besseren Übersicht.

Auch bei allen anderen kfz-Peakpositionen lässt sich dieses Verschwinden der ursprünglichen Peaks beobachten. Das ist prinzipiell in Übereinstimmung mit den Messergebnissen der Atomsonde – Lediglich bei Wärmebehandlungen von 450°C für 1 Stunde wurde in der Atomsonde bereits eine Entmischung festgestellt. Da der Volumenanteil der neuen Phase jedoch gering ist (4,47 vol.%) könnte diese auch unter der Detektionsgrenze liegen. Die neu aufgetretenen Peaks konnten leider nicht indiziert werden.

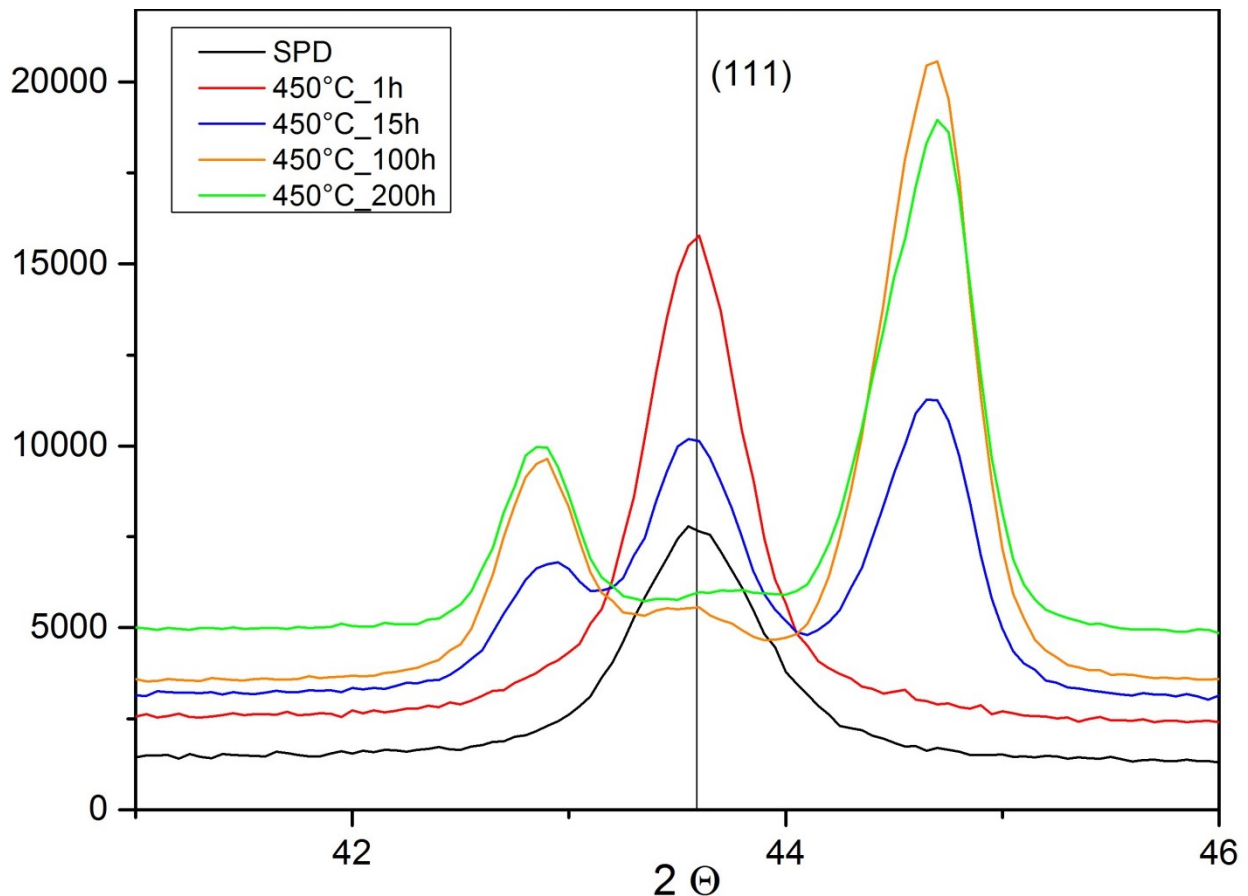


Abb. 40) Diffraktogramm der isotherm wärmebehandelten Proben über einen kleineren Θ -Bereich. Bei Glühzeiten von mehr als einer Stunde kommt es zum Auftreten neuer Peaks. Vergleicht man die Peaks der hochverformten und der einstündig wärmebehandelten Probe lässt sich ein Unterschied in der Halbwertsbreite feststellen.

