

# Veränderung der lokalen topologischen und geometrischen Eigenschaften von Titan 3D-Netzwerkstrukturen unter Kompression

*Vom Promotionsausschuss der  
Technischen Universität Hamburg*

*zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)*

*genehmigte Dissertation*

*von*

*Stefan Alexander Berger*

*aus*

Hamburg, Deutschland

2024

**Tag der mündlichen Prüfung, 15.03.2024**

**1. Gutachter: Prof. Dr. Jörg Weißmüller**

**2. Gutachter: Prof. Dr. Karl Krill III**

**Vorsitzender des Prüfungsausschusses: Prof. Dr. Christian Cyron**

TECHNISCHE UNIVERSITÄT HAMBURG

# *Abstract*

Dissertation

## **Evolution of metallic 3D-networkstructures under compressive strain**

by Stefan A. BERGER

The Gibson-Ashby relation is often used to establish a correlation between the mechanical properties of metallic foams and their porosity or density. However, this relation is applicable strictly to low-density foams. To enhance the ability of structural models to describe the experimental mechanical behavior, various modifications have been introduced in the literature, such as considering an effective density by subtracting non-load-bearing parts, accounting for variations in node distances within the network, and incorporating the number of linearly independent closed loops per volume as a measure of global network connectivity. In many cases, the mechanical behavior of porous metals cannot be predicted solely based on the parameters mentioned above. The objective of this study is to identify additional local topological features that have an impact on the mechanical properties.

Bicontinuous titanium, as a model material, and two-phase composites made of titanium and magnesium with identical structures were fabricated using liquid metal dealloying. Compression tests were conducted in an x-ray nanotomograph to investigate the deformation. The reconstructed structures were simplified through skeletonization and the resulting skeleton was represented as a weighted graph. This enabled the calculation of a ring basis for the network, to do statistical analysis of the closed loops as the structure building elements. This new method allows the description of topological changes of the structure and geometrical changes of the structure building elements. A key finding was that the deformation in both cases primarily occurred through the deformation of larger structural units, while smaller rings changed position, but not their shape within the network. The formation of contacts between ligaments in the porous samples and the additional lateral expansion of the rings in the two-phase composites were observed. This study introduces a novel perspective on deformation of porous metals through a model based on the size distribution of structural building units.

TECHNISCHE UNIVERSITÄT HAMBURG

# *Zusammenfassung*

Dissertation

## **Veränderung der lokalen topologischen und geometrischen Eigenschaften von Titan 3D-Netzwerkstrukturen unter Kompression**

von Stefan A. BERGER

Um die mechanischen Eigenschaften metallischer Schäume in Bezug auf Porosität oder Dichte zu bestimmen, werden häufig die Gibson-Ashby-Beziehungen herangezogen. Da diese Beziehungen jedoch nur für Schäume mit geringer Dichte gelten, wurden in der Literatur Modifikationen vorgenommen, um die Fähigkeit der Modelle zur Beschreibung des experimentellen mechanischen Verhaltens zu verbessern. Hierzu zählen die Einführung einer effektiven Dichte, die nichtlasttragende Anteile abzieht, Änderungen der Knotenabstände im Netzwerk sowie die Berücksichtigung der Konnektivität des Netzwerks über die Anzahl der linear unabhängigen geschlossenen Kreise pro Volumeneinheit. Trotz dieser Modifikationen ist es in vielen Fällen immer noch nicht möglich, das mechanische Verhalten von porösen Metallen allein anhand bekannter Parameter zu beschreiben und vorherzusagen. Ziel dieser Arbeit ist es daher, weitere topologische Merkmale zu identifizieren, die einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von Netzwerkstrukturen haben. Poröses Titan, als Modellmaterial, sowie identisch strukturierte Titan-Magnesium-Komposite wurden mittels Flüssigmetallentlegierung hergestellt. Die Verformung wurde durch Druckversuche in einem Nanotomographen untersucht. Die rekonstruierten Proben wurden als Skelett vereinfacht und als gewichteter Graph dargestellt. Dies ermöglichte die Berechnung einer gewichteten Ringbasis für die Netzwerkstruktur, zur statistischen Analyse der geschlossenen Kreise als strukturbildende Elemente. Dieser neue Ansatz ermöglicht es Änderungen der Topologie der Struktur und der Geometrie der strukturbildenden Einheiten zu analysieren. Eine wichtige Erkenntnis ist, dass die Verformung in beiden Fällen hauptsächlich durch Verformung der größeren strukturellen Einheiten erfolgt, während kleinere Ringe zwar ihre Position im Netzwerk ändern, aber nicht ihre Form. Es konnte auch beobachtet werden, dass in porösen Strukturen Kontakte zwischen den Ligamenten entstehen und dass in dem Komposit eine transversale Ausdehnung der Ringe auftritt. Diese Untersuchung präsentiert eine neue Perspektive auf die Verformung poröser Metalle, die auf der Größenverteilung der strukturbildenden Einheiten basiert.

## *Danksagung*

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Doktorarbeit unterstützt und motiviert haben.

Als erstes möchte ich Jörg Weißmüller danken, dafür, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat in seinem Institut zu promovieren und vor allem für die vielen hilfreichen und prüfenden Einschätzungen und die Expertise, die er mir über die Jahre gegeben hat.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen meinen Kollegen für die wunderbare Zeit und die viele Unterstützung und Motivation bedanken, die ich in diesem Team erfahren habe. Auch möchte ich Sieglinde Göbelshagen für das Korrekturlesen ein herzliches Danke aussprechen. Ein ganz besonderer Dank geht an Jürgen Markmann und Markus Ziehmer. An Jürgen Markmann für seine Unterstützung beim Thema und die Richtung dieser Arbeit zu finden, herauszuarbeiten und die viele Unterstützung im Alltag im Labor sowie mit der Verwaltung. Markus Ziehmer gebührt der besondere Dank für das Bereitstellen seiner Arbeit zu den Ringen in nanoporösem Gold und der technischen Unterstützung mit FIB und Mathematica. Die anregenden Diskussionen zwischen Jürgen Markmann, Markus Ziehmer und mir haben erheblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Als letztes möchte ich mich bei meiner Familie, insbesondere meiner Frau, für die Geduld und Fürsorge bedanken, die mir während der Arbeit an dieser Dissertation entgegengebracht wurde.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abstract</b>	<b>i</b>
<b>Zusammenfassung</b>	<b>ii</b>
<b>Danksagung</b>	<b>iii</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>vii</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>ix</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>x</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>xi</b>
<b>1 Einführung</b>	<b>1</b>
1.1 Ungeordnete metallische Netzwerke . . . . .	2
1.1.1 Mechanische Eigenschaften von porösen Metallen . . . . .	4
1.1.2 Metallische Komposite mit ungeordneten Netzwerken . . . . .	6
1.2 Ziele dieser Arbeit und experimentelle Ansätze . . . . .	7
<b>2 Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1 Metallische Netzwerkstrukturen und ihre mechanischen Eigenschaften	9
2.1.1 Gibson-Ashby-Gesetzmäßigkeiten für zellulare Werkstoffe . . . . .	9
2.1.2 Plastizität und Verfestigung in porösen Metallen . . . . .	11
2.2 Topologie metallischer Netzwerkstrukturen . . . . .	14
2.3 Mechanische Eigenschaften von Zwei-Phasen-Kompositen . . . . .	16
2.4 Flüssigmetallentlegieren . . . . .	18
2.4.1 Prinzipien des LMD . . . . .	18

2.4.2	Aktueller Entwicklungsstand des LMD . . . . .	19
	Bildung der Mikrostruktur während des LMD . . . . .	21
	Mechanische Eigenschaften von porösem Titan hergestellt mit LMD . . . . .	22
	Komposite hergestellt mit LMD und ihre mechanischen Eigen- schaften . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Methoden und Materialien</b>	<b>26</b>
3.1	Tomographie . . . . .	27
3.1.1	Druckversuch im Tomographen . . . . .	28
3.1.2	Rahmenbedingungen für die Druckprobe . . . . .	31
3.2	Probenherstellung . . . . .	32
3.2.1	Materialien . . . . .	32
3.2.2	Schmelzen und Gießen der Ausgangslegierung . . . . .	32
3.2.3	Flüssigmetallentlegieren mit Magnesium . . . . .	33
3.2.4	Probenzuschnitt . . . . .	34
3.3	Dichtemessung . . . . .	35
3.4	Datenanalyse: Von der Rekonstruktion zu den Ergebnissen . . . . .	36
3.4.1	Rekonstruktion, Segmentation und Skelett-Erstellung . . . . .	36
3.4.2	Ringanalyse . . . . .	37
3.5	Röntgenbeugungsmessung . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>42</b>
4.1	Poröses Titan . . . . .	42
4.1.1	Spannungs-Dehnungs-Antwort der porösen Probe . . . . .	42
4.1.2	REM, Rekonstruktionen und Ringgraphen . . . . .	43
4.1.3	Konnektivität und Titanvolumenanteil . . . . .	47
4.1.4	Trägheitsmomente und Orientierungen . . . . .	49
4.2	Komposite . . . . .	52
4.2.1	Spannungs-Dehnungs-Antwort des Komposits . . . . .	52
4.2.2	Rekonstruktionen und Ringgraphen . . . . .	52

4.2.3	Konnektivität und Titanvolumenanteil . . . . .	58
4.2.4	Trägheitsmomente und Orientierungen . . . . .	62
4.2.5	REM- und EDS-Analyse nach der Verformung . . . . .	63
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>66</b>
5.1	Geometrie und Topologie von Netzwerkstrukturen . . . . .	66
5.2	Die poröse Titanprobe . . . . .	70
5.2.1	Mechanische Eigenschaften des porösen Netzwerks . . . . .	70
5.2.2	Verfestigung von Netzwerkstrukturen aus der Ringperspektive	75
5.2.3	Verfestigungs-Modelle im Vergleich zum Ring-Streckgrenzen- Modell . . . . .	79
5.3	Die Titan-Magnesium Kompositprobe . . . . .	84
5.3.1	Mechanische Eigenschaften des Komposits . . . . .	84
5.3.2	Einfluss einer dritten Phase im Komposit . . . . .	89
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>91</b>
6.1	Zusammenfassung . . . . .	91
6.2	Ausblick . . . . .	92
<b>A</b>	<b>Mathematica Datenverarbeitung</b>	<b>106</b>
<b>B</b>	<b>Python Ringbasisberechnung</b>	<b>108</b>
<b>C</b>	<b>Mathematica Auswertung der Ringbasis in Koordinatenform</b>	<b>109</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Skizze einer Brücke aus Streben . . . . .	1
1.2	3D-Bild einer Titan-Netzwerkstruktur . . . . .	3
2.1	Gibson-Ashby-Zelle . . . . .	10
2.2	Veranschaulichung der Euler-Charakteristik . . . . .	15
2.3	Mechanische Eigenschaften von porösem Titan . . . . .	23
3.1	Schematik der Röntgenoptik . . . . .	29
3.2	Mircostage . . . . .	29
3.3	Ionenstrahlschneiden . . . . .	34
3.4	Beispiel eines Netzwerkgraphen . . . . .	38
3.5	Ring in der Rekonstruktion . . . . .	39
4.1	Die wahre Spannungs-Dehnungs-Kurve des Druckversuchs an porösem Titanium . . . . .	43
4.2	REM Aufnahmen der porösen Ti-Probe und dessen Ligamentgrößenverteilung. . . . .	45
4.3	Bilder der rekonstruierten porösen Titan Probe . . . . .	46
4.4	Die Mittelebenen der Rekonstruktion vor der Segmentation der porösen Probe . . . . .	47
4.5	Ringgrößenverteilung und mittlere Ringgrößen der porösen Probe über die gesamte Verformung . . . . .	48
4.6	Titanvolumenanteil und Konnektivitätsdichte der porösen Probe . . . . .	50
4.7	Trägheitsmomente von Ringen verschiedener Größen in der porösen Probe und deren Orientierungsverteilungen . . . . .	53
4.8	Die wahre Spannungs-Dehnungs-Kurve des Druckversuchs am TiMg Komposit . . . . .	54

4.9	Röntgentransmissionsbilder der Kompositprobe beim Versagen . . . . .	55
4.10	REM Aufnahmen der Ti-Mg-Probe und deren Ti-Ligamentgrößenverteilung	56
4.11	Rekonstruktionen und Ringgraphen des Komposits . . . . .	57
4.12	Mittelebenen der Rekonstruktion x-z, y-z und x-y vor Segmentation des Komposits . . . . .	59
4.13	Ringgrößenverteilung und mittlere Ringgrößen des Komposits über die gesamte Verformung . . . . .	60
4.14	Titanvolumenanteil und Konnektivitätsdichte des Komposits . . . . .	61
4.15	Trägheitsmomente von Ringen verschiedener Größen im Komposit und deren Orientierungsverteilungen . . . . .	64
4.16	REM-Bilder nach dem Versagen des Komposits . . . . .	65
5.1	skalierter E-Modul von nano-/mikro- porösen Metallen über dem Vo- lumenanteil der Festphase . . . . .	73
5.2	Spannungs-Dehnungs-Diagramm für poröses Titan mit Modellen für die Verfestigung . . . . .	74
5.3	Spannungsverläufe und Modellzellen . . . . .	79

# Tabellenverzeichnis

2.1	Mischungsenthalpien . . . . .	19
2.2	Mechanische Eigenschaften von porösen Ti-Legierungen . . . . .	24
2.3	Mechanische Eigenschaften von Zwei-Phasen-Kompositen . . . . .	25
3.1	Herstellungsschritte . . . . .	26
3.2	Materialien und Hersteller . . . . .	32

# Abkürzungsverzeichnis

<b>NPM</b>	<b>Nanoporöses Metal</b>
<b>NPG</b>	<b>Nanoporöses Gold</b>
<b>REM</b>	<b>Raster Elektronen Mikroskopie</b>
<b>FIB</b>	<b>Ionenfeinstrahlanlage von Englisch: Focused Ion Beam</b>
<b>LMD</b>	<b>Flüssigmetallentlegieren von Englisch: Liquid Metal Dealloying</b>
<b>G-A</b>	<b>Gibson und Ashby</b>
<b>FEM</b>	<b>Finite Elemente Methode</b>
<b>MD</b>	<b>Molekulardynamik-Simulation</b>
<b>IPC</b>	<b>Interpenetrating Phase Composite</b>
<b>DL</b>	<b>Dangling Ligament</b>

# Symbolverzeichnis

Symbol	Name	Einheit
$A$	Fläche, die vom euklidischen Ring eingeschlossen wird	$\text{m}^2$
$E$	E-Modul	GPa
$E$	Anzahl der Kanten	
$\varphi$	relative Dichte	
$F$	Kraft	N
$L$	Modellzellengröße	m
$L$	Ligamentgröße	m
$I$	Trägheitsmoment	$\text{m}^4$
$\sigma$	Spannung	MPa
$t$	Strebenstärke	m
$\delta$	Verschiebung	m
$K$	Skalierungsparameter	
$D$	Korngröße	m
$n$	Verfestigungsexponent	
$G$	Schubmodul	GPa
$\nu$	Querkontraktionszahl	
$H^e$	Mischungsenthalpie	J/mol
$h_0$	Ausgangshöhe der Probe	m
$d_0$	Ausgangsdurchmesser der Probe	m
$\rho$	Dichte	$\text{kg}/\text{m}^3$
$V$	Anzahl der Knotenpunkte	
$V$	Volumen	$\text{m}^3$
$\kappa$	Anzahl der zusammenhängender Komponenten	
$\mu$	Zyklomatische Zahl	
$R_p$	Streckgrenze	MPa
$r$	Ringradius	m
$N$	Ringanzahl	
$\delta T$	Temperaturdifferenz	$^{\circ}\text{K}$
$\delta V$	Volumendifferenz	$\text{m}^3$
$\alpha$	Wärmeausdehnungskoeffizient	$\text{K}^{-1}$
$\alpha$	volumenspezifische Grenzfläche	$\text{m}^{-1}$
$k$	Grenzflächennachgiebigkeit	nm/GPa

## Kapitel 1

# Einführung

Netzwerkstrukturen haben je nach Anwendungsfeld unterschiedliche Bedeutungen. In den Materialwissenschaften bezieht sich der Begriff auf Maschen, Gitter und Schäume, die aus Streben bestehen und an Knotenpunkten miteinander verbunden sind. Zur Veranschaulichung hilft ein Blick auf ein Beispiel aus den Ingenieurwissenschaften, siehe hierzu die Skizze einer Brücke in Abbildung 1.1. Die Brücke besteht aus Streben, die an Knotenpunkten, dargestellt als Kreise, verbunden sind. Materialien, die in dieser Struktur aufgebaut sind, sind in der Regel nicht massiv. Ihre Festigkeit jedoch kann in Relation zu ihrer Masse durch geeignete Wahl der Struktur optimiert werden. Das Verknüpfen von Streben und Balken wird in vielen Bereichen seit Menschengedenken genutzt, um solche Strukturen zu schaffen, z.B. beim Weben und beim Fachwerkbau. Auch in biologischen Systemen tritt Netzwerkbildung auf, zum Beispiel in Knochen und bei Spinnennetzen.

Die Integration von Netzwerkstrukturen in andere Materialien, sogenannte Matrizen, kann zu einer verbesserten Materialeistung führen. Solche Materialkombinationen werden als Komposite bezeichnet und hauptsächlich wegen ihrer guten mechanischen Eigenschaften eingesetzt. Beispiele für Komposite sind faserverstärkte Kunststoffe und Stahlbeton, bei dem dünne Stahlstangen ein Netzwerk bilden, das mit flüssigem Beton ausgefüllt wird.

Die von Menschen geschaffenen Netzwerkstrukturen sind geordnet und können daher gut mathematisch beschrieben werden. Zufällig strukturierte Netzwerke, wie in der Natur, sind im Gegensatz dazu anspruchsvoller zu beschreiben und zu analysieren. Da die Eigenschaften von diesen Materialien jedoch zunehmend an Interesse

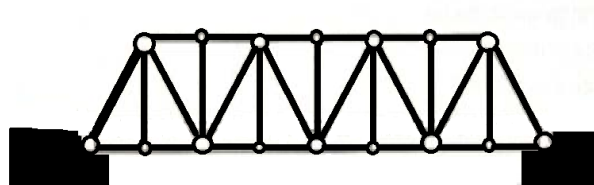


ABBILDUNG 1.1: Skizze einer Brücke aus Streben. Kreise als Verbindungspunkte der Streben.

gewinnen, ist es wichtig, deren mechanischen Eigenschaften gut zu verstehen, um eine sichere Anwendung zu gewährleisten.

Im folgenden wird erläutert, warum zufällige Metallstrukturen von Interesse sind, was über ihre Mechanik bisher bekannt ist, warum die Mechanik eine wichtige Rolle spielt und welche offenen Fragen in diesem Bereich noch geklärt werden müssen.

## 1.1 Ungeordnete metallische Netzwerke

Metalle weisen eine Vielzahl besonderer Eigenschaften auf, die sie für technische Anwendungen attraktiv machen, z.B. hohe elektrische Leitfähigkeit, hohe Duktilität und Festigkeit unter Zugbelastung. Metallische poröse Netzwerkstrukturen bieten die Möglichkeit, diese Eigenschaften mit einer geringen Dichte zu vereinen. Poröse Metalle sind zum Beispiel mechanisch als Crashabsorber, Schwingungs- oder Schalldämpfer einsetzbar. Makroskopisch poröse Metalle werden oft als Metallschäume bezeichnet. Typischerweise haben Metallschäume Porengrößen im Millimeterbereich, können aber auch kleiner sein. Sie werden über Pulververfahren hergestellt, bei dem Metallhydride zum Metallpulver zugegeben werden, welche dann beim Sintern ausgasen. Ein poröses Metall kann auch durch Einblasen von Gas in eine Metallschmelze hergestellt werden. Diese Verfahren können zu Makroporen mit offener oder geschlossener Porosität führen. Mit anderen Verfahren können auch kleinere Poren in Metallen erzeugt werden. Bei porösen Strukturen im unteren Nanometerbereich treten Größeneffekte auf die genutzt werden können, um die Festigkeit der Metalle zu erhöhen und die Eigenschaften des Materials durch Änderungen des Oberflächenzustands zu modifizieren [1–3]. Die Herstellung von porösen Metallen mit sehr kleinen Strukturen erfordert jedoch andere Verfahren als die bisher erwähnten.

Das am weitesten verbreitete Verfahren zur Herstellung von nanoporösen Metallen ist das Entlegieren, bei der unedlere Legierungsbestandteile aus Mischkristallen oder intermetallischen Verbindungen chemisch oder elektrochemisch entfernt werden. Selektive Korrosion ist im Wesentlichen ein zweistufiger Prozess. Während des primären Entlegierens bildet sich eine bikontinuierliche Netzwerkstruktur und das nachfolgende sekundäre Entlegieren vergrößert das Netzwerk. Bei elektrochemischem Entlegieren nimmt die resultierende Strukturgröße (mittlere Ligamentgröße) nach dem primären Entlegieren mit zunehmendem Potenzial ab. Bei längerem Entlegieren erhöht sich die mittlere Ligamentgröße, da mehr Zeit in der sekundären Phase verbracht wird [4]. Durch die Wahl der Legierungselemente und der elektrochemischen Potentiale können die Strukturgrößen in einem Bereich von 5-50 nm eingestellt werden [5, 6]. Die Beschränkung durch das Herstellungsverfahren auf edlere Elemente limitiert jedoch die Anwendungsmöglichkeiten dieser Materialien.

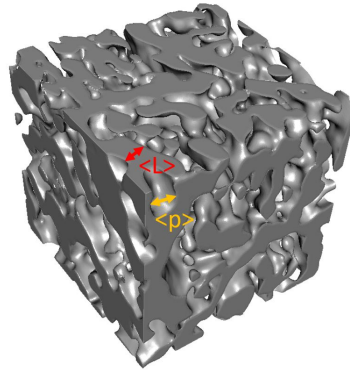


ABBILDUNG 1.2: 3D-Bild von porösem Titan. Die Markierungen in Rot L und Orange p deuten Ligamentgröße und Porengröße der Struktur an.

Die hohen Kosten von edlen Metallen stellen einen prohibitiven Faktor für die meisten technischen Anwendungen dieser Materialien dar. Abbildung 1.2 zeigt ein 3D-Bild einer mikroporösen zufälligen Netzwerkstruktur, wie sie für entlegierte Metalle beobachtet werden kann.

Um diese Einschränkungen zu reduzieren, wurden in den letzten Jahren weitere Methoden entwickelt, um nano- und mikroporöse Metalle herzustellen, wie z.B. Flüssigmetallentlegieren (Liquid Metal Dealloying LMD [7]) und peritektisches Entlegieren (peritectic dealloying) [8]. Diese Verfahren basieren auf einem Ansatz des Entlegierens, bei dem ein Mischkristall oder intermetallische Phase durch einen Prozess in einzelne Komponenten zerlegt wird. Die verbleibenden Elemente arrangieren sich dabei zu einer bikontinuierlichen Struktur, während die entfernten Elemente, je nach Methode, die Phase wechseln, in Lösung gehen oder über Diffusionsprozesse abtransportiert werden. Dabei muss beachtet werden, dass nur in einem bestimmten Kompositionsbereich, welcher bei den Methoden und Materialien unterschiedlich ausfallen kann, eine bikontinuierliche Struktur entsteht.

Die entstehenden porösen Netzwerkstrukturen weisen eine zufällige Geometrie auf, die mathematisch anspruchsvoll zu beschreiben ist. Die Verteilungen der geometrischen und topologischen Größen wie Ligamentgröße (Strukturgröße oder Strebanddurchmesser), siehe auch Abbildung 1.2, relative Dichte, Porengröße, Tortuosität und Konnektivität können jedoch als mögliche Kandidaten für eine detaillierte Beschreibung untersucht werden, um deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von nanoporösen Metallen zu bestimmen. Die Konnektivität beschreibt den Grad der Vernetzung einer Struktur. Eine ausführliche Erläuterung ist in Kapitel 2 zu finden. Die Ligamentgröße und relative Dichte sind die am häufigsten untersuchten Parameter für nanoporöse Metalle. Ein Verständnis der mechanischen Eigenschaften von nanoporösen Metallen ist wichtig, um deren Anwendungsmöglichkeiten in verschiedenen technischen Anwendungen zu ermöglichen.

### 1.1.1 Mechanische Eigenschaften von porösen Metallen

Als begonnen wurde die mechanischen Eigenschaften von nanoporösen Metallen (NPM) zu untersuchen, lag es nahe zu schauen, was über makroskopisch poröse Metalle bekannt ist. Für die bereits erwähnten Metallschäume mit geringen spezifischen Dichten ist bekannt, dass es einen Zusammenhang zwischen der relativen Dichte und dem effektiven E-Modul und der Streckgrenze der Metallschäume gibt. Diese Zusammenhänge werden nach den Personen, die den Zusammenhang zuerst beschrieben haben, Gibson-Ashby-Beziehungen (G-A-) genannt. Das Modell nimmt an, dass die Mechanik des Materials über die Nachgiebigkeit einer kubischen Einheitszelle, mit definierter Strebenanordnung, bestimmt werden kann; andere Einheitszellen wären auch denkbar, siehe auch [9]. Die G-A-Einheitszelle hat an ihren Knoten die geringstmögliche Koordinationszahl drei (von drei eingehenden Verbindungen) und bildet, wie sich herausstellt, die Einheitszelle mit der höchsten Nachgiebigkeit im Vergleich zu Zellen mit höheren Koordinationszahlen. Eine ausführliche Erläuterung der Gibson-Ashby-Beziehungen kann im Kapitel 2 gefunden werden. Die G-A-Beziehungen wurden im Zusammenhang mit NPM genutzt, um die Streckgrenzen der nanometergroßen Ligamente abzuschätzen. Dies ist von Interesse, da bei Untersuchungen des mechanischen Verhaltens von NPM festgestellt wurde, dass es einen intrinsischen Größeneffekt gibt, der als "kleiner ist fester" zusammengefasst werden kann. Dieser Effekt ist bei nanometergroßen Probendimensionen bereits bekannt [10]. Dabei wird beobachtet, dass makroskopische Proben nanoporöser Metalle (NPM) fester werden, wenn ihre Ligamentgröße abnimmt. Durch das Isolieren der Eigenschaften der Ligamente konnte gezeigt werden, dass beim Reduzieren der Ligamente die Festigkeit gegen die theoretische Festigkeit strebt [5].

Während Untersuchungen der Elastizität von nanoporösem Gold (NPG) wurde festgestellt, dass die Proben ungewöhnlich nachgiebig im Druckversuch sind. Dies wurde daran festgemacht, dass die Elastizität von NPM nicht den G-A-Beziehungen folgt. Diese Abweichungen wurden in der Literatur viel diskutiert [6, 11–13] und es wurden skalare Parameter vorgeschlagen, die die G-A-Gleichungen so korrigieren, dass die Abhängigkeit von Streckgrenze und effektivem Modul von der relativen Dichte richtig abgebildet wird. Hierbei sind vor allem die effektive relative Dichte [11] und die Korrektur der Konnektivität [14] hervorzuheben.

Bei genauer Betrachtung der Korrekturen der G-A-Beziehungen fällt auf, dass sie beide dasselbe Phänomen, den Verlust an Verbindungen im Vergleich zum Modell, als Erklärung heranziehen und die Gleichungen mit einem Parameter korrigieren. Dies sind aber nicht die einzigen Ideen, die vorgebracht wurden, um einen Abfall des Moduls und der Streckgrenze zu erklären. Huber et al. [12] zeigte mithilfe der Finite Elemente Methode (FEM), dass für Balkenmodelle mit einer Diamantstruktur, eine Struktur gebaut aus symmetrischen Einheitszellen mit der Koordinationszahl 4,

die Festigkeit und Elastizität von porösen Metallen imitiert werden kann, wenn variierende Abstände zwischen den Knotenpunkten eingeführt werden. Die Einführung von Zufälligkeit in die Knotenabstände kann als Variierung der Modellzellengröße verstanden werden. Dies zeigt, dass auch ohne eine Reduzierung der Verbindungen (Konnektivität) eines solchen Netzwerkmaterials, nur mit geometrischer Variation des Netzwerkes, die mechanischen Eigenschaften entscheidend beeinflusst werden können. Selbstverständlich schließen sich die beiden Mechanismen nicht gegenseitig aus. Aus diesem Grunde ist davon auszugehen, dass eine Kombination beider Faktoren die mechanischen Eigenschaften von nano- und mikroporösen Metallen beschreibt.

Die Untersuchung der Konnektivität ist durch die Beschreibungen der mechanischen Eigenschaften basierend auf dem Verlust an Verbindungen auf den Weg gebracht worden. Doch aktuell sind experimentelle Daten selten. Aufgrund der dreidimensionalen Natur topologischer Probleme ist es experimentell sehr aufwändig, Konnektivitätsdaten zu erzeugen und zu untersuchen. In ihrer Studie verwendeten Hu et al. [15] die Focused Ion Beam (FIB) Tomographie, um nanoporöses Gold-Silber (aus  $\text{Au}_{25}\text{Ag}_{75}$  at.%) zu untersuchen. Dabei analysierten sie die skalierten Konnektivitätsdichten anhand der Skelettstruktur in 3D-Rekonstruktionen in verschiedenen Vergrößerungsstadien. Dazu wurden NPG- Proben bei  $300^\circ\text{C}$  angelassen, um mittlere Strukturgrößen von 25 bis 400 nm zu erhalten. Für sämtliche Ligamentgrößen wird berichtet, dass die skalierte Konnektivitätsdichte nahezu konstant ist, was auf einen beinahe selbstähnlichen Vergrößerungsprozess hindeutet. Unter der Annahme einer unveränderten relativen Dichte sollte somit das mechanische Verhalten von nanoporösem Gold (NPG) unverändert bleiben, sofern Größeneffekte keine Rolle spielen. Trotz dessen werden für vergrößertes NPG starke Verschlechterungen der mechanischen Eigenschaften beobachtet. Dies kann teilweise mit der Reduzierung des Größeneffekts erklärt werden, aber auch auf einen Verlust an Konnektivität hindeuten. Ein Verlust an Konnektivität würde bedeuten, dass die Vergrößerung nicht selbstähnlich verläuft. Li et al. [16] beobachten in Molekulardynamischen Simulationen (MD) ein nicht selbstähnliches Vergrößern von NPG bei relativen Dichten von weniger als 30%, in diesem Fall durch ein Abfallen der Konnektivität bei Anwachsen der Ligamentgrößen. Die Konnektivitätsentwicklung und deren Einfluss auf die Eigenschaften von porösen Metallen ist eine noch nicht endgültig geklärte Fragestellung. Des Weiteren bieten diese Studien keinen Vergleich zwischen der skalierten Konnektivitätsdichte des Materials zum mechanischen Modell (G-A). Eine systematische FEM- Studie zur Änderung der mechanischen Eigenschaften durch Änderung der Konnektivitätsdichte durch zufälliges Trennen von Verbindungen in Einheitszellen-Modellen wurde von Huber [9] durchgeführt. Huber schlussfolgert aus seinen Erkenntnissen, dass der Festigkeitsverlust, der durch Konnektivitätsverlust entsteht, proportional zur Abnahme des effektiven E-Moduls ist.

An dem Datensatz von Hu et al. [15] untersuchte Ziehmer [17] die Evolution der

Konnektivität aus der Ringperspektive, indem das Skelett der Rekonstruktion in einen Graphen überführt und damit eine die Struktur beschreibende Ringbasis berechnet wurde (s.a. Kapitel 3). Diese beschreibt die Konnektivität der Struktur und erlaubt statistische Auswertungen sowie Beschreibung von Veränderungen durch die thermische Behandlung. Diese Studie bietet aber keinerlei Erkenntnisse in Bezug auf das mechanische Verhalten. Schon Wu et al. [18] nutzen das Konzept Ring als Idee für die lasttragenden Einheiten. Aus dieser Perspektive liegt es nahe, Ringe analog zu den von Huber [9] diskutierten Einheitszellen zu verwenden, da ein Ring die Konnektivität eins hat. Von der Konnektivität her gedacht, kann ein Ring als die einfachst mögliche Einheitszelle angesehen werden. Die Ringperspektive bietet somit einen vielversprechenden Ansatz, die Änderungen der Konnektivität und auch die Verteilung der Einheitszellen in Netzwerkstrukturen experimentell zu untersuchen, um so der Frage näher zu kommen, ob die Reduzierung der Konnektivität oder die zufällige Anordnung der lasttragenden Elemente den entscheidenden Beitrag zum mechanischen Verhalten leistet. Spezieller kann versucht werden, die beobachteten Besonderheiten kleinporöser Metalle, hergestellt durch Entlegierungsprozesse, wie hohe Nachgiebigkeit und außergewöhnlich hohe Verfestigungsraten, geometrisch zu erklären oder ob andere Mechanismen zur Erklärung herangezogen werden müssen.

### 1.1.2 Metallische Komposite mit ungeordneten Netzwerken

Poröse Netzwerkstrukturen zeigen eine besondere Schwäche in ihrem mechanischen Verhalten, die im vorausgegangenen Abschnitt nicht diskutiert wurde, nämlich das asymmetrische Verhalten unter Zug- und Druckbelastung. In Druckversuchen zeigen nanoporöse Metalle wie NPG eine duktile mechanische Antwort mit erheblicher Verfestigung, während im Zugversuch solche Materialien spröde versagen. Dies wird damit begründet, dass beim Druckversuch eine Verdichtung des Materials auftritt, wohingegen unter Zuglast das plastische Fließen die Dichte reduziert, was zu Entfestigung und somit zu sprödem Verhalten führt [19]. Wie zuvor erwähnt, lassen sich herausragende Werkstoffe erzeugen, indem mehrere Materialien zu Kompositen kombiniert werden. Dies machten sich Wang et al. zunutze, um das spröde Verhalten von NPG unter Zug zu unterbinden. Sie zeigten, dass durch die Infiltration von Polymeren in das Metallnetzwerk die Duktilität unter Zugbelastung drastisch verbessert wird. Des Weiteren hat die Kombination aus Polymer-Matrix und Metall-Netzwerk eine signifikant gesteigerte Festigkeit, sowohl unter Zug als auch Druck, im Vergleich zu den einzelnen Phasen [10, 20].

Durch das Aufkommen von LMD etablierte sich eine Methode, die im ersten Schritt Metall-Metall-Komposite erzeugt, die Ähnlichkeiten mit dem polymergefüllten NPG aufweisen. Die durch LMD hergestellten Zwei- oder Mehr-Phasen-Komposite

enthalten eine Netzwerkstruktur aus einem Metall und eine Matrixphase aus einem anderen. Durch die Metallmatrix (hergestellt durch LMD) wird, wie im Fall von Polymer in NPG, eine Querkontraktion dem Netzwerk aufgezwungen, was die mechanischen Eigenschaften stark verändert. Bei Untersuchungen solcher Metall-Metall-Komposite wurden wie bei NPM Größeneffekte beobachtet. McCue et al. zeigten diese an Ta-Cu-Kompositen [21]. Des Weiteren zeigen diese Zwei-Phasen-Komposite eine hohe Festigkeit und ungewöhnliche Nachgiebigkeit. Die Kombination von niedrigem E-Modul und hoher Streckgrenze ist eine ungewöhnliche Materialkombination. Die Kombination an Eigenschaften weckte Interesse, diese Materialien in Prothesen als Knochenersatz [22] oder als Oberflächenbehandlung [23, 24] zu verwenden. Eine ausführliche Behandlung der mechanischen Eigenschaften von Zwei-Phasen-Kompositen ist in Kapitel 2 dargelegt. Es soll in dieser Arbeit untersucht werden, ob und wie die mechanische Antwort sich durch die Zuführung einer Matrixphase ändert und ob die ungewöhnlichen Eigenschaften in Beziehung zu denen des Netzwerkes stehen.

## 1.2 Ziele dieser Arbeit und experimentelle Ansätze

Wie oben dargelegt, gibt es einige offene Fragen bezüglich der mechanischen Antwort von porösen Metallnetzwerken und Kompositen mit integriertem Netzwerk. Um diesen Fragen nachzugehen, wird eine neuartige Auswertung von Tomographiedaten erprobt, die es ermöglicht, Last tragende Zellen experimentell zu erfassen und die Änderungen der Parameter sowie deren Verteilungen zu untersuchen. Als Modellzelle wird der lasttragende Ring verwendet. Hierbei gibt die Anzahl an Ringen ein Maß für die Konnektivität, da ein Ring eine Konnektivität von eins hat (mehr dazu in Kapitel 2). Über die Verteilung der Ringe soll dann die Unordnung im Netzwerk beschrieben und überprüft werden und ob diese einen Einfluss auf das Verhalten hat. Mithilfe der experimentell ermittelten Ringe der Strukturen lassen sich Parameter wie Konnektivität (Anzahl der Ringe), Zellgrößenverteilung (Umfang der Ringe) und das Trägheitsmoment der Ringe als Maß für Ausdehnung in bestimmten Richtungen sowie Orientierungen der Ringe untersuchen. Um eine ausführliche Beschreibung der topologischen Informationen zu erhalten, werden Tomogramme über verschiedene Verformungsschritte von ausgefüllten und porösen Netzwerkstrukturen aus Titan aufgenommen. Die Wahl, Ti als Modellmaterial zu untersuchen, fiel auch aus praktischen Gründen, denn es bestand bereits Erfahrung bei der Herstellung von Ti Netzwerkstrukturen in poröser und Kompositform mittels LMD. Des Weiteren bot sich Ti an, da das Entlegieren von Ti-Cu zu Strukturgrößen von porösem Ti in einem Bereich führt, der es erlaubt Größeneffekte zu vernachlässigen und eine gute Abbildung der Struktur im Nanotomographen zu erhalten.

---

Während der Versuche wird die gesamte Struktur unter mechanischer Belastung abgebildet, was Randprobleme durch zu klein gewählte repräsentative Volumen verhindert. Von dieser Herangehensweise wird sich erhofft, die Veränderung metallischer 3D-Netzwerkstrukturen unter Kompression abbilden zu können und daraus Erkenntnisse zu gewinnen, welchen Beitrag die globale und lokale Topologie zur Festigkeit poröser und gefüllter Metallnetzwerke macht.