Vergleicht man die Halbwertsbreite (Full Width at Half Maximum, FWHM) der Peaks der hochverformten und der Probe, die bei 450°C für 1 Stunde wärmebehandelt wurde, erkennt man, dass diese bei der wärmebehandelten Probe abnimmt (**Abb. 41**). Da die Korngröße bei beiden Proben jedoch ungefähr gleich ist, könnte diese für eine Abnahme der Versetzungsdichte in der wärmebehandelten Probe sprechen.

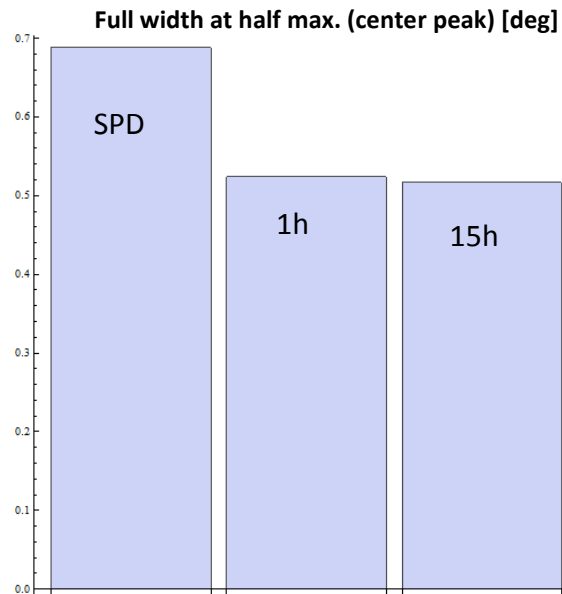


Abb. 41) Vergleich der Halbwertsbreite der isotherm geglühten ($T=450^{\circ}\text{C}$) Proben. Die Änderung in der Halbwertsbreite der einstündig wärmebehandelten Probe im Vergleich mit dem hochverformten Zustand könnte auf eine Änderung in der Versetzungsdichte zurückzuführen sein

Vergleicht man hingegen die isochrone Versuchsreihe sind die Unterschiede wesentlich geringer, nur im markierten Bereich in **Abb. 42)** lässt sich das Auftreten eines neuen Peaks erkennen, was ebenfalls auf die Bildung einer neuen Phase zurückzuführen sein könnte.

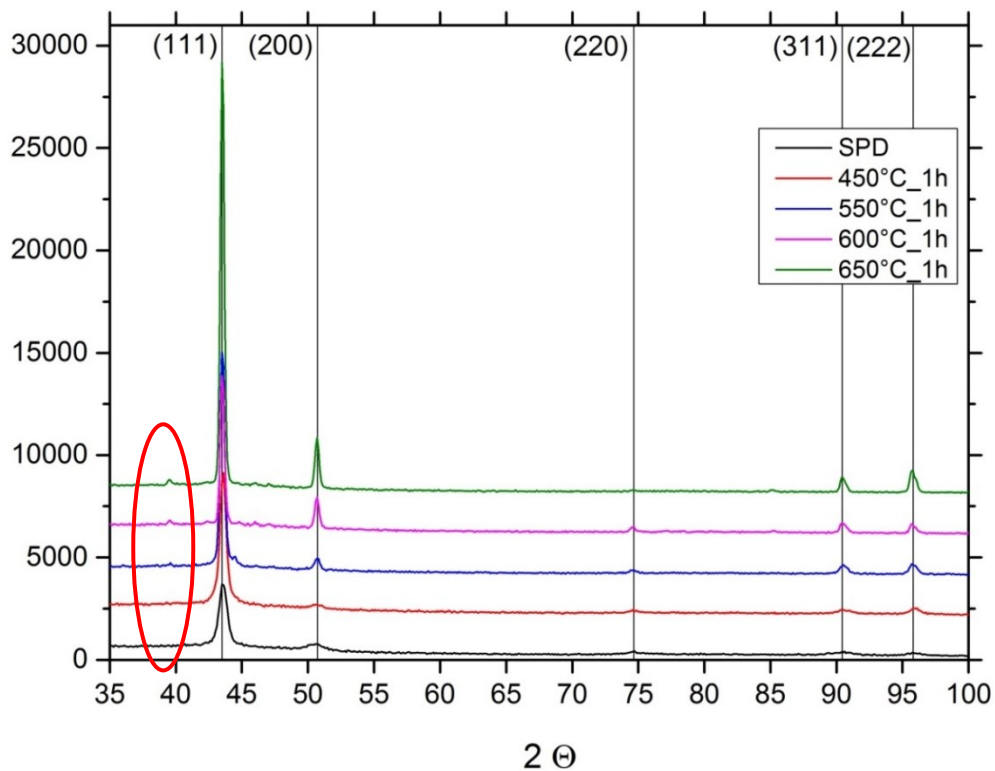


Abb. 42) Diffraktogramm der isochron geglühten Proben. Bei Temperaturen ab 550°C kommt es zum Auftreten eines neuen Peaks.