## Kapitel 2

# Grundlagen

## 2.1 Metallische Netzwerkstrukturen und ihre mechanischen Eigenschaften

### 2.1.1 Gibson-Ashby-Gesetzmäßigkeiten für zellulare Werkstoffe

Gibson und Ashbys Buch über zelluläre Feststoffe [25], in dem sie ihre und die Arbeit vieler anderer zusammenfassen, gilt als Basiswerk für offen- und geschlossporige Materialien. Dort werden auch deren mechanischen Eigenschaften anhand von experimentellen Ergebnissen und Modellen diskutiert. Das Modell, in der Regel als Gibson-Ashby-Modell (G-A-Modell) bekannt, wird von Ashby [26] ausführlich in einem Artikel über die Eigenschaften von Schäumen und Gittern erläutert. Zur Beschreibung der mechanischen Eigenschaften müssen drei Einflussfaktoren einbezogen werden: Das Material, aus dem die Struktur besteht, die relative Dichte des porösen Materials und die Topologie oder Form der Zellen. Für Metallschäume müssen also die wichtigsten mechanischen Materialeigenschaften E-Modul  $E$  und Streckgrenze  $\sigma$  von den gleichen Eigenschaften des massiven Metalls abhängen, z.B.  $E_p \propto E_s$ . Hierbei werden die Indizes s und p genutzt um zwischen der Eigenschaft des Festkörpers (s für solid) und den effektiven makroskopischen Eigenschaften des porösen Materials (p) zu unterscheiden. Die relative Dichte lässt sich aus dem Quotienten von der Dichte der porösen Struktur und der Dichte des Feststoffes  $\varphi = \rho_p / \rho_s$  bestimmen. Die Geometrie der Zelle des G-A-Modell ist kubisch, in der Länge, Breite und Höhe, die zusammen als  $L$  definiert werden (s. Abb. 2.1). Je nach Struktur wird unterschieden zwischen einer durch Biegung oder durch Streckung bzw. Stauchung dominierten Verformung. Da poröse Metalle, hergestellt durch Entlegierung, ein durch Biegung dominiertes Verformungsverhalten [12, 27] zeigen, wird hier nur die Gleichung für diese Strukturen erläutert. Eine Zelle, die mit Biegen auf die Belastung  $F$  reagiert, ist in Abbildung 2.1 zu sehen. In diesem Modell liegt eine Kraft  $F$  an den Zellkanten an und führt in der Mitte der Strebe mit Länge  $L$  zu einer Durchbiegung  $\delta$ , die wie in Gleichung 2.1 gezeigt, proportional zum Quotienten aus Kraft  $F$  und Zellgröße  $L$  zu E-Modul  $E_s$  und Trägheitsmoment des Querschnitts der Strebe

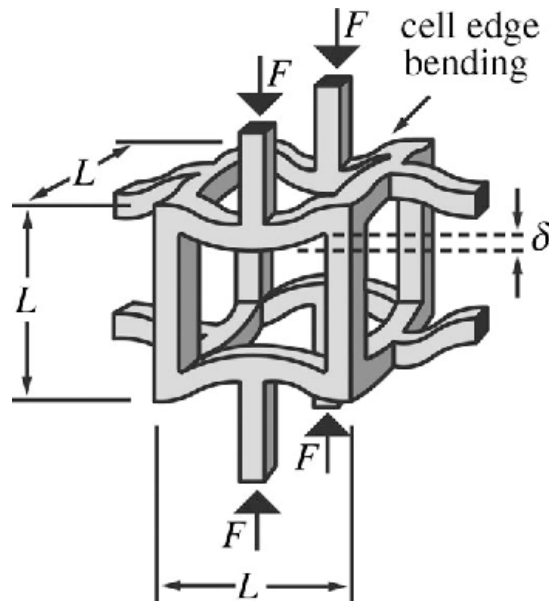


ABBILDUNG 2.1: Gibson-Ashby-Zelle unter Last  $F$  mit Zellgröße  $L$  und einer Durchbiegung von  $\delta$ . Entnommen aus [26].

$I$  ist.

$$\delta \propto \frac{FL^3}{E_s I} \quad (2.1)$$

Über das Hookesche Gesetz  $E = \sigma / \epsilon$  mit Gleichung 2.1 und einem Trägheitsmoment von  $I = t^4 / 12$ , mit einer Strebenstärke von  $t$  und der Proportionalität der Dehnung zu  $2\delta / L$  lässt sich der E-Modul der Struktur abschätzen. Es resultiert daraus der Zusammenhang vom E-Modul der porösen Struktur zum E-Modul des Feststoffs, gezeigt in Gleichung 2.2. Da der Modul der Netzwerkstruktur sich dem des Feststoffes mit zunehmender Dichte nähert, wird eine konstante Proportionalität von 1 angenommen. Dies konnte durch Experiment und Simulation bestätigt werden [26].

$$\frac{E_p}{E_s} \propto \left( \frac{\rho_p}{\rho_s} \right)^2 \quad (2.2)$$

Auf ähnliche Weise kann auch der Zusammenhang zwischen den Streckgrenzen dargestellt werden. Dieser wird in Formel 2.3 gezeigt. Er wird hergestellt, indem das Drehmoment, das zum elastisch-plastischen Übergang führt  $M_f = 1/4 * \sigma_{y,s} t^3$ , mit der anliegenden Belastung verknüpft wird über die Beziehung  $M \propto FL$ . Für den Streckgrenzenzusammenhang wurde der Proportionalitätsfaktor über Experimente und numerische Berechnungen bestimmt. Der Wert liegt um 0,3.

$$\frac{\sigma_{y,p}}{\sigma_{y,s}} \propto \left( \frac{\rho_p}{\rho_s} \right)^{3/2} \quad (2.3)$$

Eine über Biegung versagende Netzwerkstruktur hat nach Gibson und Ashby einen Verlauf, der mit dem elastischen Bereich bei einer Steigung von  $E_p$  beginnt, bei der

Streckgrenze  $\sigma_{y,p}$  in den plastische Bereich übergeht und dann fast parallel zu Dehnungsachse verläuft bis in den Bereich, in dem signifikante Verdichtung auftritt. Von da steigt die Spannung sehr stark an, bis bei vollständiger Verdichtung theoretisch die Materialeigenschaften des Feststoffes erreicht werden. Es wurden bisher die Zusammenhänge der wichtigsten mechanischen Materialparameter erläutert, wie sie für die Klasse der Materialien, die über Biegen versagen, entwickelt wurden. Andere Materialbeispiele wären Elastomerschäume, die über elastisches Knicken der Streben versagen oder sehr spröde Schäume, die durch Kollabieren der Zellwände versagen. Details zu diesen Materialien oder Versagensmechanismen, können bei Gibson und Ashby nachgelesen werden. [25].

### 2.1.2 Plastizität und Verfestigung in porösen Metallen

Die Plastizität von Metallen resultiert aus der Beweglichkeit von Versetzungen im Kristallgitter. Durch die Interaktion von Versetzungen miteinander, mit Fremdatomen oder mit Grenzflächen kann eine Verfestigung von Metallen erreicht werden. Für ein grundlegendes Verständnis der Plastizität von Metallen und Härtungsmechanismen, z.B. durch Wärmebehandlungen, können die einschlägigen Lehrbücher herangezogen werden z.B. [28].

Verfestigung, die bei Verformung über der Streckgrenze auftritt, wird als Kaltverfestigung bezeichnet. Dabei wird eine Steigerung der Festigkeit nach einer plastischen Dehnung  $\epsilon_p$  erreicht. Das bedeutet, dass sich nach dem Entlasten das Material von der Gesamtdehnung  $\epsilon = \epsilon_{el} + \epsilon_p$  erholt um den elastischen Teil  $\epsilon_{el}$  und eine permanente Formänderung der Dehnung  $\epsilon_p$  zurückbleibt. Bei erneuter Belastung wird festgestellt, dass die Streckgrenze höher ist als bei der ersten Verformung. Diese Kaltverfestigung beruht auf dem Einbringen von Versetzungen und der gegenseitigen Bewegungshinderung der Versetzungen während der Umformung. Es müssen nach der Akkumulation von Versetzungen höhere Spannungen aufgebracht werden, um diese wieder in Bewegung zu versetzen, bzw. aneinander vorbei zu bewegen. In polykristallinen Metallen können nicht nur andere Versetzungen, sondern auch die Korngrenzen die Bewegung der Versetzungen behindern. An den Grenzflächen der Körner können sich bei Verformung Versetzungen sammeln, was zu einer Verfestigung des Materials führt. Dieser Effekt tritt bei kleineren Korngrößen ausgeprägter auf und wird über die Hall-Petch-Beziehung beschrieben (s. Gleichung 2.4).

$$\sigma_n = kD^n \quad (2.4)$$

Die Gleichung 2.4 gibt die Verfestigung  $\sigma_n$  in Abhängigkeit zu der mittleren Korngröße  $D$ , einem Skalierungsparameter  $k$  und dem Exponenten  $n$  an [29]. So können Strukturgrößeneffekte der Festigkeit in Metallen erklärt werden. Zum Beispiel wird für ein Metall mit einer Versetzungsdichte von etwa  $10^{12} \text{ m}^{-2}$  der Übergang

zu einem durch die Mikrostrukturgröße dominierten Verhalten bei einer Korngröße von etwa 1  $\mu\text{m}$  oder darunter erwartet [30], welcher oft als “smaller is stronger“ beschrieben wird [31].

Für makroskopische polykristalline Metalle werden in der Regel die genauen Versetzungsbewegungen zur Bestimmung der Antwort unter Belastung nicht betrachtet. Es werden stattdessen einfachere Modelle zur Beschreibung der Spannungs-Dehnungs-Kurve verwendet mit Trennung des elastischen vom plastischen Bereich. Der elastische wird wie üblich über das Hooksche Gesetz definiert  $\sigma = E\epsilon_{el}$  und der plastische in der einfachen Beschreibung von Hollomon [32] über Gleichung 2.5.

$$\sigma_h = K\epsilon_p^n \quad (2.5)$$

In der Formel von Hollomon 2.5 hängt die Steigerung der Spannung im plastischen Bereich  $\sigma_h$  von der plastischen Dehnung  $\epsilon_p$ , dem Stärkekoeffizienten  $K$  und dem Verfestigungsexponenten  $n$  ab. Koeffizient und Exponent werden hierbei entweder experimentell bestimmt [33], theoretisch hergeleitet [34] oder über Simulationen bestimmt [35].

Durch die komplexe Struktur von Metallschäumen ist es nicht einfach möglich, die für die Festkörpermetalle geltenden Beziehungen zu übernehmen. Modelle zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens von Metallschäumen sind also weiterhin ein viel diskutiertes Thema, da je nach Struktur, relativer Dichte und Material unterschiedliche Mechanismen das Verformungsverhalten von porösen Körpern bestimmen können. Wie bei Gibson und Ashby [25] dargelegt, gilt für die elastisch-plastischen Metallschäume, dass das Verformungsverhalten in drei Zonen unterteilt werden kann: Einen elastischen Bereich, ein plastisches Plateau nach Erreichen der Streckgrenze und einen Bereich starker Verfestigung aufgrund von Verdichtung. Deshpande und Fleck [36] beobachteten ein starke Verfestigung von Aluminiumschäumen unter hydrostatischem Druck und entwickelten ein konstitutives differentiales Verfestigungsmodell. Es wurden auch Modelle zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens von Schäumen, die Plastizität, Viskoplastizität oder verformungsbedingte Anisotropie einbeziehen, entwickelt [37, 38]. Bikontinuierliche poröse Metalle, die durch Entlegierungsprozesse hergestellt wurden, zeigen ein starkes Verfestigungsverhalten, z.B. nanoporöses Gold im Experiment [6, 12] oder auch in Simulationen [12, 39]. Ebenso tun dies auch poröses Titan und Titanlegierungen [40, 41].

Der Unterschied zwischen dem beobachteten starken Verfestigungsverhalten in nano- und mikroporösen Metallen hergestellt durch Entlegierung und den sonst in Metallschäumen beobachteten Plastizitätsplateaus ist ein wenig beachtetes Phänomen. Liu et al. [42] beobachten einen Übergang vom durch Verfestigung dominiertem Verhalten zu einem mit Plateau bei einer relativen Anfangsdichte von 0,35 bei

NPG. Sie zeigen, dass die Verfestigungsrate mit zunehmender relativer Dichte abnimmt, was auf den ersten Blick ungewöhnlich erscheint, da die G-A-Beziehungen theoretisch bei Metallschäumen mit geringer relativer Dichte  $\varphi < 0,1$  gelten. Dies zeigt einen erheblichen Unterschied im Verformungsverhalten von porösen Metallen hergestellt durch Entlegierung zu klassischen Metallschäumen. Liu et al. [42] erklären dieses ungewöhnliche Verhalten von NPG durch einen hohen Anteil an nicht verbundenen Ligamenten in NPG bei niedrigen relativen Dichten. Dieser Unterschied in der Topologie führt nach ihrer Ansicht zu einem Übergang von einem homogenen Verformungsverhalten bei vielen unverbundenen Ligamenten zu einem lokalisierten, wenn alle Ligamente verbunden sind, was den "crush bands", beobachtet bei klassischen Metallschäumen, ähnlich ist. Dies legt nahe das eine hohe gleichmäßige Vernetzung der Struktur zu plastischen Plateaus mit Auftreten von lokalisierten Verformungsbändern führt, wohingegen ein zufällig verteilter Verlust an Konnektivität zu einem stärkeren Verfestigungsverhalten mit global homogen verteilter Verformung führt.

Saffarini et al. [43] erzeugten mit einem Gaußschen Zufallsfeld NPG-Strukturen mit einer relativen Dichte von 0,5 und fanden passend zur Beobachtung von Liu et al. [42] ein ausgeprägtes Plateau nach dem Erreichen der Streckgrenze in der Spannungs-Dehnungs-Kurve. In der MD-Simulation werden alle geometrischen Parameter außer der Ligamentgröße festgehalten. So konnten Saffarini et al. [43] zeigen, dass ein stärkerer Härtungseffekt für kleinere Ligamente zu finden ist. Es wird auch hier der Verfestigungseffekt in mehrere Mechanismen zerlegt, die bei unterschiedlichen Dehnungen das Verhalten dominieren. Dies wird in ein "plastic yield dominated" und ein "densification dominated regime" unterteilt. Ein Eintreten der starken Verdichtung wird in einem Bereich von 30% bis 40% Dehnung erreicht. Aber schon direkt nach dem Erreichen der Streckgrenze kann ein wenig Verdichtung beobachtet werden. Die Verdichtung selbst hängt auch von der Ligamentgröße ab, was bedeutet, dass für kleine Ligamente die Verdichtung früher und schneller eintritt. Durch diese höhere Verdichtung tritt auch eine erhöhte Defektkumulation auf, die einen Beitrag zu Verfestigung leistet. Somit wird der größenabhängige Härtungseffekt durch die höhere Verdichtung erklärt.

Ein Verformungsmodell ähnlich dem von Hollomon für poröse Schäume wurde von Mangipudi et al. [35] entwickelt auf der Basis von Simulationen an Honigwabensstrukturen und zufällig erzeugten Voronoi-Mosaiken.

$$\left(\frac{\sigma^*}{\sigma_y}\right) = \left(\frac{\epsilon^*}{\epsilon_{pl}}\right)^n \quad (2.6)$$

Das Mangipudi Modell zur Verfestigung in Gleichung 2.6 setzt Spannung  $\sigma^*$ , Streckgrenze des porösen Materials  $\sigma_y$  und akkumulierte Dehnung  $\epsilon_p = \epsilon^* - \epsilon_{pl}$  in Zusammenhang mit dem Verfestigungsexponenten  $n$ . Dieses 2D Modell ist eine einfache Methode in Metallschäumen die beobachtete Verfestigung vor dem Einsetzen der

starken Verdichtung zu beschreiben. Ob dieses Modell auch geeignet ist das stärkere Verfestigungsverhalten poröser Metalle hergestellt über Entlegieren zu beschreiben, ist ungeklärt.

## 2.2 Topologie metallischer Netzwerkstrukturen

Im vorherigen Abschnitt wurden die Eigenschaften der zu beschreibenden Netzwerkstruktur erläutert, die zum mechanischen Verhalten beitragen. G-A beschreiben die wichtigen Materialparameter Streckgrenze und E-Modul in Abhängigkeit von der relativen Dichte und den Eigenschaften des massiven Ausgangsmaterials. Die geometrischen oder topologischen Eigenschaften werden nur insofern in Betracht gezogen, als das bestimmte Zellstrukturen zu anderem Versagensverhalten führen, und dann die geeignete Gleichung zur Beschreibung der auftretenden Mechanismen ausgewählt wird. Eine möglichst vollständige Beschreibung der Geometrie kann durch Aufnahme von Tomographien erreicht [44–46] oder durch geeignete Methoden als Computermodell erzeugt werden [47, 48]. Solche 3D-Computermodelle können dann mithilfe von Simulationssoftware dazu genutzt werden, die Topologie und den Zusammenhang zum mechanischen Verhalten zu beschreiben.

Da aber sowohl die Erzeugung eines Computermodells als auch dessen Auswertung einen hohen Aufwand bedeutet und nicht garantiert zu Ergebnissen führt, die mit Beobachtungen übereinstimmen, werden gerne einfache topologische Parameter genutzt, um mehr Eigenschaften der Struktur in die G-A-Beziehungen für biegedominierte Verformung einzubeziehen. Der für Netzwerkstrukturen meist verwendete Topologieparameter ist die Konnektivität. Hier kann nur ein kleiner Einblick in das Thema Topologie gegeben und auf häufig verwendete Parameter in der Materialwissenschaft hingewiesen werden. Für eine ausführliche Einführung in topologische Maße aus einer stereologischen Sicht kann ein Lehrbuch wie z.B. [49] herangezogen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird als Konnektivität die maximale Anzahl der Schnitte bezeichnet, die durch ein dreidimensionales Objekt gemacht werden können bevor man zwei Teile erzeugt, wie von DeHoff [49] beschrieben. Grundsätzlich sind topologische Eigenschaften unter Homomorphismen invariant. Ein häufig verwendetes anschauliches Beispiel dafür ist die kontinuierliche Verformung zwischen einer Tasse und einem Torus, die beide die Konnektivität  $C = 1$  haben. Man kann genau einen Schnitt durch die Ringteile der Struktur machen, ohne sie in getrennte Teile zu schneiden. Ein Doppel-Torus hat daher eine Konnektivität von zwei, da er zwei Griffe oder zwei Ringe hat. Es ist wichtig, zwischen dreidimensionalen Volumenkörpern und zweidimensionalen Oberflächen zu unterscheiden. Ein einfaches Beispiel bezieht sich auf die Konnektivität eines Torus. Diese beträgt 1 im Falle eines Volumenkörpers und 2 im Falle einer hohlen zweidimensionalen Oberfläche des Torus.