3.2.5 Zugversuche

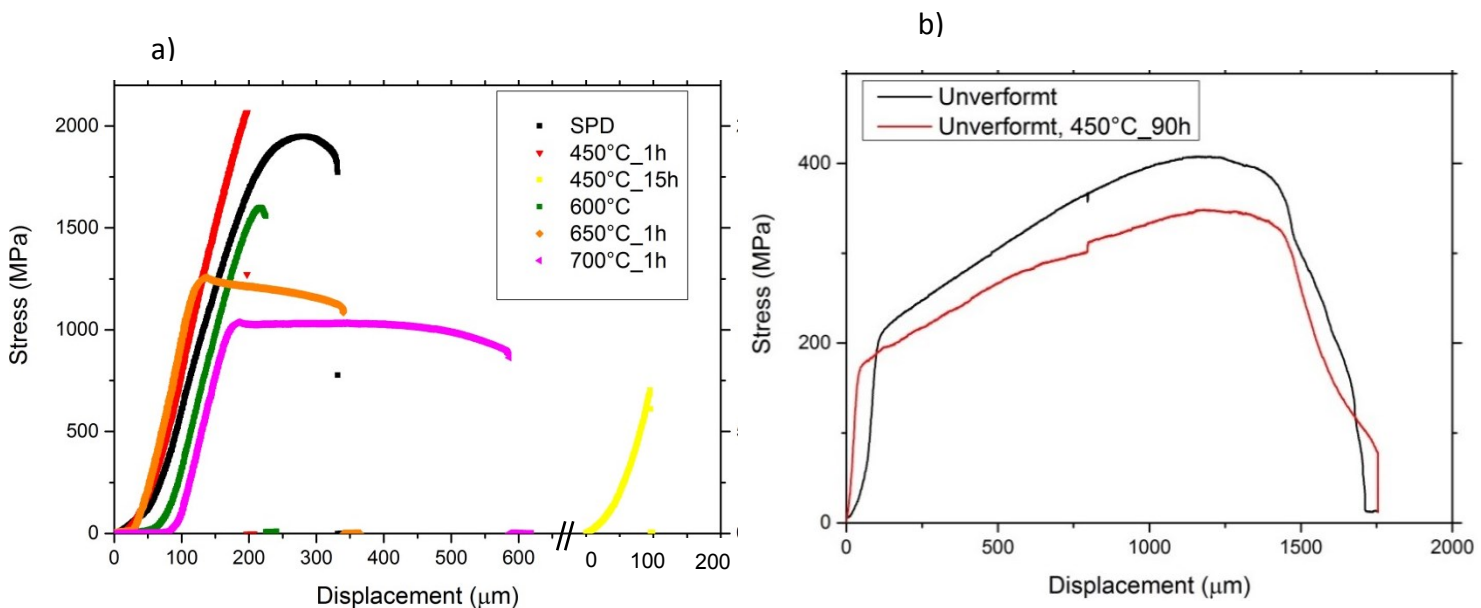


Abb. 43 a) Zugversuch an CoCrFeMnNi-Proben, die hochverformt und wärmebehandelt wurden. Wärmebehandlungen bei 450°C führen dabei zu einer Versprödung des Materials, während bei höheren Temperaturen aufgrund von Kornwachstum die Duktilität wiederum zunimmt. **b)** Bei den unverformten CoCrFeMnNi-Proben zeigt eine Wärmebehandlung bei 450°C keinen signifikanten Unterschied im Vergleich zum Grundzustand.

Wie schon aus Kapitel 3.2.1 hervorgeht, führt eine Wärmebehandlung bei 450°C für eine Stunde zu einem merklichen Anstieg der Festigkeit in der getesteten CoCrFeMnNi-Legierung. Während das hochverformte Material ohne Wärmebehandlung noch eine gewisse Duktilität aufweist, versprödet die Probe durch die Wärmebehandlung bei 450°C hingegen und bricht ohne zuvor signifikant plastisch zu verformen. Dieser Übergang von einem duktilen zu einem spröden Versagen lässt sich auch anhand von **Abb. 44) a-f)**, die die jeweiligen Bruchflächen zeigen, nachvollziehen bzw. aus der Berechnung der Brucheinschnürung, siehe Tab. 16. Die Proben, die bei 450°C für 15h gegläht wurden, zeigen merklich niedrigere Festigkeitswerte, was in diesem Fall aber auf ein vorzeitiges Versagen, eventuell aufgrund von zuvor eingebrachten Schäden in Verbindung mit einer sehr niedrigen Bruchzähigkeit, zurück zu führen ist. Gemäß der Härtewerte (siehe Tab.15) sollte die Zugfestigkeit bei diesen Proben höher liegen als bei allen anderen getesteten Proben. Zugversuche an unverformten und wärmebehandelten Proben hingegen haben ergeben, dass es bei diesen zu keinen signifikanten Änderungen der mechanischen Eigenschaften kommt (**Abb. 43 b)**).