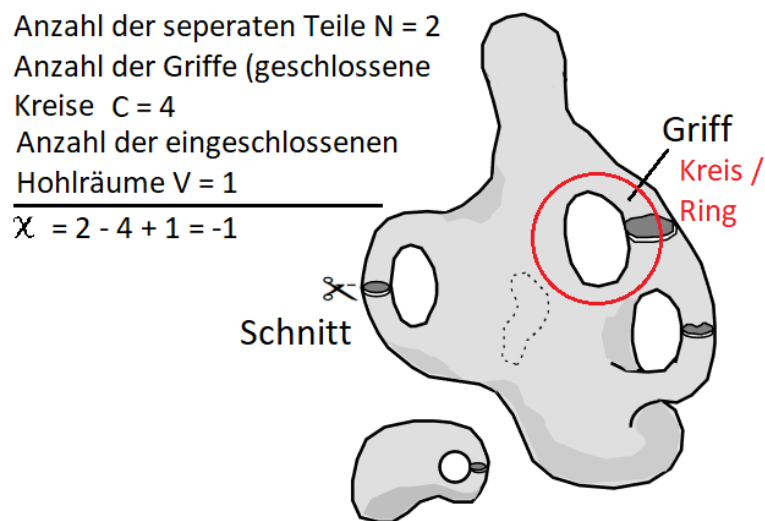


ABBILDUNG 2.2: Veranschaulichung der Euler-Charakteristik für eine 3-D-Struktur. Die Anzahl der Griffe oder geschlossenen Kreise ist die maximale Anzahl von Schnitten ('grundlegende Schnitte'), die durch Komponenten der Struktur gemacht werden können, ohne neue getrennte Teile zu schaffen. Die minimale Anzahl von Schnitten beträgt immer eins, wie durch den gestrichelten Schnitt in der Abbildung veranschaulicht wird. Hohlräume als gepunktete Linie angedeutet. Basierend auf [50].

Verwirrung kann entstehen durch die Verwendung der Begriffe Genus  $g$  und Konnektivität  $C$ . Im Prinzip sind  $g$  und  $C$  nur ein Teil der Euler-Charakteristik  $\chi$ , siehe Formel 2.7 zur Veranschaulichung der Begriffe und zum Verständnis für komplexere Fälle siehe Abbildung 2.2.

$$\chi = N - C + V = N - g \quad (2.7)$$

Gleichung 2.7 mit  $N$  der Anzahl an separaten Teilen,  $C$  der Anzahl an geschlossenen Kreisen und  $V$  der Anzahl an eingeschlossenen Hohlräumen, entnommen aus [50].

Bei der Vereinfachung der dreidimensionalen Körper in einer Graphendarstellung bezieht sich die zyklomatische Zahl auf die oben beschriebene Konnektivität. Dass diese Zahlen gleich werden gilt nur, wenn alle freien Enden der Struktur entfernt, also keine Randeekte betrachtet werden. Es sollte auch beachtet werden, dass die Konnektivität nicht aus 2D-Informationen allein bestimmt werden kann. Die zyklomatische Zahl gibt einem Aufschluss über die Dimension des Vektorraumes, der die Kreise eines Netzwerks beschreibt. Der Vektorraum gibt also die maximale Anzahl an linear unabhängigen Kreisen in einem Graphen. Es sind Volumeninformationen über die Struktur in der Untersuchung erforderlich [51].

Da die Konnektivität eine Zahl ist, die bei gegebener Strukturgröße deutlich mit der

Größe des betrachteten Volumen zunimmt, wird in der Regel die Konnektivitätsdichte  $C_V$  angegeben. Um eine dimensionslose Zahl zu erhalten ist es üblich, die Konnektivitätsdichte mit einer charakteristischen Länge zu skalieren. Diese wird dann in der Regel Genusdichte genannt, wenn wie erläutert, das Volumen keine eingeschlossenen Poren enthält. Die Genusdichte für poröse Metalle wurde z.B. von Kwon definiert [52].

Es kann jede beliebige charakteristische Länge als Vergleichsmaß herangezogen werden, zum Beispiel die inverse spezifische Oberfläche  $1/S_v$  oder der Ligamentdurchmesser  $L$  [15], dies bietet dann ein Maß für die Selbstähnlichkeit. Um verschiedene Modellzellen mit unterschiedlicher Konnektivität zu vergleichen, hat Huber [9] die Anzahl der Knoten pro Zelle als Skalierung verwendet. Dies entspricht also dem Genus pro Knoten, was zwar theoretisch ein gutes Maß ist, aber experimentell schwer zu bestimmen, da die Definition der Knotenpunkte aus Tomographiedaten schwierig ist.

Ein weiteres großes Problem für eine vergleichbare experimentelle Beschreibung von Konnektivitäts- oder Genusdichte ist, dass das benötigte repräsentative Volumenelement in der Kantenlänge um den Faktor 10 größer sein muss als es zum Erhalten konsistenter makroskopischer mechanischer Eigenschaften sein müsste, um eine Konvergenz in der Messung zu bekommen [9].

## 2.3 Mechanische Eigenschaften von Zwei-Phasen-Kompositen

Eigenschaften von Kompositen werden in der einfachsten Form über Mischungsregeln der jeweiligen Materialeigenschaften der kombinierten Werkstoffe bestimmt. Zum Beispiel lässt sich für den effektiven Elastizitätsmodul ein einfacher Zusammenhang mit dem Volumenanteil  $\varphi_N$  des verwendeten Netzwerks und den Modulen der Werkstoffe in einem Zwei-Phasen-Komposit über Formel 2.8 darstellen [53].

$$E_{\text{eff}} = \varphi_N E_N + (1 - \varphi_N) E_M \quad (2.8)$$

Hier steht der Index N für die verwendete Verstärkung in der Matrix M. Die technisch relevantesten Komposite sind heutzutage Faserverbundwerkstoffe. Für diese wurden die Mischungsregeln für die jeweiligen Faserorientierungen weiterentwickelt und können den einschlägigen Lehrbüchern entnommen werden, z.B. [53]. Diese einfache Beschreibung über ein gewichtetes Mittel wurde schon früh genutzt, um die Eigenschaften von polykristallinen Metallen zu beschreiben. Polykristalline Legierungen können, wenn zwei oder mehr Phasen auftreten, auch als Komposit betrachtet werden, wobei sich die effektiven Eigenschaften aus dem Zusammenspiel der Eigenschaften aller auftretenden Kristalle ergibt. Es wurde ein Modell etabliert für die axiale Belastung [54] und eins für die Querbelastung [55]. Hill [56] zeigte,

dass diese Modelle eine untere und eine obere Grenze des Moduls beschreiben. Zusammengefasst spricht man vom Reuss-Voigt-Modell.

Hashin und Shtrikman [57] nutzen das Variationsprinzip, angewandt auf die Theorie der linearen Elastizität, um das heute meist verwendete Modell für untere und obere Grenzen des effektiven E-Moduls zu bestimmen. Es wird angewendet zur Bestimmung der Elastizität von polykristallinen Metallen und Kompositen, und es wird angenommen, dass diese Grenzen für alle Phasengeometrien in Kompositen gelten, also auch für die in dieser Arbeit untersuchten sich gegenseitig durchdringenden Zwei-Phasen-Kompositen [58]. Die Grenzen aus der Beschreibung von Hashin und Shtrikman können über Gleichung 2.9 bestimmt werden. Es ergibt sich die obere Grenze, wenn  $E_2 > E_1$ , und durch Tauschen der Indizes folglich dann die untere Grenze.

$$E_{\text{HS,eff}} = E_2 + \frac{\varphi}{(E_1 - E_2)^{-1} + (1 - \varphi)(E_2 + \frac{4}{3}G_2)^{-1}} \quad (2.9)$$

Die Querkontraktionszahl  $\nu$  hängt über Gleichung 2.10 mit dem Elastizitätsmodul  $E$  und dem Schubmodul  $G$

$$\nu_U = \frac{3E - 2G}{6E + 2G} \quad (2.10)$$

Wie Zimmerman [59] gezeigt hat ist ein einfaches einsetzen der Grenzen für die jeweiligen Module irreführend. Es sollten Gleichungen 2.11 genutzt werden. Hierbei werden die Indizes U und L jeweils für die obere (upper) und untere (lower) Grenzen verwendet.

$$\nu_U = \frac{3E_U - 2G_L}{6E_U + 2G_L}, \quad \nu_L = \frac{3E_L - 2G_U}{6E_L + 2G_U} \quad (2.11)$$

Obwohl die Hashin-Shtrikman-Grenzen seit den 60er-Jahren etabliert sind und viel Anwendung finden, wird weiter an Verbesserungen für die Vorhersage der mechanischen Eigenschaften von Zwei-Phasen-Kompositen gearbeitet [60–63]. Physikalisch ist die Streckgrenze definiert als die Spannung, ab der die Versetzungen im Metallgitter anfangen sich zu bewegen. Aus dieser Betrachtung heraus erscheint eine effektive Streckgrenze für Komposite nicht sinnvoll, da die schwächere Phase beginnen wird, sich plastisch zu verformen, sobald die nötige Spannung erreicht ist, und so früh zu einem Bereich führt, in dem sich ein Material plastisch und das andere rein elastisch verformt. Trotzdem lässt sich bei ausreichender plastischer Verformbarkeit der Materialien im Experiment über die 0,2% Dehngrenze immer eine effektive Streckgrenze bestimmen. Von daher ist es nicht erstaunlich, dass gelegentlich auch für die Streckgrenze die Mischungsregel oder die Hashin-Shtrikman-Grenze genutzt wurde, um die Spannung bei der 0,2% Dehngrenze vorherzusagen. Seit

der einfachen Verfügbarkeit großer Rechenleistung wird der Spannungsverlauf für Zwei-Phasen-Komposite zunehmend über Finite-Elemente-Methoden bestimmt [58, 62].

## 2.4 Flüssigmetallentlegieren

Der folgende Abschnitt 2.4.1 beschäftigt sich mit den physikalischen und chemischen Grundlagen des Flüssigmetallentlegierens (Liquid Metal Dealloying, LMD). Abschnitt 2.4.2 soll einen Überblick geben über die in der Literatur beschriebenen Versuche sowie deren Ergebnissen, die mit Hilfe des LMD erzielt wurden.

### 2.4.1 Prinzipien des LMD

Liquid Metal Dealloying stellt ein Verfahren dar, um nano- und mikroporöse Metalle analog zur selektiven Korrosion herzustellen. LMD beruht auf der Löslichkeit von Stoffen und nicht auf Korrosionsmechanismen. Deswegen spielt die Elektronegativität der verwendeten Elemente keine entscheidende Rolle und ermöglicht es, "unedle" nanoporöse Metalle herzustellen. Dies ist mit selektiver Korrosion nicht möglich, weil diese Metalle dazu neigen, sich in wässrigen Lösungen aufzulösen oder zu oxidieren. Das Lösen eines Elementes der Ausgangslegierung in einer Flüssigkeit ist bei beiden Verfahren von entscheidender Bedeutung. Beim LMD ist die Flüssigkeit eine Metallschmelze, in der sich das zu entfernende Metall löst. Dieses Verfahren, das auf der unterschiedlichen Mischbarkeit der Metalle ineinander beruht, wurde von T. Wada und Kollegen an der Tohoku Universität in Japan entwickelt [7].

Die Mischbarkeit zweier Stoffe wird durch die Mischungsenthalpie  $\Delta H^e$ , auch Mischungswärme genannt, beschrieben. Die Mischungsenthalpie beschreibt die Änderung in der Enthalpie pro Mol der Mischung, wenn reine Komponenten bei gleicher Temperatur und Druck gemischt werden [64]. Sie beschreibt also die Wärmemengenänderung, die beim Mischen zweier Stoffe auftritt. Es können zwei unterschiedliche Fälle der Mischungswärme unterschieden werden; diese sind  $\Delta H^e < 0$  und  $\Delta H^e > 0$ . Wenn der Wert der Mischungsenthalpie positiv ist, bedeutet dies, dass es sich um einen endothermen Verlauf handelt, das heißt, dass beim Mischen Energie aus der Umgebung aufgenommen werden muss. Ist hingegen die Mischungsenthalpie negativ, verläuft das Mischen exotherm; es wird also Energie beim Mischen der Stoffe frei. Zusammengefasst bedeutet das, dass die Mischungsenthalpie nur für ein Stoffsystem von zwei Stoffen existiert und diese entweder die Mischung energetisch bevorzugen, es wird Energie frei  $\Delta H^e < 0$ , oder vorzugsweise ungemischt bleiben, denn es würde zum Mischen Energie benötigt werden  $\Delta H^e > 0$ .

Wenn man nun ein Stoffsystem mit drei Elementen (A, B und C) auswählen möchte, in dem zwei in einer festen Mischung (A und B) vorliegen und das dritte in flüssiger Form (C), das eines der festen Elemente (B) lösen soll, müssen die Mischungsenthalpien der Zweistoffsysteme folgende Form annehmen: Stoff A ist endotherm mischbar mit C  $\Delta H_{AC}^e > 0$  und Stoff B ist exotherm mischbar in C  $\Delta H_{AC}^e < 0$ .

	Mg	Ti	Cu
Mg		+16	-3
Ti	+16		-9
Cu	-3	-9	

TABELLE 2.1: Mischungsenthalpien:  $\Delta H^e$  (kJ/mol) von flüssigen Zweistoffsystemen des Ti-Cu-Mg-Systems. Mischungsenthalpien aus Ref. [65]. Die Elemente A, B und C aus dem Beispiel in dieser Tabelle: Mg ist C, Cu ist B und Ti ist A

Die aus Ref. [65] entnommenen Daten wurden mit Miedemas Modell [66], auch makroskopisches Atommodell genannt, berechnet. Dieses Modell berechnet die Mischungsenthalpie aus den Interaktionen zwischen den verschiedenen Atomen einer Zweistofflegierung. Das Modell von Miedema führt für die meisten Legierungssysteme zu sehr guten Resultaten, die sich gut mit den experimentellen Daten decken. Einige Ergebnisse zeigen allerdings Abweichungen, die jedoch meist in einem akzeptablen Rahmen bleiben. Nur in sehr wenigen Fällen konnte keine Übereinstimmung zu den Daten aus den Experimenten festgestellt werden.

LMD kann auch als Oberflächenbehandlung genutzt werden, indem eine dünne Schicht eines Metalls auf eine Legierung aufgebracht wird, die zur Trennung eines oder mehrerer Legierungselemente führt. So kann eine Änderung der Zusammensetzung der Oberfläche eines Bauteils, über Erzeugung einer bikontinuierlichen Zwei-Phasen-Beschichtung bis hin zu einer porösen Oberflächenbeschichtung erlangt werden [67].

## 2.4.2 Aktueller Entwicklungsstand des LMD

Wie im vorherigen Abschnitt erläutert, handelt es sich beim LMD um ein Phänomen der Löslichkeit von Stoffen. Dabei wird eine Metallschmelze verwendet, in der eine oder mehrere Komponenten gut löslich sind ( $\Delta H^e < 0$ ) und eine oder mehrere nicht ( $\Delta H^e > 0$ ). In der Forschung wird dabei häufig eine Magnesiumschmelze verwendet, wie auch für diese Arbeit. Magnesium eignet sich gut, da es einen verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunkt hat und viele Metalle, die nicht über selektive Korrosion in wässrigen Lösungen hergestellt werden können, in Mg nicht lösbar sind.

Es konnten bereits folgende poröse Metalle mit LMD hergestellt werden:  $\alpha - Ti$  [7],

$\beta$ -Ti [40], Nb [68], Cr, Fe und ferritischer Edelstahl [69]. Ausgangslegierungen waren Ti-Cu, (Ti-Zr-Cr)-Cu, Nb-Ni, Cr-Ni, Fe-Ni und (Fe-Cr)-Ni. Auch Hochentropie-Legierungen (HEA) konnten so in poröser Form erzeugt werden. An diesen wird heute viel geforscht, weil man erhofft, mit solchen Materialien eine große Bandbreite an Materialeigenschaften zu realisieren. So wird z.B. angenommen, dass man mit porösen HEAs außergewöhnliche katalytische Eigenschaften erzielen kann. Zu diesem Zweck haben Okulov et al. poröses Ta-Mo-Nb-V-Ni HEA mit LMD hergestellt und untersucht [70].

Eine weitere Möglichkeit zum Durchführen vom LMD, die man in der Literatur finden kann, ist die Verwendung einer Kupferschmelze. Die höhere Schmelztemperatur führt allerdings in der Regel zu größeren Strukturen. Durch Nutzung von Cu als Schmelze konnten bikontinuierliche kupferbasierte Komposite mit Wolfram [71], Tantalum [72, 73] und Niobium [72] aus W-Ti, Ta-Ti und Nb-Ti Legierungen mit LMD hergestellt werden.

Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass LMD auch für nicht-metallische Materialien genutzt werden kann. So wurde Siliziumcarbid SiC in flüssigem Germanium behandelt, was zur Bildung von porösem Graphit führte [74]. Für die Forschung an Materialien mit einem großen Oberflächen-Volumen-Verhältnis und dadurch möglichen Funktionalisierungen ist besonders die Herstellung von hierarchischen porösen Strukturen interessant und wie Wada et al. [75] an Fe-Cr-Mn-Ni Legierungen zeigen konnten, ist diese auch über das Flüssigmetallentlegieren mit Mg und Bi Bädern möglich. Dazu wird das LMD zweimal auf eine Drei-Komponenten-Legierung (A-B-C) angewendet, so dass die erste resultierende Struktur A-B nach einem Bad in der Schmelze von D und chemischem Auslösen der D-reichen Phase ein weiteres Mal mit Schmelze E durchgeführt wird, so dass zum Schluss nur noch Element A in hierarchisch-poröser Form vorliegt. Im Beispiel von Wada et al. wird hierarchisch-poröses Fe-Cr hergestellt nach Herauslösen von Ni mit Mg-Bad und anschließendem Bi-Bad zum Entfernen des Mn.

LMD hat den Nachteil, dass man durch die Limitierung des Prozesses über die Diffusionsgeschwindigkeit bei der Herstellung von porösen oder Komposit-Materialien auf kleine Probengeometrien beschränkt ist. Um diese Limitierung aber komplett zu überwinden und verwendbare Bauteile mit LMD in industriellem Maßstab herzustellen, wurde die Kombination von LMD mit additiven Fertigungsverfahren vorgeschlagen. Es konnte gezeigt werden, dass pulvermetallurgische Verfahren zur Herstellung von Ta-Cu-Ti-Kompositen verwendet werden können [76]. Jedoch führte das bisher nicht zu komplett durchgängigen bikontinuierlichen Strukturen, sondern es bilden sich bikontinuierliche Körner aus Ta in einer Cu-Ti-Matrix. Die einzelnen Körner sind jedoch nicht bis wenig vernetzt. Dies machte es bisher unmöglich, zusammenhängende poröse Strukturen mit diesem Verfahren herzustellen, da eine solche Probe wieder in Pulver zerfällt, sobald die Matrix chemisch entfernt wird.

## Bildung der Mikrostruktur während des LMD

Es konnten mit LMD viele verschiedene Morphologien bikontinuierlicher poröser Metalle hergestellt werden. Aber es ist noch nicht ausreichend verstanden, wie es dazu kommt. Da die Morphologie der Ligamente mögliche Funktionalisierungen mit beeinflusst und die Topologie die mechanischen Eigenschaften zentral steuert, ist die Frage von großer Bedeutung, was die Strukturentwicklung im LMD bestimmt. Ein gutes Verständnis der Entwicklungsprozesse verspricht somit eine gute Kontrolle über Struktur und Eigenschaften dieser Materialien. Direkte experimentelle Untersuchungen des LMD sind aufgrund der hohen Temperaturen in der Metallschmelze schwierig durchzuführen. Deshalb wurde experimentell die Strukturentwicklung über die Aufnahme von Bildern verschiedener Entlegierungszeiten studiert.