Die Abschätzung der Zugfestigkeiten aus den gemessenen Härtewerten und die Abweichung von den experimentell gemessenen Werten lassen sich Tab. 15 entnehmen.

Die Zugfestigkeiten wurden dabei über Tabor-Beziehung abgeschätzt:

$$\sigma \sim \frac{\text{Härte(MPa)}}{3} \quad (15)$$

Die Härtewerte in MPa ergeben sich aus den Vickers-Härtewerten über:

$$\text{Härte(MPa)} = \text{Härte(HV1)} * 9,81 \quad (16)$$

Material	σ_{Zug} (MPa)	$\sigma_{\text{geschätzt}}$ (MPa)	Abweichung (%)
Hochverformt	1950	1700	14,7
450°C, 1h	2070	2057	0,63
450°C, 15h	700	2790	74,9
600°C	1600	1536	4,16
650°C	1260	1366	7,76
700°C	1040	1145	9,17

Tab. 15 : Vergleich zwischen berechneten und experimentell bestimmten Zugfestigkeitswerten für die CoCrFeMnNi-Legierung

Eine Wärmbehandlungen bei Temperaturen > 450 °C zeigt hingegen eine Abnahme der Zugfestigkeit, dafür aber eine Zunahme der Duktilität mit ansteigender Glühtemperatur. Dies ist auf Kornwachstum im Gefüge zurück zu führen. Aus den Bildern der Bruchflächen (siehe **Abb. 45) a)-d)**) geht ebenfalls hervor, dass das Versagen wieder deutlich duktiler erfolgt.

Wärmebehandlung	A ₀ [mm ²]	A _E [mm ²]	Z [%]
Hochverformt	0,449	0,448	0,11
450°C, 1h	0,378	0,378	~ 0
450°C, 15h	0,377	0,377	~ 0
650°C, 1h	0,3844	0,255	33,56
700°C, 1h	0,348	0,179	48,3

Tab. 16 : Vergleich der Brucheinschnürung bei CoCrFeMnNi-Zugproben mit unterschiedlicher Wärmebehandlung