McCue et al. untersuchten das Entlegierungsverhalten von Ti-Ta-Legierungen in geschmolzenem Kupfer und konnten feststellen, dass der zeitlich limitierende Faktor die Diffusionsgeschwindigkeit ist, weg von der Entlegierungsfront von Titan in der Kupferschmelze. Des Weiteren stellten sie fest, dass der Entlegierungsprozess bei den hohen Temperaturen von einer schnellen Vergrößerung der Struktur begleitet ist. Ein Reduzieren der Prozess Temperatur kann zwar die Vergrößerung verlangsamen und so zu kleineren Strukturen führen, aber dadurch wird auch die mögliche Entlegierungstiefe stark reduziert [77]. Die Morphologie der Struktur verändert sich während des Entlegierens. Im Zusammensetzungsbereich der Ausgangslegierung der zur Bildung von bikontinuierlichen Strukturen führt, werden zu Beginn des Entlegierens längliche Ligamente, die senkrecht auf der Entlegierungsfront stehen, beobachtet. Diese gehen dann zunehmend in die typische bikontinuierliche Struktur über. Ein Übergang von einer bikontinuierlichen Struktur zu kanalähnlichen Poren wird beobachtet, wenn die relative Dichte durch Änderung der Ausgangszusammensetzung der Legierung geändert wird. Das Vergrößern der Strukturen führt auch zu einer Änderung der Größenverteilung der Poren. Die beobachteten Unterschiede sind aber sehr gering. Zusammenfassend bestimmen also die Prozessparameter Temperatur, Zeit und Komposition die Morphologie und Topologie der beobachteten Strukturen [45].

Um die beschriebenen Phänomene und Prozesse, die beim LMD ablaufen, besser zu verstehen, wurden auch Simulationen mithilfe der Phasenfeldmethode durchgeführt. Geslin et al. zeigten mit dieser Methode, dass es zwei wichtige Mechanismen der Musterbildung beim LMD gibt, die spinodale Grenzflächenentmischung und das diffusionsgekoppelte Wachstum der Struktur. Diese schaffen die speziellen Bedingungen, um topologisch komplexe und vielfältige Strukturen auf einem breiten Spektrum von Größenskalen zu erzeugen. Der erste Mechanismus führt zur Bildung von kompositionellen Domänen auf der Nanometerskala, während der zweite das gleichzeitige Wachstum von kompositionell unterschiedlichen festen und flüssigen

Phasen zu größeren Nano-/Mikroskalen ermöglicht. Geslin et al. schließen aus ihren Beobachtungen, dass die Topologie hauptsächlich durch die anfängliche Legierungszusammensetzung gesteuert wird, die die Verbindungen zwischen den Domänen bestimmt [78]. Dies ist auch bei selektiver Korrosion der Fall. Basierend auf diesen Erkenntnissen erweitern sie ihre Methoden um ein ternäres Diffusions-Modell und verbessern ihre lineare Stabilitätsanalyse der spinodalen Grenzflächenentmischung [79]. Sie untersuchten auch die Rolle von Festkörperdiffusion auf die Kinetik und Morphologieentwicklung der Mikrostruktur. Mit der Kombination des ternären Diffusions-Modells und der Stabilitätsanalyse der spinodalen Grenzflächenentmischung konnte der Beginn der Destabilisierung der Grenzfläche und somit das Auftreten der ursprünglichen Strukturentwicklung bestimmt werden. Somit kann mithilfe der Phasenfeld-Methode das Entstehen der Netzwerkstruktur als Funktion der Zusammensetzung der Ausgangslegierung und der Schmelze dargestellt werden. In 2D-Simulationen führte die Volumendiffusion zu verstärkter Bildung von lamellaren Strukturen an der Grenzfläche, analog zu dem, was im Experiment beobachtet wurde [45].

### Mechanische Eigenschaften von porösem Titan hergestellt mit LMD

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf Zusammenhängen zwischen Netzwerkstrukturen und ihren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Es ist deshalb wichtig, sich im Detail damit auseinanderzusetzen, was bisher durch experimentelle Arbeiten über die mechanischen Eigenschaften bekannt ist, speziell zu denen, die mit LMD hergestellt wurden.

Die Ergebnisse der ersten Studie zu mechanischen Eigenschaften von porösem Titan hergestellt mit LMD sind in Abbildung 2.3 zu sehen. Abbildung 2.3a zeigt ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm für poröses Titan,  $\alpha$ -Ti in Blau und  $\beta$ -Ti in Rot, beide Proben mit einem Porenvolumenanteil von 68%. Die Proben wurden bei 750°C 30 Minuten in einer Magnesiumschmelze entlegiert. Dem linearen Ansteigen der Spannung aufgrund einer elastischen Deformation folgt eine beinahe konstante Dehngrenze. Es wird berichtet, dass das Versagen der Ligamentstruktur der Grund für diese Dehngrenze ist. Das Ansteigen der Fließspannung ist auf die Verdichtung der Mikrostruktur während des Druckversuches zurückzuführen. Die Fließgrenze der  $\beta$ -Ti Probe an der 0,2%-Dehngrenze beträgt 5,8 MPa. Die Fließgrenze von  $\alpha$ -Ti beträgt 1,6 MPa. Aus dem Kraft-Eindringungstiefe-Diagramm 2.3b wurde die Vickershärte berechnet. Die Härtewerte ergeben sich zu 294 MPa<sup>1</sup> für  $\beta$ -Ti und 177 MPa

<sup>1</sup>Angenommene Einheit aus Plausibilitätsgründen, da im Original Artikel keine Einheit angegeben ist

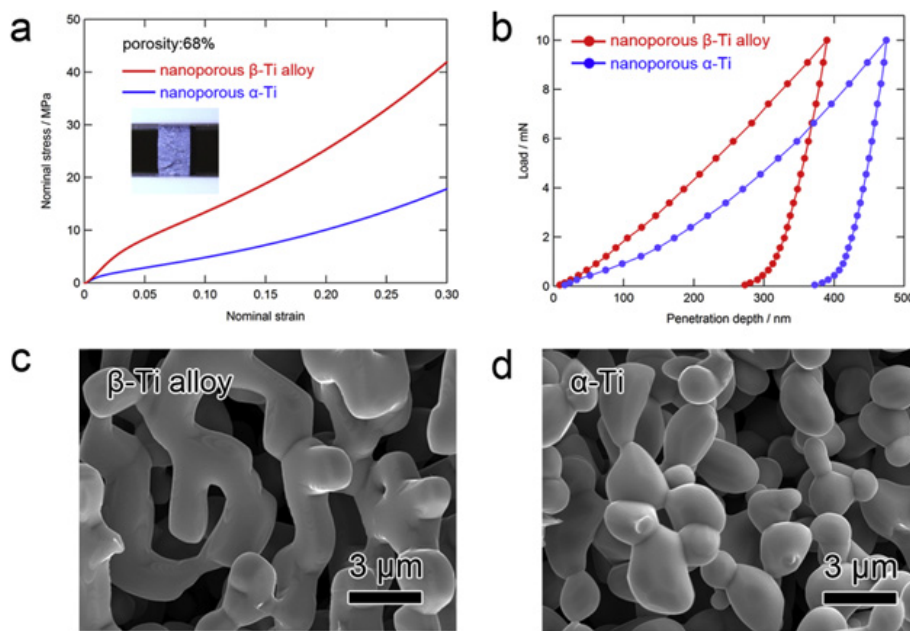


ABBILDUNG 2.3: Mechanische Eigenschaften von porösem  $\alpha$ -Ti und porösem  $\beta$ -Ti aus Ref. [40] a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm aus Druckversuchen: das Bild in a zeigt eine poröse  $\beta$ -Ti Probe nach dem Druckversuch b) Kurve aus einem Nanoindentierungsversuch: Kraft [mN] über die Eindringtiefe [nm] c) Mikrostruktur der  $\beta$ -Ti Probe d) Mikrostruktur der  $\alpha$ -Ti Probe

für  $\alpha$ -Ti. Die höhere Härte von der  $\beta$ -Ti-Probe ist auf den Effekt der Mischkristallhärtung zurückzuführen, aufgrund von Zirkonium- und Chromatomen in der  $\beta$ -Titanlegierung. Unterschiede in der Topologie und Morphologie der porösen Struktur s. Abb. 2.3 c) und d) sollten wie zuvor behandelt (siehe 2.3) einen Einfluss auf die mechanische Antwort haben; dieses ist aber nicht genau geklärt [40].

Auf porösem Titan basierte Legierungen, mit unterschiedlichen Zusammensetzungen, sind detailliert auf ihre mechanischen Eigenschaften untersucht worden, da sie potentiell interessant sind für medizinische Zwecke wie Prothesen. In Tabelle 2.2 sind Ergebnisse aufgelistet mit Angaben zu dem Volumenanteil der Legierung. Wie schon zuvor erwähnt, ist auch in der Tabelle zu sehen, dass Legieren mit  $\beta$ -stabilisierenden Elementen die mechanischen Eigenschaften stark verbessert. Dies ist ein gut erforschter Zusammenhang und in der Praxis kommen viele  $\alpha + \beta$ - oder  $\beta$ -Legierungen zum Einsatz [80]. Aus der Liste kann aber auch entnommen werden, dass eine Betrachtung des Volumenanteils wichtig ist, um die mechanischen Eigenschaften zu beschreiben, die typischerweise über G-A-Gleichungen miteinander in Verbindung gesetzt werden (s. 2.1).

poröse Legierung [at.%]	Feststoff-Volumenanteil	E-Modul [Gpa]	$\sigma_{0,2}$ [MPa]	Ref.
Ti	0,32		1,6	[40]
$Ti_{50}Zr_{50}$	0,49	$3,2 \pm 0,2$	$110 \pm 10$	[81]
$Ti_{50}Zr_{50}$	0,63	$7,3 \pm 0,4$	$259 \pm 25$	[81]
$Ti_{50}Zr_{50}$	0,79	$5,1 \pm 0,3$	$480 \pm 35$	[81]
$Ti_{25}Zr_{75}$	0,58	$5,5 \pm 0,5$	$117 \pm 10$	[81]
$Ti_{75}Zr_{25}$	0,7	$6,2 \pm 0,7$	$136 \pm 10$	[81]
$TiMo$		$8,2 \pm 1$	$172 \pm 10$	[41]
$TiMo$		$9,5 \pm 1,1$	$180 \pm 66$	[41]
$Ti_{86,6}Fe_{14,4}$	0,54*	$3,9 \pm 0,3$	$89 \pm 10$	[82]
$Ti_{86,6}Fe_{14,4}$	0,58*	$4,5 \pm 0,4$	$151 \pm 12$	[82]
$Ti_{90}Nb_{10}$	0,45*	$2,9 \pm 0,2$	$72 \pm 6$	[82]
$Ti_{90}Zr_{10}$	0,49*	$3,6 \pm 0,2$	$91 \pm 8$	[82]

TABELLE 2.2: Mechanische Eigenschaften von porösen Ti-Legierungen aus der Literatur. Mit \* markierte Daten sind aus Angaben im Artikel abgeschätzt, stehen aber nicht explizit im Text.

### Komposite hergestellt mit LMD und ihre mechanischen Eigenschaften

LMD führt im ersten Schritt zu Kompositen aus zwei oder mehr sich durchdringenden Phasen, welche auch "interpenetrating phase composite" (IPC) genannt werden. In diesem Abschnitt werden die bisher publizierten Studien erläutert, die sich mit den mechanischen Eigenschaften der Komposite und nicht mit der porösen Netzwerkstruktur beschäftigen. Für Komposite sind die Volumenanteile der auftretenden Phasen ähnlich wichtig wie der Volumenanteil des Materials bei porösen

Stoffen. Die mechanischen Eigenschaften für Komposite werden üblicherweise über Mischungsregeln bestimmt. Das bedeutet im einfachsten Fall, wenn ein Komposit aus zwei Phasen A und B vorliegt, dass sich z.B. aus dem E-Modul von A und B unter Einbeziehung der Volumenanteile  $\varphi_A$  und  $\varphi_B$  ein Komposit-E-Modul von  $E_{AB} = \varphi_A * E_A + \varphi_B * E_B$  ergibt.

Heute werden üblicherweise verfeinerte Methoden zur Bestimmung von unteren und oberen Grenzen angewendet, innerhalb derer sich der aus den Parametern der einzelnen Phasen berechnete Materialparameter bewegt. Die dichtesten Grenzen zur Bestimmung des elastischen Moduls und des Schermoduls von Zwei-Phasen-Kompositen sind die Hashin–Shtrikman-Grenzen, siehe Referenz [83]. Zum Beispiel nutzten Okulov et al. [84] die Hashin–Shtrikman-Grenzen, um für Fe-Mg-Zwei-Phasen-Komposite hergestellt mit LMD die Grenzen des E-Moduls abzuschätzen, und sie verglichen diese Werte mit gemessenen Modulen. Hierbei stellten sie fest, dass in Druckversuchen ein ungewöhnlich niedriger Wert von  $20 \pm 3 \text{ GPa}$  auftritt. Der gemessene Wert passt nicht mit der unteren Hashin–Shtrikman-Grenze von  $73 \text{ GPa}$  zusammen.

Es wurde auch mit anderen Methoden der E-Modul bestimmt und nur für Ultraschallmessungen konnte die untere Grenze erreicht werden. Okulov et al. begründen das damit, dass die mechanischen Prüfverfahren anfällig seien für Gleiten zwischen den Phasen, welches bei Ultraschallmessungen und im Rechenmodell nicht auftritt. Damit zeigen sie, dass Zwei-Phasen-Komposite hergestellt mit LMD einen ungewöhnlich niedrigen Modul haben und dieser sogar unter dem von der Matrixphase im Druckversuch liegt. An diesem Beispiel kann man erkennen, dass das Zusammenspiel der Netzwerkstruktur mit der Matrixphase genutzt werden kann, um interessante mechanische Eigenschaften zu erzeugen. Die genauen Mechanismen, die zu dieser Abnormalität führen, bleiben jedoch ungeklärt.

Komposit [at.%]	E-Modul [Gpa]	$\sigma_{0,2}$ [MPa]	Ref.
$Ti_{50}MgCu$	$17,6 \pm 0,5$	$180 \pm 10$	[85]
$Fe_{30}MgNi$	$20 \pm 3$	100	[84]
$Ti_{26}Fe_4MgCu$	$5,2 \pm 0,8$	$260 \pm 15$	[81]
$Ti_{27}Zr_3MgCu$	$4,9 \pm 0,5$	$205 \pm 15$	[81]
$Ta_{30}CuTi$	$160 \pm 10$		[86]
$Ta_{45}CuTi$	$165 \pm 10$		[86]
$Ta_{60}CuTi$	$175 \pm 10$		[86]
$Ta_{35}CuTi$		250 - 2500 *	[21]

TABELLE 2.3: Mechanische Eigenschaften von Zwei-Phasen-Kompositen aus der Literatur. \* Streckgrenze abhängig von der Strukturgröße

## Kapitel 3

# Methoden und Materialien

In diesem Kapitel werden experimenteller Aufbau, verwendete Materialien und die Methoden zur Datenanalyse im Detail erläutert. In Abbildung 3.1 ist eine Tabelle gezeigt, die alle wichtigen Schritte von der Probenherstellung bis zur Datenanalyse zeigen. Alle dazugehörige Literaturhinweise, die den Ursprung dieser Methoden zeigen, können auch der Schematik entnommen werden. Auf diese Arbeitsschritte wird in den folgenden Abschnitten in ausführlicher Form eingegangen.

Schritt	Beschreibung	Ref.
1. LMD	Entlegieren von $Ti_{30}Cu_{70}$ Legierung, bei 800°C für 10 min im Mg Bad	
2. Probenzuschnitt im FIB	FIB Schnitt der Probe und transferieren auf den Probenhalter	
3. Tomographie und mechanischer Test	Schrittweise erhöhen der Last und durchführen der Tomographien	
4. Rekonstruktion	Berechnung der 3D-Bilder aus den Tomogrammen	
5. Registrierung	Ausrichtung der Bilddaten	[87]
6. Segmentation	Binarisierung der Bilddaten	[88]
7. Skeletonisierung	Reduzierung der 3D-Daten auf Linien	[89]
8. Minimum gewichtete Ringbasis Berechnung	Überführung in eine Graphenrepräsentation und Bestimmung der Ringe	[17]
9. Auswertung	Auswertung der binarisierten Bilder und der Ringbasis	

TABELLE 3.1: Tabelle der Herstellungsschritte in Reihenfolge vom 1. zum 8. Schritt und die ggf. zugehörigen Literaturverweise.

### 3.1 Tomographie

In diesem Abschnitt wird die genutzte Röntgentomographiemethode kurz beschrieben. Der Fokus liegt auf dem Aufbau des Experiments und auf der Anwendung des verwendeten Instruments für Nanotomographie (Xradia Ultra 800, Zeiss, Germany). Ein ausführliches Review von modernen röntgentomographischen Messmethoden kann in der Literatur gefunden werden [90]. Das Prinzip der Tomographie ist die Aufnahme einer Reihe von 2D-Transmissionsaufnahmen einer Probe aus vielen Betrachtungsrichtungen durch drehen der Probe. Solche Bildreihen können durch geeignete mathematische Methoden in ein 3D-Bild umgerechnet werden. Die Berechnung nennt sich Rekonstruktion. Diskussionen zu Vor- und Nachteilen von Rekonstruktionsalgorithmen können auch in der fachspezifischen Literatur gefunden werden [91]. Das für diese Arbeit verwendete Gerät nutzt 8 keV monochromatische Röntgenstrahlung mit einer geeigneten Optik, um Transmissionsbilder der Probe mit einer Auflösung von bis zu 50 nm aufzunehmen.

Industrie übliche  $\mu$ -CT arbeiten mit einem kegelförmigen Strahl, dessen Divergenz zu einem bestimmten Maß zur Vergrößerung verwendet werden kann, um Auflösungen von etwa 5  $\mu\text{m}$  zu erreichen. Für die Auflösungen eines Nanotomographen muss hingegen eine Röntgenoptik verwendet werden, siehe Abbildung 3.1. Hierbei wird die Condenser Linse dazu verwendet, den divergierenden Röntgenstrahl auf die Probe zu fokussieren und für eine möglichst gleichförmige Beleuchtung des Betrachtungsfeldes zu sorgen. Eine Fokussierung des Strahls erreicht die Condenser Linse, obwohl die Brechungsindexe für die Wellenlängen von Röntgenstrahlung bei nahezu 1 liegen, indem parabolische vor hyperbolische Berylliumspiegel in mehreren Lagen konzentrisch um die Propagationsrichtung der Strahlen angeordnet werden, den sogenannten kapillaren Stapeln, und so den Röntgenstrahl zusammenführen. Der nach dem Fokus wieder divergierende Strahl wird mit Hilfe einer Fresnel Zonenplatte wieder zusammengeführt, so dass der Strahl konzentriert auf dem Detektor landet. Bei der Zonenplatte handelt es sich nicht um eine klassische Linse die über Brechung funktioniert, sondern eine Zonenplatte weist ein geschickt gewähltes Muster mit konzentrischen Zonen auf, das zu einer konstruktiven Interferenz an einem Fokuspunkt führt. Die Funktion der Zonenplatte ist somit beschränkt auf einen schmalen Wellenlängenbereich und muss somit in Verbindung mit monochromatischer Strahlung verwendet werden.