3.2.6 Fraktographie

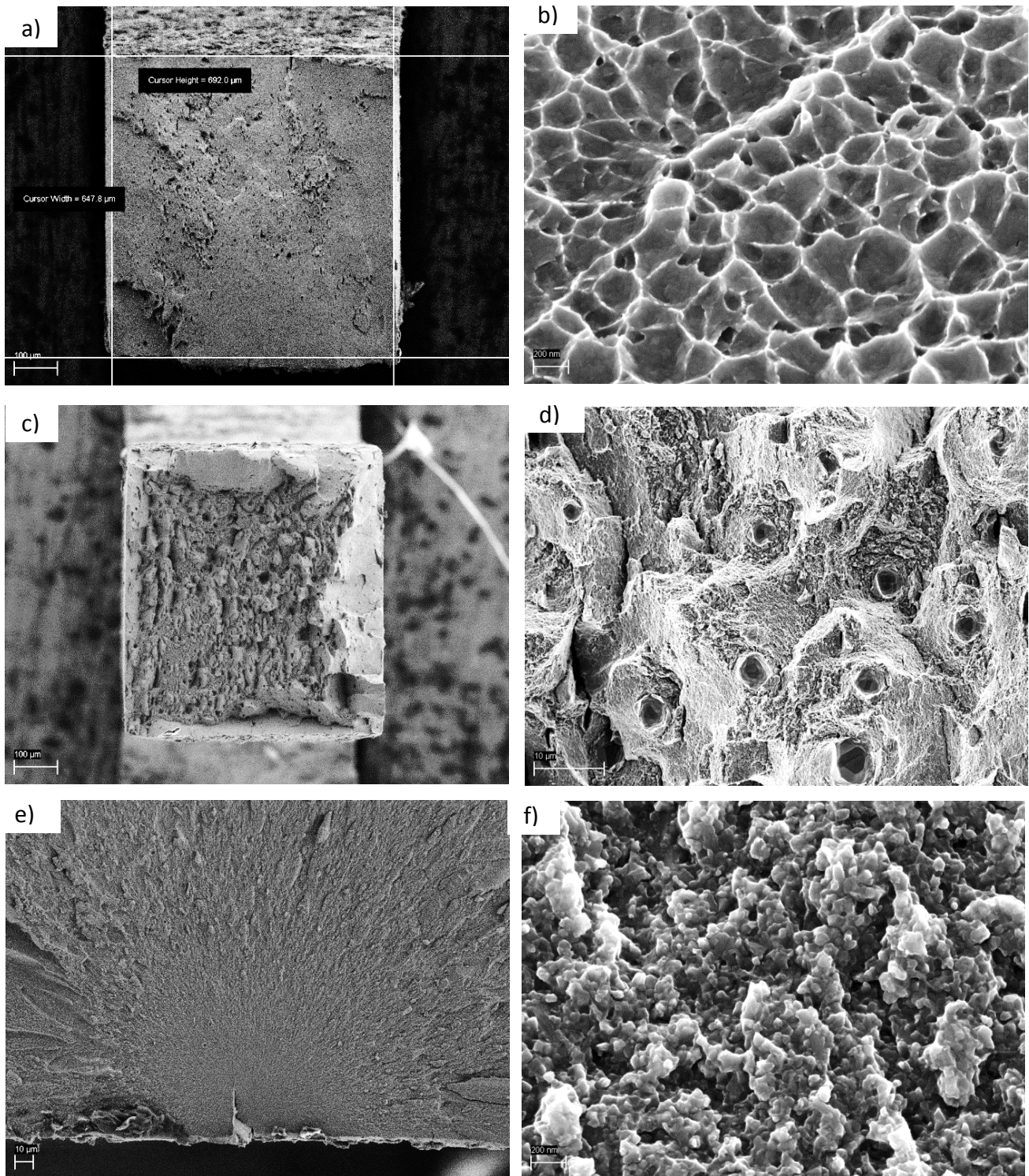


Abb. 44 a) Bruchfläche einer hochverformten Zugprobe, b) Detailaufnahme der Bruchfläche. c) Probe, die bei 450°C für 1h behandelt wurde, d) Detailaufnahme, die einen interkristallinen Bruch zeigt. e) Wärmebehandelte (450°C, 15h) Probe mit f) einer Detailaufnahme der interkristallinen Bruchfläche.