Wie erwähnt, gibt es viele spezielle Algorithmen zur Bestimmung von Rekonstruktionen aus 2D-Projektionen, aber die Grundlage der mathematischen Rekonstruktion soll hier kurz Erwähnung finden. Dies soll eine Idee davon vermitteln, wie 3D-Bilddaten durch Projektionen eines Objektes erzeugt werden können. Der Prozess der Durchleuchtung während der Röntgentomographie entspricht mathematisch der Bildung eines Linienintegrals entlang des Röntgenstrahls. Die Allgemeinheit

der Projektionen werden als 2D-Radon-Transformation oder Sinogramm bezeichnet und die inverse 2D-Radontransformation entspricht der Objektfunktion  $f(x, y)$ . Für eine Röntgenabsorptionsmessung entspricht die Objektfunktion der räumlichen Verteilung der Absorptionskoeffizienten. Diese muss also aus den Linienintegralen bestimmt werden. Dazu wird üblicherweise die Fouriertransformation der Projektionen berechnet, da hierfür schnelle Algorithmen zur Verfügung stehen.

Die gewünschte Auflösung hängt, bei gegebener Wellenlänge der Strahlung, direkt mit der Art der Probe und den in der Probe darzustellenden strukturellen Merkmalen zusammen. Wie in der Einleitung dargelegt, werden Titan-Netzwerkstrukturen, die mit LMD hergestellt wurden, mit dem Tomographen untersucht. Die erwartete Strukturgröße für Materialien mit LMD hergestellt liegt bei etwa  $1\ \mu\text{m}$ . Für eine hinreichend genaue Darstellung von Strukturen in der Größenordnung ist die maximal mögliche Auflösung von  $50\ \text{nm}$  nicht notwendig. Die Auflösung und die Größe des abzubildenden Objekts hängen bei dieser Methode zusammen. Weil das gesamte Objekt im Bild dargestellt werden soll, wie für einen Druckversuch gewünscht, wurde für diese Arbeit eine Auflösung von etwa  $150\ \text{nm}$  gewählt, mit Bildgröße von  $64 \times 64\ \mu\text{m}$  und einer Voxelgröße von  $63\ \text{nm}$ . Weiter ist zu beachten, dass die Probengrößen nicht nur mit der angestrebten Auflösung, sondern vor allem mit der Röntgenabsorption des zu untersuchenden Materials zusammenhängen. Da dichte Materialien in der Regel eine hohe Absorption haben, können nur kleinere Probenvolumen durchleuchtet werden. Des Weiteren ist für die Analyse problematisch, dass die Tomographiebilder in Grauwertverteilung liefert und man diese in eine physikalische Repräsentation von Materialien übersetzen muss. Dies nennt man Segmentierung, genauer beschrieben im Abschnitt 3.4. Um vernünftige Grauwerte für die auftretenden Phasen zu wählen, ist es sinnvoll eine physikalische Größe zu messen (für diese Arbeit: geometrische Dichte) und mit dem Ergebniss der gewählten Segmentierung abzugleichen. Diese Zusammenhänge sind bei der Proben- und Experimentgestaltung zu beachten und werden später ausführlich beschrieben. Eine Schematik der Röntgenoptik ist in Abbildung 3.1 zu sehen.

### 3.1.1 Druckversuch im Tomographen

Für die Druckversuche, die im Tomographen durchgeführt werden, wird eine Vorrichtung des Tomographen-Herstellers verwendet die auf die Rotationsstage geschraubt werden kann. Ein Bild der Vorrichtung ist in Abbildung 3.2 zu finden, mit einer Nahaufnahme des Stempels und des Probenhalters.

Das Messgerät ist mit einer Kraftmessdose ausgestattet, die eine maximale Kraft von  $0,8\ \text{N}$  messen kann. Es können verschiedene Stempel montiert werden. Für diese Arbeit wurde ein flacher Diamantstempel mit  $100\ \mu\text{m}$  Durchmesser verwendet. Der Stempel wird auf fünf Federn, die mit Feinschrauben gesichert sind, gelegt. Dies

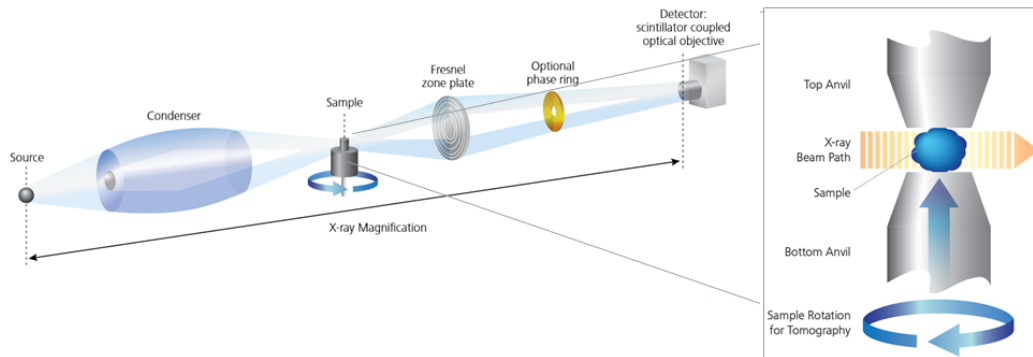


ABBILDUNG 3.1: Schematik der Röntgenoptik des Nanotomographen. Condenser und Fresnel Zone-Plate sind die Linsen zum fokussieren der Röntgenstrahlung. Auf der rechten Seite abgebildet die Schematik für die in situ mechanische Belastung. Basierend auf Abbildungen aus [92].

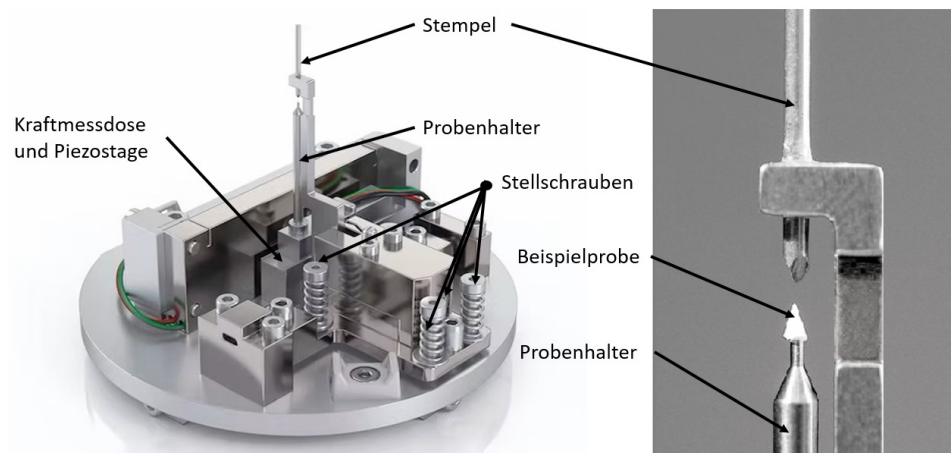


ABBILDUNG 3.2: Bild der "Microstage" für den Druckversuch im Tomographen und Nahaufnahme des Probenhalters und Stempel.

ermöglicht die Einstellung der Orientierung des Stempels zur Druckprobe. Der Probenhalter kann nicht eingestellt werden, deswegen muss auf eine sorgfältige Ausrichtung beim Zuschnitt der Probe auf dem Probenhalter geachtet werden. Die maximale Strecke, die eine Probe in Deformationsrichtung verfahren werden kann, beträgt 500  $\mu\text{m}$ . Daraus folgt, dass der Stempel dichter als 500  $\mu\text{m}$  und möglichst in einer Linie über der Probe positioniert werden muss, so dass sich die Kontaktflächen parallel zueinander gegenüberstehen. Dies wird über die benannten Schrauben mit den Federn eingestellt unter einem dafür vorgesehenen Lichtmikroskop.

Druckversuche für Metalle sind Gegenstand der Norm ISO 17892-7. Der mikroskopische Aufbau dieses Versuches erlaubt nicht die Einhaltung aller Bedingungen für diese Norm. Die Temperatur in der Probeumgebung ist etwas höher als Raumtemperatur (20°C) und wird während des Versuches durch Einbringen von Energie über den Röntgenstrahl weiter erhöht. Des Weiteren werden Druckversuche üblicherweise mit konstanter Verformungsrate von 1% der Anfangshöhe des Probenkörpers pro Minute durchgeführt. Bei einer durch den Bildrahmen festgelegten maximalen Probengröße von 60  $\mu\text{m}$  würde daraus eine Verformungsgeschwindigkeit von 0.01  $\mu\text{m/s}$  resultieren. Für Verfahrensschritte von 10 nm ist das Gerät nicht ausgelegt. Die verwendete Geschwindigkeit beträgt 100 nm/s, die aber durch die Verwendung des Piezokristalls in Schritten erfolgt und nicht wie üblich kontinuierlich. Man könnte daher diese Verformung als aufeinanderfolgende Stöße betrachten, was gegebenenfalls zu Änderungen der gemessenen Kennwerten gegenüber herkömmlichen makroskopischen Verfahren führen könnte. Da aber gleichzeitig der Stempel auf Federn gelagert ist, werden Verformungsmechanismen durch die Stöße minimiert. Gleichzeitig führt dies auch dazu, dass die angelegte Verfahrensgeschwindigkeit der Probe nicht vollständig zugeführt wird, sondern ebenfalls reduziert ist. Somit kann die angegebene Verformungsgeschwindigkeit nicht zu Vergleichen herangezogen werden.

Da die Verformung über den Verfahrensweg nicht gemessen werden kann, erfolgte dies in dieser Arbeit über das Messen des Abstandes zwischen Stempel und Probenhalter in den aufgenommenen Transmissionsbildern. Eine solche direkte Messung ist im Allgemeinen auch einer indirekten Messung über den Verfahrensweg vorzuziehen. Durch das Messen aller Durchmesser  $D_n$  in den 2D-Bildebenen, dessen Normale die Deformationsachse ist, und der Bildung eines Mittelwertes  $D_m = \sum D_n/n$  für alle Deformationsschritte, kann über  $\epsilon_{trans} = \Delta D_m/D_{m0}$  die Querdehnung bestimmt werden. Die Verformung wird immer wieder für die Aufnahme von Tomogrammen unterbrochen. Die Verformungsschritte des Druckversuches zwischen den tomographischen Messungen betragen 1-3  $\mu\text{m}$  je nach Steifigkeit der Probe. Vom jeweiligen Verformungsschritt kommen nur etwa 10% in der Probe als Verformung an, der Rest ist elastische Verformung des Versuchsaufbaus.

Die langen Messzeiten von mehr als 12 Stunden für die Tomographie führen dazu, dass zusätzlich ein geringes Maß an Kriechen zur gemessenen Verformung beiträgt. Bei tomographischen Messungen ergibt sich bei realistischer Betrachtung der

Arbeitszeiten eine Messung pro Tag. Da für den kompletten Druckversuch 20-40 Aufnahmen durchgeführt werden, beträgt die Messzeit unter Berücksichtigung der Arbeitszeiten ebenso viele Tage. Alle Tomogramme wurden in einem Winkelbereich von  $148^\circ$  gemessen. Von der porösen Probe wurden 1201 Projektionen gemessen, woraus eine Winkelauflösung von  $0,12^\circ$  folgt. Die Ti-Mg Probe wurde mit 1001 Projektionen gemessen, es folgt eine Winkelauflösung von  $0,15^\circ$ . Die Belichtungszeiten für jede Projektion betrug 12 s für die poröse Probe und 25 s für das Komposit. Die höhere Belichtung ergibt sich aus der erhöhten Absorption durch mehr Material, aufgrund von größerer Probengeometrie und Füllung der Poren mit Mg, sowie aus dem geringeren Kontrast zwischen Ti und Mg im Vergleich zum Kontrast zwischen Luft und Titan.

### 3.1.2 Rahmenbedingungen für die Druckprobe

Aus der Messmethode ergibt sich, dass sich die Probe komplett im Sichtfenster befinden muss, das  $64 \mu\text{m}^3$  für die gewählte Auflösung von 120 nm ist (bei 50 nm Auflösung wären dies  $16 \mu\text{m}^3$ ). Für Druckproben können unterschiedliche Formen gewählt werden. Für eine möglichst gleichförmige Verformung werden vorzugsweise Zylinder verwendet. Die zylindrische Probenform begünstigt auch die tomographische Messung, da eine Positionierung der Probenachse auf der Drehachse bei rotationssymmetrischen Teilen einfacher ist. Aufgrund der Größe des Sichtfensters ergibt sich nun, dass Höhe  $h_0$  und Durchmesser  $d_0$  der Probe kleiner als  $64 \mu\text{m}$  sein müssen. Da Stempel und Probenhalter zur Messung der Dehnung immer gut im Bild sein müssen, empfiehlt es sich, eine Höhe kleiner als  $60 \mu\text{m}$  zu wählen. Für einen Zylinderstauchversuch wird ein Verhältnisbereich von Höhe und Durchmesser definiert (siehe Formel), der Relationshöhe oder Aspektverhältnis genannt wird.

$$1 \leq \frac{h_0}{d_0} \leq 2$$

Die Norm empfiehlt eine Relationshöhe von 1,5 oder größer. Für eine Probe mit einer Höhe von  $60 \mu\text{m}$  folgt ein Durchmesser von  $30\text{-}40 \mu\text{m}$ . Weitere Einflussfaktoren für die Probengröße sind Strukturgröße, Absorption des Materials und statistische Relevanz der Strukturgröße für die angestrebte Analyse. Die Strukturgröße gibt die benötigte Auflösung vor und damit die Größe der Probe. Die maximale Probengröße kann auch durch das zu untersuchende Material vorgegeben sein, wenn die Röntgenabsorption sehr hoch ist und nur kleine Volumen durchleuchtet werden können. Ein minimales Probenvolumen kann über die Anzahl der zu untersuchenden Strukturmerkmale statistisch relevant sein. Für eine Auswertung der Tomographiedaten kann es gleichermaßen wichtig sein, die Anzahl der zu analysierenden Merkmale sowie insgesamt die Bildgröße so klein wie möglich zu halten, da sich aus der Natur der 3D-Bilddaten schnell sehr lange Rechenzeiten ergeben. Als Strukturmerkmale werden in dieser Arbeit Ringe im Netzwerk betrachtet, siehe Abschnitt 3.4. Um die

Rechenzeit in einem akzeptablen Rahmen zu halten und eine ausreichende Anzahl an Ringen zu haben, werden 1000-2000 Ringe in einer Probe angestrebt. Es hat sich herausgestellt, dass sich bei den hier betrachteten  $\mu\text{m}$  Strukturen die gewünschten Bedingungen am besten im Bereich  $h_0$ : 40-50  $\mu\text{m}$  und  $d_0$  20-24  $\mu\text{m}$  erfüllen lassen.

## 3.2 Probenherstellung

In diesem Abschnitt werden alle Schritte zur Probenherstellung aus den Ausgangsmaterialien geschildert. Die verwendeten Metalle sind im Abschnitt 3.2.1 mit den dazugehörigen Lieferanten aufgelistet. Eine Beschreibung der für das Entlegieren nötigen Schritte ist im Abschnitt 3.2.3 zu finden, eine ausführliche theoretische Beschreibung für das LMD in Kapitel 2.4.

### 3.2.1 Materialien

Für die Herstellung der Ausgangslegierung sowie für das Metallbad beim LMD wurden hochreine Metallelemente verwendet. In Tabelle 3.2 sind diese aufgeführt mit Reinheitsgrad, Hersteller und Form. Die Zielzusammensetzung für die Ausgangslegierung ist 30 at.% Ti und 70 at.% Cu. Die Rohmaterialien wurden mit der Feinwaage abgemessen, um eine 3 g Probe mit genannter Zusammensetzung zu erhalten.

Metall	Reinheit	Form	Hersteller
Titan	99,99%	Granulat	Alfa Aesar GmbH & Co. KG
Kupfer	99,99%	Blech	Alfa Aesar GmbH & Co. KG
Magnesium	99,98%	Granulat	Alfa Aesar GmbH & Co. KG

TABELLE 3.2: Verwendete Materialien und Hersteller

### 3.2.2 Schmelzen und Gießen der Ausgangslegierung

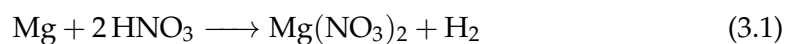
Die abgemessenen Metalle wurden in einem Lichtbogenofen (MAM-1, Edmund Bühler GmbH, Germany) 20 mal aufgeschmolzen, um eine gute Mischung der Elemente in der Legierung zu gewährleisten. Das Aufschmelzen erfolgte gegen Atmosphärendruck in Argon-Schutzatmosphäre unter einem Druck von -0,3 bar, um ein Oxidieren der Ausgangslegierung zu verhindern. Zur Sicherstellung der Sauerstofffreiheit der Schutzatmosphäre wurde vor dem Schmelzen der Probe eine reine Titankegel von etwa 1 g aufgeschmolzen. Eine integrierte Unterdruck-Gießvorrichtung am Lichtbogenofen wurde nach dem wiederholten Aufschmelzen genutzt, um ein zylindrisches Stäbchen von ca. 2 cm Länge zu gießen. Von diesem Stäbchen wurden

zwei Stücke von etwa 3 mm mit Hilfe einer Diamantdrahtsäge (Well, Diamantdrahtsagen GmbH, Germany) zur weiteren Verarbeitung ausgeschnitten.

### 3.2.3 Flüssigmetallentlegieren mit Magnesium

Die 3 mm langen zylindrischen Ausgangslegierungen wurden in einen Kohlenstofftiegel gegeben und dieser mit Magnesiumgranulat gefüllt. Die Zylinder wurden so in dem Tiegel platziert, dass sie ein Stück aus diesem herausragten. So wird sichergestellt, dass die Probe und ihre Orientierung nach dem Aufschmelzen des Magnesiums zu erkennen bleibt. Für die Herstellung der Referenzprobe zur Messung der Dichte ist dies nicht von Bedeutung. Anschließend wurde der Tiegel mit den Proben in einem Infrarotofen (IRF 10, Behr Labor-Technik GmbH, Germany) unter fließendes Argon gestellt und dort für 30 Min. vor dem Heizen belassen, um sicherzustellen, dass der Sauerstoffgehalt im Ofen so gering ist, dass das Magnesium nicht durchoxidiert. Nach der Wartezeit wird der Ofen auf 800°C geheizt und nach 10 Min. halten der Temperatur abgeschaltet. Die Probe wird unter fließendem Argon im Ofen abgekühlt, ohne Gefahr zu laufen, dass das heiße Magnesium, wenn es aus dem Ofen kommt, an der Luft sofort oxidiert.