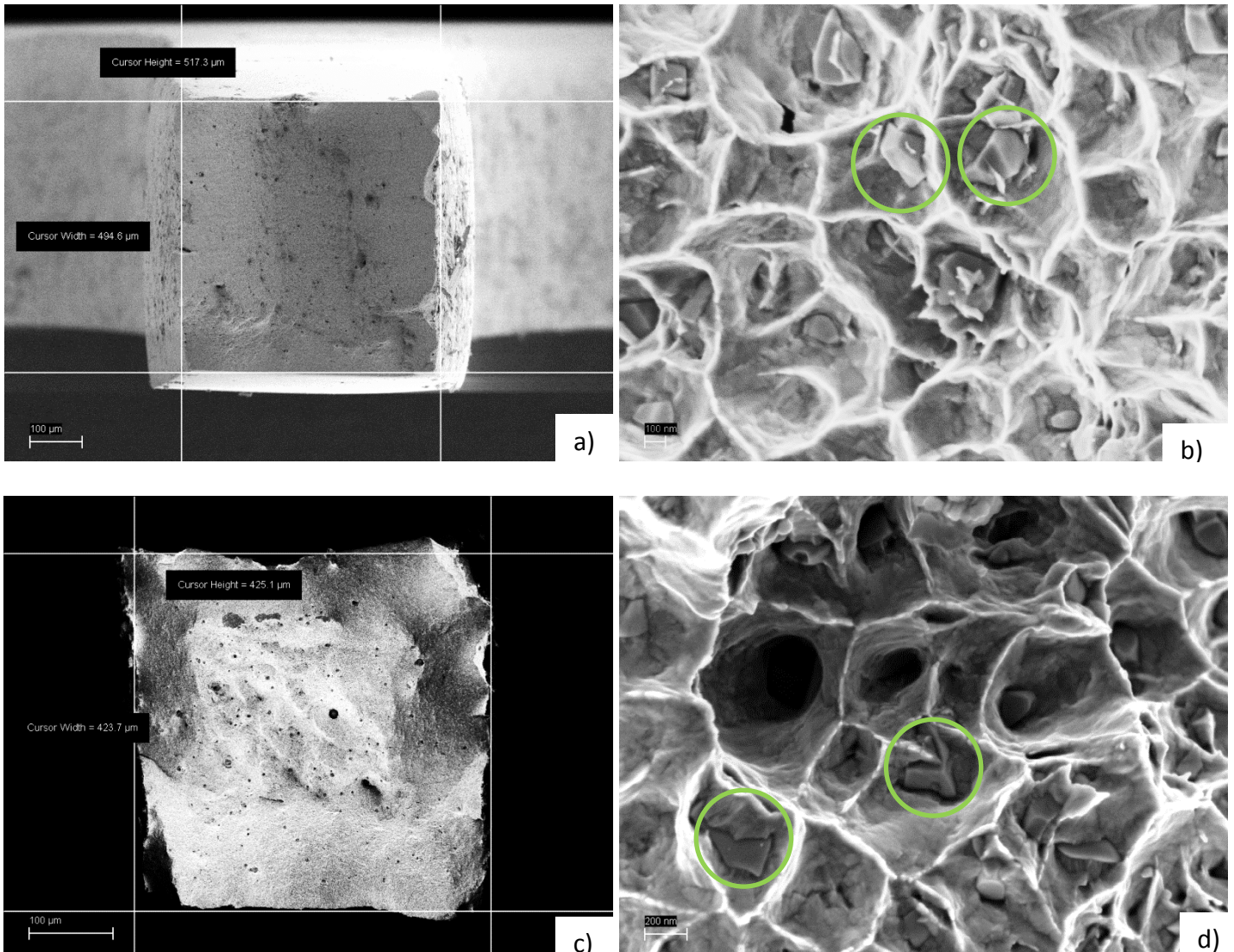


Abb. 45) REM-Aufnahmen der Bruchflächen, von Zugproben der Cantor-Legierung, nach einer Wärmebehandlung bei 650°C für 1 h (a) und b)). c) und d) wurden bei 700°C für 1h gegläht. In beiden Fällen erfolgt der Bruch duktil und es ist eine Zweitphase (markierte Bereiche) erkennbar.

Abb. 44 a) zeigt die gesamte Bruchfläche der hochverformten Zugprobe, **b)** hingegen eine Detailaufnahme, in der man erkennen kann, dass trotz der hohen Festigkeitswerte die Probe weiterhin duktil bricht. Die wabenförmige Struktur ist dabei charakteristisch für einen duktilen Bruch und entsteht durch Vereinigung von Poren, die durch plastische Verformung an Einschlüssen oder Ausscheidungen gebildet werden und zusammenwachsen. In **c)** ist die Bruchfläche einer Probe, die bei 450°C für 1 Stunde wärmebehandelt wurde, in **d)** ist klar erkennbar, dass es während der Wärmebehandlung zur Ausbildung von Ausscheidungen gekommen ist. Der Bruch erfolgt dabei bereits spröde und interkristallin. In **e)** ist die Bruchfläche einer bei 450°C für 15h geglähten Probe erkennbar. Das Versagen

erfolgt dabei völlig spröde und der Bruchausgang ist gut erkennbar. **f)** zeigt eine Detailaufnahme dieser Probe, auch hier ist die Ausbildung von Ausscheidungen gut erkennbar.

Eine Wärmebehandlung bei 650°C (**Abb. 45 a)** und **b))** bzw. bei 700°C (**c)** und **d))** resultiert hingegen wieder in einer deutlichen Steigerung der Duktilität des Materials, was sich in den jeweiligen Detailaufnahmen aufgrund der wabenförmigen Bruchstruktur auch widerspiegelt. In beiden Fällen lässt sich erkennen, dass es während der Wärmebehandlung dennoch zur Ausbildung einer Zweitphase gekommen ist.

3.2.7 Zusammenfassung & Diskussion

Die Auswirkung von verschiedenen Wärmebehandlungen auf eine hochverformte High-Entropy Legierung wurde untersucht. Bei der Legierung führte eine isochrone Wärmebehandlung ($t = 1\text{h}$) bei Temperaturen bis zu 450°C zu einem Anstieg in den gemessenen Härte. Diese Festigkeitssteigerung durch Glühen bei relativ niedrigen Temperaturen wird auch bei einigen anderen nanokristallinen Metallen festgestellt [21-24], die Ursache dafür wird jedoch noch kontrovers diskutiert. Eine Begründung wäre die Ausbildung von Segregationen an den Korngrenzen [23]. Um dies im Rahmen der Diplomarbeit zu untersuchen wurden Atomsondenuntersuchungen an hochverformten und wärmebehandelten CoCrFeMnNi-Proben durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass es keine Segregationen an den Korngrenzen vorhanden sind, es aber nach einer Wärmebehandlung bei 450°C für 1h zur Ausbildung einer intermetallischen Phase kommt (η'') und bei 450°C für 15h die Legierung sogar vierphasig vorliegt.

Eine weitere Begründung für den anfänglichen Härteanstieg wäre die Versetzungsverarmung [24] („Exhaustion Hardening“) innerhalb der Körner während der Wärmebehandlung. Als Versetzungsquellen verblieben damit nur noch die Korngrenzen, die während der Wärmebehandlung jedoch ebenfalls relaxieren, dadurch würde die notwendige mechanische Spannung zur Versetzungsbildung erhöht werden. Im Rahmen von XRD-Untersuchungen wurde festgestellt, dass mit der Wärmebehandlung die mittlere Peakbreite abnimmt. Da die Korngröße bei Wärmebehandlungen bei einer Temperatur von 450°C jedoch gleich bleibt, könnte die Änderung der Peakbreite auf eine Änderung in der Defektdichte zurückzuführen sein und somit für den „Exhaustion Hardening“ Mechanismus sprechen. Zusätzlich zeigten die isothermen Wärmbehandlungen den Härteanstieg schon nach sehr kurzer Zeit was wiederum eher mit einem Abbau der Versetzungsdichte zu erklären wäre als mit der schnellen Bildung einer neuen Phase. Eine genaue Quantifizierung dieses Effekts war jedoch nicht möglich und bedarf daher weiterer Untersuchungen.