Die Struktur von porösem Titan, das durch LMD hergestellt wurde, liegt nach dem LMD als Kompositmaterial aus einer separierten Titanphase und einer MgCu Legierung vor, in der bei ausreichend großem Mg-Bad und Prozesszeit nur eine geringe Menge Kupfer in der Magnesiumphase der Probe gelöst ist. Um die Struktur des Titans aus dem Komposit zu befreien, wird 3M Salpetersäure verwendet. Diese löst durch eine chemische Reaktion die Mg-Cu-Legierung. Die Reaktionsgleichungen zwischen Magnesium und Salpetersäure ( $HNO_3$ ) sind zu sehen in den Formeln 3.1 und 3.2 und die zwischen Kupfer und Salpetersäure in den Gleichungen 3.3 und 3.4. Titan ist nicht reaktiv mit Salpetersäure. Die Reaktionsgleichungen geben darüber aufschluss, dass die Reaktionsprodukte entweder gasförmig (Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid), flüssig (Wasser) oder Salze (Magnesiumnitrate und Kupfernitrat) sind. Diese sind leicht löslich in wässrigen Lösungen. Wie gewünscht bleibt nur noch die Titanphase in fester Form. Da die entstehenden Gase giftig sind, muss sichergestellt werden, dass in einer sicheren Umgebung gearbeitet wird. Das Separieren der Titanphase in Salpetersäure hat keinen nennenswerten Einfluss auf die Struktur des Titans. Es liegt vor und nach dem Trennen aus dem Komposit in der gleichen, für poröse Metalle typischen Schwammstruktur vor [93]. Generell kann auf eine weitere Behandlung mit Säure verzichtet werden, wenn als Endprodukt ein Zwei-Phasen-Komposit gewünscht ist.



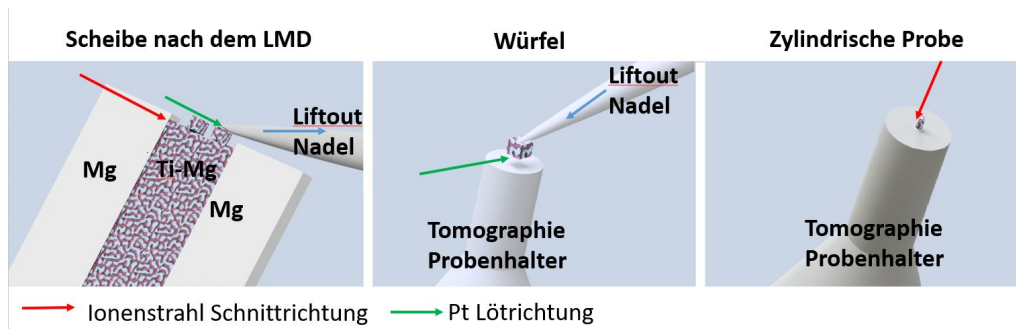
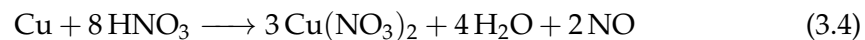
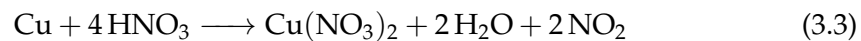
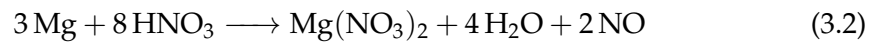


ABBILDUNG 3.3: Ionenstrahlschneiden der Druckproben. Links: Freischnitt von Würfeln aus der entlegierten Scheibe, wie dargestellt befindet sich die Probe noch umgeben von Magnesium nach dem Erstarren. Mitte: Nach dem Herauslösen des Würfels wird dieser auf dem Probenhalter für den Druckversuch im Tomographen platziert und angelötet. Rechts: Probenformzuschnitt zu einem Zylinder.



### 3.2.4 Probenzuschnitt

Die entlegierte zweiphasige Kompositprobe, die für die mechanischen Tests vorgesehen ist, wurde so im Tiegel platziert, dass die Position und Orientierung der Zylinderform der Ausgangslegierung zu erkennen ist. Dies ermöglicht das Aufschneiden entlang der Zylinderachse mittels Diamantdrahtsäge. Es wurde eine etwa 150  $\mu\text{m}$  dicke Scheibe entlang der Achse entnommen und anschließend an eine Nadel geklebt, so dass der obere Millimeter der Probe über die Nadelspitze hinausragt. Das Anbringen der Probenscheibe aus dem Titan-Magnesium Komposit an der Nadel ermöglicht eine gute Ausrichtung im PFIB zum Ausschneiden von kleinen Proben-teilen für die Tomographie. Zuerst wurde die Scheibe in den obersten 80  $\mu\text{m}$  auf 60  $\mu\text{m}$  mit dem Ionenstrahl gedünnt. Anschließend wurden Würfel von 60x60x60  $\mu\text{m}$  aus der Scheibe geschnitten, die nur an einer dünnen Brücke mit der Restscheibe verbunden sind. Eine Illustration der Schritte ist in Figur 3.3 zu sehen.

Das zum Schneiden verwendete PFIB ermöglicht "lift out" von Proben. Dazu wird eine Nadel in die Kammer gefahren und sehr dicht neben dem Würfel platziert. Mit Platin wird der Würfel dann an die Nadel gelötet und anschließend die Brücke zur Scheibe mit dem Ionenstrahl entfernt. Die Nadel wird wieder eingefahren und die Scheibe mit einem Probenhalter für Druckversuche im Tomographen ausgetauscht.

Der Würfel wird nun mit Hilfe der Nadel auf dem Probenhalter platziert und mit Pt angelötet. Daraufhin kann mit dem Ionenstrahl die Nadel wieder vom Würfel gelöst werden. Ist der Würfel auf dem Probenhalter befestigt, kann begonnen werden, die gewünschte Probengeometrie (siehe 3.3) aus dem Würfel zu schneiden. Dabei muss darauf geachtet werden, dass nicht alles Pt Lot entfernt wird, da sonst die Probe vom Halter fallen kann. Nach dem groben Formschnitt mit hohen Ionenstrahlströmen wird ein Feinschnitt zur Herstellung einer guten Oberflächengüte mit 1 nA Ionenstrahlstrom durchgeführt. Der geringe Strom reduziert stark die Artefaktbildung durch das Schneiden, oft als "curtaining effect" bezeichnet.

### 3.3 Dichtemessung

Die Enddichte von porösem Titan wurde gemessen, um einen Parameter zu haben an dem die Segmentation optimieren zu können. Zur Dichtemessung wurde das Archimedische Prinzip verwendet. Es wird die Gewichtsänderung in zwei Medien bestimmt, hierzu wurde eine Feinwaage (ME 365, Sartorius AG, Germany) mit geeignetem Aufbau verwendet. Dabei wurde Diethylphthalat DEP als flüssiges Medium genutzt, da diese Flüssigkeit eine hohe Viskosität mit guter Benetzungsfähigkeit aufweist. Dies ist nötig um sicherzustellen, dass alle kleinen Poren im porösen Titan gefüllt sind. Das zweite Medium ist Luft. Bevor das Gewicht der Titanprobe an Luft,  $G_1$ , gemessen wurde, wurde die Probe 24 Stunden exsikkiert. Dieses Vorgehen stellt sicher, dass kein adsorbiertes Wasser das Ergebnis verfälscht. Eine stetige Gewichtszunahme der Probe an Luft wurde nicht beobachtet, daher kann davon ausgegangen werden, dass im Messzeitraum keine nennenswerte Adsorption von Wasser aus der Laborluft stattgefunden hat. Anschließend wurde die Probe in DEP gegeben und dort 24 Stunden belassen, um eine vollständige Benetzung und Ausfüllung aller Poren zu gewährleisten. Danach wurde das Gewicht der Probe in DEP,  $G_2$ , gemessen und anschließend die Probe entnommen, überflüssiges DEP abgetupft und die Probe mit gefüllten Poren an Luft,  $G_3$ , gemessen. Aus diesen Messungen lassen sich diese folgenden Dichten bestimmen: Die geometrische Dichte, siehe Gleichung 3.5, die sich aus der Masse der Probe geteilt durch das Volumen der Probengeometrie (Titanvolumen und Porenvolumen) ergibt.

$$\rho_{\text{geom}} = \frac{G_1}{G_3 - G_2}(\rho_{\text{DEP}} - \rho_{\text{Luft}}) + \rho_{\text{Luft}} \quad (3.5)$$

Und die Bulkdichte, siehe Gleichung 3.6, bei der die Masse durch das Volumen ohne die offenen Poren geteilt wird. Diese sollte mit der Dichte von Ti übereinstimmen bei Abweichung würde das auf unvollständiges Entlegieren schließen.

$$\rho_{\text{Bulk}} = \frac{G_1}{G_1 - G_2}(\rho_{\text{DEP}} - \rho_{\text{Luft}}) + \rho_{\text{Luft}} \quad (3.6)$$

## 3.4 Datenanalyse: Von der Rekonstruktion zu den Ergebnissen

### 3.4.1 Rekonstruktion, Segmentation und Skelett-Erstellung

Wie aus Schematik 3.1 zu ersehen, erfolgen nach der Rekonstruktion der Tomogramme, rechnerische Bearbeitungsschritte für alle Schritte der Verformung. Begonnen wird mit einer Ausrichtung der Bilder mittels Registrierung, was dafür sorgt, dass die Probe für alle Verformungsschritte immer in etwa demselben Bereich des Bildes zu finden ist. Um die Rechenzeit für diesen und die folgenden Schritte zu reduzieren, wird zuerst das Bild zugeschnitten, also in seiner Größe reduziert. Dazu wird so viel vom Bild weggeschnitten, dass möglichst wenig leere Voxel um die Probe dargestellt werden. Auch der Probenhalter wird aus dem Bild entfernt, da der in späteren Rechenschritten zu Problemen führen würde. Anschließend werden die Rekonstruktionen segmentiert. Das bedeutet, die 3D-Grauwertbilder der Rekonstruktion werden in binäre Bilder überführt. In dieser Repräsentation entsprechen weiße Voxel der Titanphase und schwarze nicht. Damit die Segmentierung mit zufriedenstellender Genauigkeit der Realität entspricht, werden die Grauwerte einheitlich so angepasst, dass der Segmentierungsalgorithmus "Otsu-Thresholding" [88] für alle Rekonstruktionen im Mittel möglichst dicht an dem physikalisch gemessenen Volumenanteil liegt. So wird eine einheitliche Grauwertkorrektur für alle Rekonstruktionen gewählt. Es wird also nicht für jede Rekonstruktion der Grauwert individuell so angepasst dass diese dem physikalischen Wert entspricht.

In dieser Arbeit wurde darauf gesetzt, den Volumenanteil, gemessen am Anteil der weißen Voxel in den segmentierten Bildern, mit dem gemessenen Volumenanteil zu vergleichen, was die Auswahl auf eine physikalische Grundlage stellt. Aber im Zusammenspiel mit dem Algorithmus können dadurch auch Verzerrungen der Realität entstehen. Z.B. werden größere Gebiete mit Masse überproportional heller dargestellt als kleinere. Wenn jetzt eine Grauwertgrenze eingefügt wird, kann es bei porösen Proben passieren, dass die großen Ligamente größer dargestellt werden und dafür kleinere verschwinden. Ein Optimum zu finden, um komplizierte Geometrien richtig zu segmentieren, ist ein viel diskutiertes Thema, siehe z.B. [94–96]. Vor der Segmentierung der Daten wurde ein 3D-Gaussfilter mit Radius 2 über das Bild laufen gelassen. Dies bewirkt im segmentierten Bild, dass die Darstellung der Oberflächen glatter ist und realistischer erscheint. Außer auf Messungen der Oberfläche über das 3D-Bild hat der Filter keinen Einfluss auf übliche Auswertungen der Bilddaten. Generell ist eine Auswertung der Oberfläche von Rekonstruktionen auf Grund sich akkumulierender Fehler durch Messmethode, Segmentierung und weiteren Bildbearbeitungen mit Vorsicht zu bewerten. Aus diesen Grund wurde hier darauf verzichtet, eine solche Auswertung vorzunehmen. Die rekonstruierten Strukturen wurden auf Dichte und Genus untersucht mithilfe von ImageJ. In der Literatur

wird der Genus auch oft Konnektivität genannt, in dieser Arbeit wurde der im BoneJ tool für ImageJ implementierte Algorithmus [51] zur Berechnung der Konnektivität genutzt. Dieser basiert auf der Berechnung der Euler-Charakteristik, siehe Kapitel 2. Ein weiterer Algorithmus aus dem Werkzeugkasten wurde dazu verwendet die Bilder nach der Segmentierung zu skeletonisieren. Der Algorithmus reduziert die Ligamente in dem segmentierten Bild auf Linien aus einem Voxel und gibt ein Bild davon aus. Ein Beispiel wie ein Skelett in der Rekonstruktion aussieht, gibt die Abbildung 3.5. Der Algorithmus definiert aus den Bilddaten Knotenpunkte und gibt diese als Liste aus. Dabei werden Punkte als Knoten ausgewählt, die in Gruppierungen von drei Voxeln auftreten [97].

### 3.4.2 Ringanalyse

Die Knoten und ihre Verbindungen des Skeletts können als Graph dargestellt werden, was es möglich macht, die dafür entwickelten mathematischen Werkzeuge zu nutzen, um möglichst Rechenzeit optimiert eine Analyse der Struktur bezüglich ihrer Ringbasis durchzuführen. Wie zuvor erwähnt hat Ziehmer [17] die Graphentheorie zuerst genutzt, um bikontinuierliche Strukturen zu untersuchen mit einem Fokus auf strukturelle Ringe. Der hier verwendete Ansatz zur Übertragung des Skeletts auf eine Graphenrepräsentation entspricht dem von Ziehmer et al. Dazu werden die Skelettdaten in einen schlichten Graphen überführt. Das bedeutet, der Graph ist ungerichtet (keine Richtungsabhängigkeit der Kanten), enthält keine Mehrfachkanten und ist ohne Schleifen (jede Kante ist eine Menge aus zwei unterschiedlichen Knoten). Dazu werden aus den Skelettdaten alle Schleifen, doppelte Knoten und Kanten entfernt. Die Knoten in den Skelettdaten sind Raumkoordinaten in  $\mu\text{m}$ , die aus der Position in der Rekonstruktion bestimmt sind. Im Graphen werden Knoten als ganze Zahl durchnummeriert dargestellt. Welche Knotenzahl welcher Koordinate entspricht, wird für später gespeichert, um die aus dem Graphen bestimmten Ringe später wieder ihre räumliche Position und Ausdehnung zu geben. Was in der Struktur von Ziehmer et al. als Ring beschrieben wird, entspricht der graphentheoretischen Beschreibung eines Kreises. Ein Kreis in einem Graphen  $G = (V, E)$  mit Knotenmenge  $V$  und Kantenmenge  $E$  mit zwei oder mehr Knoten ist ein distinkter Pfad im Graphen, in dem nur der erste und letzte Knoten gleich sind. Ein Pfad (auch Weg) ist eine Folge von Knoten, in der zwei aufeinanderfolgende Knoten über eine Kante verbunden sind.

Ein Graph, der nur aus Kreisen besteht, wird in dieser Arbeit als Ringgraph bezeichnet. Die Ringe eines solchen Graphens bilden einen Vektorraum. Das heißt, nicht alle Ringe, die in einem Graphen beschrieben werden können, sind notwendig, um den Ringgraphen zu definieren. Ein Satz an Ringen, in dem alle Ringe linear unabhängig sind und den Graphen vollständig beschreiben, wird Basis genannt. Daraus folgt, dass für eine Beschreibung der Probe als Ringgraph eine solche Basis für den

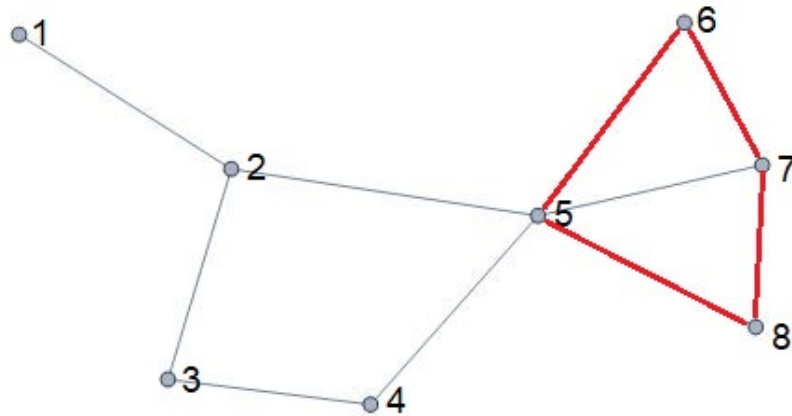


ABBILDUNG 3.4: Beispiel eines schlichten Graphen. In Rot ist ein Kreis markiert, und die Knoten des Graphen sind nummeriert.

aus den Daten erzeugten Graphen berechnet werden muss.

Zur Verdeutlichung ein Beispiel: In Abbildung 3.4 ist ein schlichter Graph mit 8 Knoten und 10 Kanten abgebildet. Die Knoten sind nummeriert und die Kanten können über ein Paar an Knoten  $\{K_1, K_2\}$  dargestellt werden. Ein Pfad ergibt sich jetzt durch eine Abfolge an Knoten, die über Kanten verbunden sind. Z.B. kann man über den Pfad  $(1,2,3)$  von 1 nach 3 gehen, wobei die Kanten  $\{1,2\}$  und  $\{2,3\}$  beschriftet werden. Um einen Kreis im Graphen zu beschreiten, muss der erste Knoten und der letzte derselbe sein, und keine Kante darf zweimal überschritten werden. Ein Kreis im Beispielgraphen, siehe Abbildung 3.4, ist in Rot dargestellt und kann über die geordnete Knotenfolge als  $(5,6,7,8,5)$  beschrieben werden. Dieser Kreis lässt sich gut nutzen, um lineare Unabhängigkeit und Basen von Kreisen zu verstehen; denn wie man sehen kann, wird der Kreis durch eine Kante  $\{5,7\}$  unterteilt. Man könnte also diesen Ring in zwei weitere Kreise unterteilen, nämlich  $(5,6,7,5)$  und  $(5,7,8,5)$ . Bei einer solchen Kombination kann gesagt werden, dass diese Kreise linear abhängig sind, da wir den dritten Ring immer durch eine Kombination der anderen Kreise darstellen können. Es befindet sich ein weiterer Ring im Beispiel mit der Knotenfolge  $(2,3,4,5,2)$ . Dieser ist linear unabhängig von den anderen Kreisen und lässt sich nur so beschreiben. Wir erhalten für diesen Graphen also nur eine Basis, wenn dieser Ring in der Basis enthalten ist. Von den anderen drei Kreisen müssen noch zwei ausgewählt werden, um eine Basis zu erhalten. Daraus folgt auch, dass dieser Graph drei unabhängige Ringe enthält. Wird nun der Knoten 1 entfernt, kann man den Graphen komplett über die Basis der Ringe beschreiben, somit ist der Graph ein Ringgraph. Eine effiziente Methode, um zu berechnen, wie viele Ringe die Basis eines Ringgraphen hat, funktioniert über die Berechnung der zyklomatischen Zahl  $\mu(G)$  mit der Anzahl der Zusammenhangskomponenten  $\kappa$  des Graphen. Die zyklomatische Zahl  $\mu(G)$  gibt somit die Dimension des Vektorraumes an [98].

$$\mu(G) = E - V + \kappa \quad (3.7)$$

Die zyklomatische Zahl ist ebenfalls ein Maß für die Konnektivität einer Struktur.