Im Rahmen von Zugversuchen wurde festgestellt, dass eine Wärmebehandlung bei 450°C für 1h, wie auch schon durch die Härtemessungen vermutet, zu einem weiteren Anstieg der Festigkeit führt, der Werkstoff dabei jedoch stark versprödet. An den Bruchflächen ist gut zu erkennen, dass es dabei offensichtlich zur Ausbildung von intermetallischen Phasen

gekommen ist. Die getesteten Zugproben die bei 450°C für 15h wärmebehandelt wurden sind vorzeitig gebrochen, was die niedrigen, gemessenen Festigkeitswerte erklärt. Sowohl an den Bruchflächen, als auch durch die Härtemessungen (Palmquist) lässt sich jedoch erkennen, dass CoCrFeMnNi durch diese Behandlung noch weiter versprödet. Wärmebehandlungen bei höheren Temperaturen führen jedoch zu Kornwachstum. Dadurch nimmt die Duktilität auf Kosten der Festigkeit wiederum zu. Die Festigkeitssteigerung durch Glühen bei Temperaturen bis 450°C, insbesondere aber bei 450°C für längere Zeiten ist bei der Cantor-Legierung somit nicht oder nicht ausschließlich auf die beiden genannten Begründungen (Korngrenzensegregation, Versetzungsverarmung) zurückzuführen - Den größten Einfluss für sehr lange Glühzeiten, in Bezug auf die Änderung der mechanischen Eigenschaften, dürfte die Ausbildung intermetallischer Phasen haben.

Bei den unverformten Proben führt eine Wärmebehandlung zu keinen signifikanten Änderungen in den mechanischen Eigenschaften. Sollte es in diesen Fällen ebenfalls zur Ausbildung intermetallischer Phasen gekommen sein, so konnte diese nicht nachgewiesen werden und es hat keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Prinzipiell gilt es die stark unterschiedliche Grenzflächendichte zwischen nanokristallinem und grobkörnigem Material zu beachten. Daher ist die Diffusion entlang Korngrenzen in hochverformten Materialien gegenüber Korngrendiffusion in grobkörnigen Materialien erhöht [30,31]. Der Unterschied in den Auswirkungen einer Wärmebehandlung zwischen unverformten und hochverformten Proben sollte somit auf einen großen Unterschied in der Kinetik zurückzuführen sein.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass:

- Hochverformung der Cantor-Legierung führt zu einer Steigerung der Zugfestigkeit, von etwa 410 MPa beim unverformten Material auf 1950 MPa beim Hochverformten. Dies wird im Wesentlichen durch die Verringerung der Korngröße verursacht. Die Sättigungskorngröße liegt bei ca. 50 nm.
- Es kommt bei isochronen Wärmebehandlungen und Glühtemperaturen bis 550°C zu einer weiteren Festigkeitssteigerung, wobei für Wärmebehandlungen bei 450°C die Ausbildung intermetallischer Phasen nachgewiesen werden konnte.
- Isotherme Wärmebehandlungen bei 450°C führten selbst bei sehr kurzen Glühzeiten ($t = 5 \text{ min}$) zu signifikanten Anstiegen in der Härte und ein Härtemaximum von ~ 910

HV1 wurde bei einer Glühdauer von 100h erreicht. Die Änderung in den mechanischen Eigenschaften ist dabei zum Teil auf das Auftreten neuer Phasen (η , α_1 und eine Cr-reiche Phase) zurück zu führen, sowie bei kurzen Glühzeiten eventuell auch auf eine Abnahme der Defektdichte.

- Glühtemperaturen über 450°C führen zu Kornwachstum, wobei bei 600°C die Mikrostruktur bereits vollständig rekristallisiert ist und die Korngröße deutlich über 100 nm liegt. Entsprechend sinkt auch die Festigkeit des Materials, wobei die Duktilität wieder zunimmt.
- Obwohl bis dato die Cantor-Legierung aufgrund ihres „High-Entropy“ Charakters als thermisch äußerst stabil angesehen wurde, konnte gezeigt werden, dass eine weitere Verringerung der Korngröße im Vergleich zum bis jetzt untersuchten Korngrößenbereich, diese Aussage in Frage stellt. Da die Thermodynamik prinzipiell nicht von der Korngröße beeinflusst werden sollte, kann darauf geschlossen werden, dass bei hinreichend langen Wärmebehandlungen die gleichen Mikrostrukturänderungen auch bei mikrokristallinen Proben auftreten werden. Dies hätte speziell im Kriechverhalten extreme Auswirkungen.

4. Literaturverzeichnis

- [1] J.-W. Yeh et al. , Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes, Volume 6, Issue 5, pages 299–303, May, 2004
- [2] B. Cantor, Chang et. al ; Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys ; Materials Science and Engineering: A Volumes 375–377, July 2004, Pages 213–218
- [3] F. Otto, Y. Yang et. al ; Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys, Acta Materialia Volume 61, Issue 7, April 2013, Pages 2628–2638
- [4] A. Gali, E.P: George ; Tensile properties of high- and medium-entropy alloys Intermetallics, Volume 39, August 2013, Pages 74–78
- [5] F. Otto, E.P George et. al, The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy, Acta Materilia Volume 61, Issue 15, September 2013, Pages 5743–5755
- [6] J.-W. Yeh , Recent progress in high-entropy alloys. Ann Chim Sci Mater 2006 ; 31(6) : 633-48
- [7] Y.Zhang et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys, Progress in Materials Science Volume 61, April 2014, Pages 1–93
- [8] Y. Zhang et al. , Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys, Advanced Engineering Materials Volume 10, Issue 6, pages 534–538, June, 2008
- [9] S. Guo et al. , Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase, Progress in Natural Science: Materials International, Volume 21, Issue 6, December 2011, Pages 433–446

- [10] A. Takeuchi, A. Inoue, Calculations of Mixing Enthalpy and Mismatch Entropy for Ternary Amorphous Alloys, Materials Transactions, JIM Vol. 41 (2000) No. 11 P 1372-1378
- [11] www.webelements.com
- [12] Y. Zhang et al, Alloy Design and Properties Optimization of High-Entropy Alloys, JOM July 2012, Volume 64, Issue 7, pp 830-838
- [13] S. Ranganathan, Alloyed pleasures: Multimetallc cocktails, Current Science Volume 85, Issue 10, 25 November 2003, Pages 1404-1406
- [14] F. Wang et al. , Tensile and compressive mechanical behavior of a CoCrCuFeNiAl_{0.5} high entropy alloy, International Journal of Modern Physics B, Volume 23, Issue 06/07, 20 March 2009
- [15] S. Pippan, A. Hohenwarter, Saturation of Fragmentation During Severe Plastic Deformation, Annu. Rev. Mater. Res. 2010. 40:319-43
- [16] P. Jessner, Investigations on the microstructure of severely deformed Cu-Cr composited, Diplomarbeit, September 2006, Leoben
- [17] M.K. Miller, G.D.W Smith ; Atom Probe Microanalysis : Principles and Applications to Materials Problems, Materials Research Society, 1989
- [18] <http://www.physics.ox.ac.uk/lcfi/FastImSem/PaulBagot.pdf>
- [19] S. Scheriau, Severe Plastic Deformation of Ferritic and Austenitic Steels, Dissertation, September 2009, Leoben
- [20] Y.M. Wang, E. Ma, Three strategies to achieve uniform tensile deformation in a nanostructured metal, Acta Materialia Volume 52, Issue 6, 5 April 2004, Pages 1699–1709
- [21] T. Volpp, E. Göring, W.M Kuschke, E. Arzt, Nanostruct. Mater. , 1997; 8:855-865
- [22] X.F. Zhang, T. Fujita, D. Pan, J.S Yu, T. Sakurai, M.W. Chen ; Mater. Sci. Eng. A, 2010 ; 527:2297-2304

- [23] T.J. Rupert, C.A. Schuh, Mechanically driven grain boundary relaxation: a mechanism for cyclic hardening in nanocrystalline Ni, *Philosophical Magazine Letters* Volume 92, Issue 1, 2012
- [24] X. Huang, N. Hansen, N. Tsuji , Hardening by Annealing and Softening by Deformation in Nanostructured Metals *Science* 14 April 2006: 249-251.
- [25] R. Z. Valiev, R. Sh. Musalimov, N. K. Tsenev ; The non-equilibrium state of grain boundaries and the grain boundary precipitations in aluminium alloys; *physica status solidi (a)*; Volume 115, Issue 2, pages 451–457, 16 October 1989
- [26] www.springermaterials.com ; Landolt-Börnstein Database
- [27] R.P. Elliott ,, *Constitution of Binary Alloys, First Supplement*“, New York: McGraw-Hill Book Comp., 1965
- [28] P. Dünner, S. Müller, J. Korn; *Z. Metallkunde* ; 57(1966) 350
- [29] Y. Huang, J.D. Robson , P.B. Prangnell; *Acta Materialia* 58 (2010) 1643-1657
- [30] Kolobov et al. , Grain boundary diffusion characteristics of nanostructured nickel; *Scripta Materialia* Volume 44, Issue 6, 1 April 2001, Pages 873–878
- [31] Valiev et al. , Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation, *Progress in Materials Science* 45(2000) , 103-189