Da es für einen Ringgraphen mit vielen Ringen viele mögliche Basen gibt, ist es wichtig, sich damit zu beschäftigen, welche Basis physikalisch am sinnvollsten als Modell für die Probe dienen kann, und die über die Verformung erzwungenen Änderungen am Graphen eine möglichst stabile Basis beschreibt. Dazu sollte die Basis aus den physikalisch kleinsten Ringen gewählt werden. Die Kanten des Graphen werden mit den euklidischen Längen der Ligamenten, bestimmt aus den Abständen der dazugehörigen Knoten, gewichtet. Daraus folgt ein schlichter gewichteter Graph, von dem die minimal gewichtete Kreisbasis berechnet wird. Dazu wurde der Algorithmus [99], entwickelt von Kavitha et al., verwendet, welcher in der Python Bibliothek Networkx [100] implementiert ist. Siehe Anhang B für die genaue Implementation.

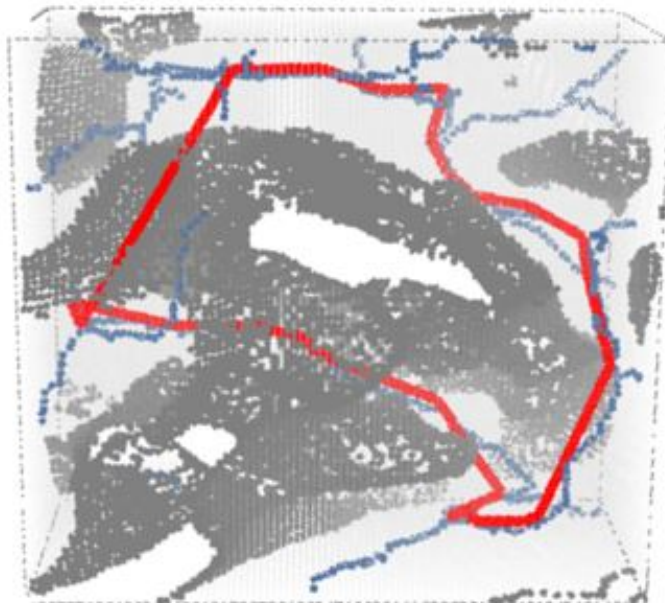


ABBILDUNG 3.5: Beispiel eines Ringes in der Rekonstruktion der porösen Titanprobe. Ring in Rot, das Skelett in Blau und die Rekonstruktion in Grau.

Den Ringen werden nun die Koordinaten wieder zugeordnet und sie können räumlich dargestellt und ausgewertet werden. Die Rückzuordnung der in Python bestimmten Ringe auf ihre räumliche Repräsentation in Mathematica kann in Anhang A eingesehen werden. In Abbildung 3.5 ist ein solcher Ring in Rot dargestellt. Zum besseren Verständnis ist die Rekonstruktion der Umgebung in Grau mit abgebildet und auch das Skelett in Blau.

Für eine detaillierte Untersuchung der Ringe müssen Parameter berechnet werden, die eine Aussage über Änderungen während der Verformung treffen können. Als

Maß für die Änderung der richtungsabhängigen Ausdehnung der Ringe in der Struktur wurde das Trägheitsmoment gewählt. Das Trägheitsmoment in der eigentlichen physikalischen Bedeutung ist der Widerstand gegen Rotation. In dieser Arbeit wird es einfach als ein quadrierter mittlerer Abstand genutzt. Da die Ringe 3D-Linienobjekte sind und keine variierenden Massen besitzen, ergibt sich folgende Formel:

$$I = \int_{\{x,y,z\} \in s} \begin{pmatrix} y^2 + z^2 & -xy & -xz \\ -yx & x^2 + z^2 & -yz \\ -zx & -zy & x^2 + y^2 \end{pmatrix} ds \quad (3.8)$$

Das Trägheitsmoment  $I$  wurde mit oben genannter Formel für alle Ringe im Bezug auf den Schwerpunkt des jeweiligen Rings berechnet. Von jedem Trägheitsmoment der Ringe wurde der Anteil des Rotationswiderstand um die Deformationsachse und orthogonal dazu bestimmt. Dazu wird die Projektion des Trägheitstensors für die Rotationsachse bestimmt, die orthogonal auf der Orientierung, die von Interesse ist, steht. Das bedeutet z.B. das der Rotationswiderstands um die Deformationsachse ein Maß für die Ausdehnung in der x-y Ebene ist. Im Folgenden wird von Trägheitsmomenten für bestimmte Orientierungen gesprochen, wobei die Orientierung die jeweiligen Ebenen repräsentiert und nicht die Rotationsachse.

Für einen beliebig geformten Ring lassen sich aus dem beschriebenen Tensor die Hauptträgheitsachsen bestimmen, indem das Eigensystem gelöst wird. Die Eigenvektoren geben die Richtung (Achse) an und die Eigenwerte die Hauptträgheitsmomente.

$$\Phi = \cos^{-1} \frac{\vec{v}_x \cdot \vec{e}_{\text{achse}}}{|\vec{v}_x| \cdot |\vec{e}_{\text{achse}}|} \quad (3.9)$$

Die Hauptachse, bei der das dazugehörige Hauptträgheitsmoment maximal groß ist, beschreibt die Richtung orthogonal zu der Ebene, in der ein Ring seine maximale Ausdehnung hat. Daraus lässt sich einfach ein Maß für die Orientierung eines Ringes bestimmen, indem man den Winkel  $\Phi$  der Hauptachse  $\vec{v}_x$  zu den Achsen des globalen Koordinatensystems  $\vec{e}_{\text{achse}}$  berechnet, siehe Formel 3.9. Die genaue Umsetzung der Auswertung der Ringdaten mithilfe der Trägheitsmomente kann im Anhang C eingesehen werden.

### 3.5 Röntgenbeugungsmessung

Röntgenmessungen an Ti-Mg Proben wurden an einem Xenocs Xeuss 3.0 (SAXS) Labormessgerät durchgeführt. Die Proben wurden auf eine Dicke von ca. 100  $\mu\text{m}$  geschnitten, um Röntgenmessungen in Transmission zu erleichtern. Die Scheibe wurde aus der Probe mit erstarrtem Magnesium herum herausgeschnitten und hat von daher auf beiden Seiten der Probe Magnesium ohne die Titanstruktur. Der beinhaltete

Teil mit der bikontinuierlichen Ti-Mg Struktur betrug etwa  $1 \text{ mm}^2$  und ließ sich in der Kamera gut vom Magnesiumteil unterscheiden, was eine gute Positionierung des Strahls auf der Probe ermöglichte.

Als Röntgenquelle diente eine Mikrofokusröhre mit Kupferanode, die mit 50 kV und 0,6 mA betrieben wurde. Die Spotgröße auf der Probe wurde auf  $500 \text{ }\mu\text{m} \times 500 \text{ }\mu\text{m}$  eingestellt. Die Wellenlänge von  $1.5406 \text{ \AA}$  in Kombination mit einer Probenstärke von  $100 \text{ }\mu\text{m}$  und einem zu etwa der Hälfte aus Mg bestehenden Material führte zu einer ausreichend hohen Transmission. Der gewählte Abstand zwischen Probe und Detektor betrug 68 mm, und die Gesamtgröße des Bildes betrug  $1341 \times 1164$  Pixel von  $172 \text{ }\mu\text{m}$  Größe, die jeweils aus 6 Detektorbildern an verschiedenen seitlichen Positionen zusammengesetzt wurden, um die Gesamtgröße abzudecken. Pro Bild wurde 1 h lang gemessen, es ergibt sich also eine Gesamtmesszeit von 6 h. Die Proben wurden in einer Standard SAXS-Probenhalterung befestigt, die mit Tesafilm fixiert war. Das SAXS-Signal des Tesafilms wurde separat mit den gleichen Parametern gemessen und von den gemessenen Mustern subtrahiert.

## Kapitel 4

# Ergebnisse

### 4.1 Poröses Titan

#### 4.1.1 Spannungs-Dehnungs-Antwort der porösen Probe

Wie in Kapitel 3 bereits erläutert, wurden die Mikro-Druckversuche im Nanotomographen durchgeführt, und der dazugehörige Messapparat misst den Verfahrweg des Piezokristalls und die auftretende Kraft. Die Strecke, die durch den Kristall zurückgelegt wird, bietet daher keine adäquate Grundlage für die Erfassung der Dehnung. Daher wurden hier im ersten Schritt in den aufgenommenen Tomogrammen das Transmissionsbild für den Startwinkel genommen und der Abstand zwischen Diamantstempel und Probenhalter manuell gemessen. Dies ist eine relativ genaue Methode, um die Verschiebung zu bestimmen. Die Auflösung des Tomographen bei diesem Versuch, etwa 120 nm plus eine Ungenauigkeit durch das Lokalisieren der Grenzflächen per Auge, lässt uns den Fehler in etwa auf  $\pm 300$  nm abschätzen. Auf die gesamte Probe bezogen ergibt sich ein relativer Fehler von etwa 0,75%.

Aus der Verschiebung lässt sich die Ingenieurs-Dehnung bestimmen. Im Weiteren wurden mithilfe von Bildanalyse integriert in der Software Mathematica (Wolfram Research Inc., USA) in den Rekonstruktionen die Durchmesser aller Schnittbilder entlang der Z-Achse (Zylinderachse der Probe, senkrecht auf dem Querschnitt) bestimmt und die Änderung des Mittelwerts genommen, um die transversale Dehnung zu bestimmen. Aus diesen Werten lassen sich nun die wahre Dehnung und Spannung sowie die Querkontraktionszahl bestimmen. Die resultierende wahre Spannungs-Dehnungs-Kurve ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Jeder Punkt stellt eine komplette Rekonstruktion dar, die diesem Verformungszustand entspricht.

Über eine lineare Anpassung der ersten fünf Datenpunkte wurde der E-Modul für die Struktur bestimmt. Durch Verschiebung der so erlangten Geraden auf die 0.2% Dehnung lässt sich die  $R_{p0,2}$  Streckgrenze bestimmen. Es ergaben sich folgende Werte für die poröse Probe:  $R_{p0,2} = 55,35$  MPa,  $E = 3,5 \pm 0,16$  GPa und eine Querkontraktionszahl von  $\nu = 0,355$ . Die abgebildete Kurve zeigt die charakteristischen Merkmale eines linearen elastischen Bereichs, gefolgt von einem Übergang

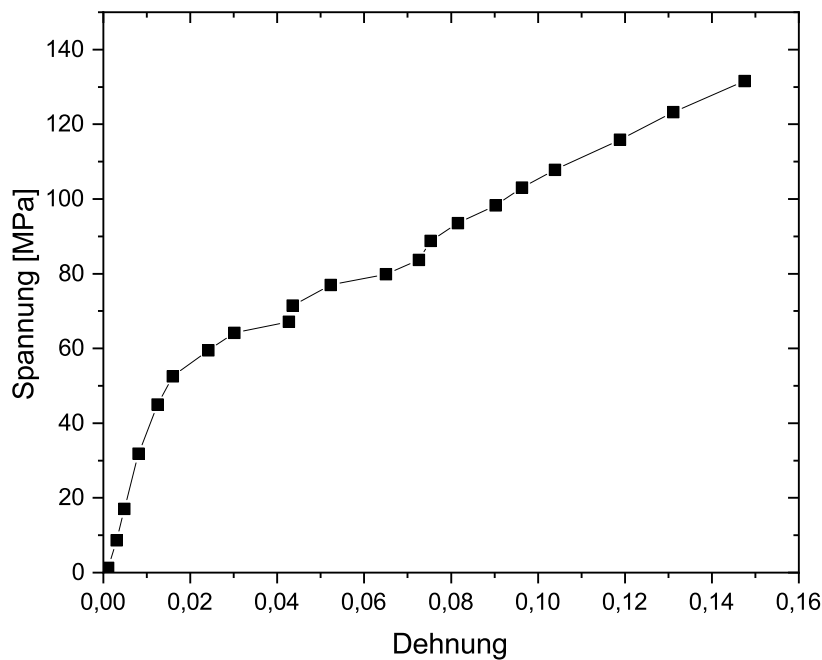


ABBILDUNG 4.1: Die wahre Spannungs-Dehnungs-Kurve des mikroskopischen Druckversuchs an porösem Titanium durchgeführt im Tomographen. Für jeden Punkt in der Kurve gibt es eine volle Rekonstruktion der Probe zum angezeigten Punkt der Verformung.

in einen elastisch-plastischen Bereich. Die Steigung im elastisch-plastischen Bereich gibt einen Hinweis auf auftretende Kaltverfestigung und/oder auftretende Verdichtung der offenen Netzwerkstrukturen. Für die Netzwerkstruktur könnte eine Verdichtung bedeuten, dass die Anzahl der Verbindungen durch Kontaktbildung der Ligamente steigt.

#### 4.1.2 REM, Rekonstruktionen und Ringgraphen

Vor der Durchführung der Druckversuche im Tomographen wurden REM Aufnahmen der Mikro-Säule gemacht, die in Abbildung 4.2 vor dem Herauslösen des Magnesiums, a), und danach, b), dargestellt sind. Für alle aufgenommenen Tomogramme wurden die Rekonstruktionen und Ringbasen, wie in Kapitel 3 beschrieben, berechnet. Die Probe vor der Verformung hat 1677 Ringe, die Änderung der Ringanzahl folgt der Änderung der Ringdichte und wird im nächsten Abschnitt genauer erläutert, siehe Abbildung 4.6. Abbildung 4.3 zeigt drei Beispielbilder von segmentierten Rekonstruktionen und den dazugehörigen Ringgraphen. In Abbildung 4.4 sind die Mittelebenen vor der Segmentierung, nach der Kontrast-Anpassung und Filterung, für den unverformten Zustand, dargestellt. Sowohl in Abbildung 4.3 als auch in 4.4 ist die bikontinuierliche Struktur von Titan und Porenraum nach dem

Flüssigmetallentlegieren gut zu erkennen. Es wird in den Bildern deutlich, dass die Qualität der Rekonstruktionen ausreichend hoch ist für eine zielführende Datenanalyse, da sowohl kleine als auch große Strukturen deutlich zu erkennen sind. Es ist ein leichter Helligkeitsgradient zu erkennen mit einer helleren Struktur an der Basis der Probe und einer dunkleren an der Kontaktfläche zum Stempel. Die Auflösung der Rekonstruktion beträgt 150 nm. In den Rekonstruktionen bei verschiedenen Dehnungen in Abbildung 4.3 a-c) lässt sich die Verformung gut erkennen, auch dass diese etwas inhomogen stattfindet. Der Grund hierfür ist vermutlich eine kleine Fehlorientierung zwischen Stempelfläche und Kontaktfläche. Für die Rekonstruktion der Probe vor der Verformung wurde die Ligamentgröße mithilfe des "BoneJ" [89] Werkzeugs für ImageJ [101] bestimmt. ImageJ ist eine Bildbearbeitungssoftware mit offener Architektur das ein einfaches Erweitern durch selbst entwickelte Module ermöglicht. Es wird von daher vielseitig für wissenschaftliche Bildanalyse und Bildbearbeitung eingesetzt. Innerhalb der Bildanalyseplattform ImageJ stellt BoneJ eine Sammlung von Algorithmen bereit, die die Bestimmung von Strukturparametern in 2D- und 3D-Bildern poröser Materialien ermöglichen. Hierzu gehören die Größe von Poren, Ligamenten sowie der Volumenanteil. Ursprünglich wurde BoneJ für die Untersuchung von Knochen entwickelt. Es ergibt sich für die poröse Titanphase eine Ligamentgröße von  $1,40 \pm 0,36 \mu\text{m}$ . Die erwähnte Funktion erlaubt es, ein Bild zu erzeugen, das den Voxeln eine Farbe in Abhängigkeit von der dazugehörigen Ligamentgröße zuordnet. Über das Histogramm dieses 3D-Bildes lässt sich die Verteilung der Ligamentgrößen bestimmen. Ein Überblick über diese und andere Methoden Ligamentgrößenverteilungen zu bestimmen ist hier zu finden [102]. Die Ligamentgrößenverteilung ist in Abbildung 4.2 c) in Grün zu sehen, mit einem Fit einer Gauß-Funktion. Analog dazu wurde auch die Porengrößenverteilung eines Subvolumens der Probe bestimmt, in Grau dargestellt. Es ergibt sich für die Poren eine mittlere Größe von  $1,56 \pm 0,47 \mu\text{m}$ , und es ist zu erkennen, dass die Poren im Mittel größer sind als die Ligamente. Des Weiteren ist ihre Größenverteilung breiter als die der Ligamente.

In Form der euklidischen Ringbasis lassen sich in Abbildung 4.3 d-f) die Skelette der Struktur für verschiedene Verformungsschritte betrachten. Die Ringe sind eingefärbt in Abhängigkeit von ihrem Umfang. In Blau sind die kleineren Ringe mit einem Umfang von maximal  $4 \mu\text{m}$ , in Grün die nächst kleinsten Ringe mit einem Umfang von 4 bis maximal  $12 \mu\text{m}$ , in Orange die Ringe mit einem Umfang von 12 bis maximal  $18 \mu\text{m}$  und in Rot die noch größeren dargestellt. Die dazugehörigen Verteilungen der Ringgrößen, gemessen über deren euklidischen Umfang, sind in der Grafik 4.5 a) für drei Verformungsschritte zu sehen und in b) sind die mittleren Ringgrößen über die Dehnung aufgetragen. Für die Ringgraphen in 4.3 lässt sich sagen, dass die größten Ringe tendenziell in Clustern auftreten, dass jedoch im Allgemeinen die Ringe gleichmäßig über die Probe verteilt sind und dass sie das Volumen der Probe ausreichend gut nachbilden. Eine leichte Abnahme der mittleren Ringgrößen mit zunehmender Dehnung ist zu erkennen. In den Verteilungen lässt sich ein Verschieben

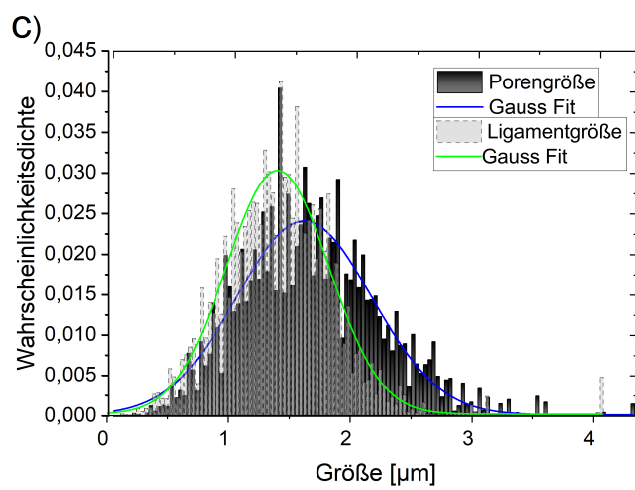
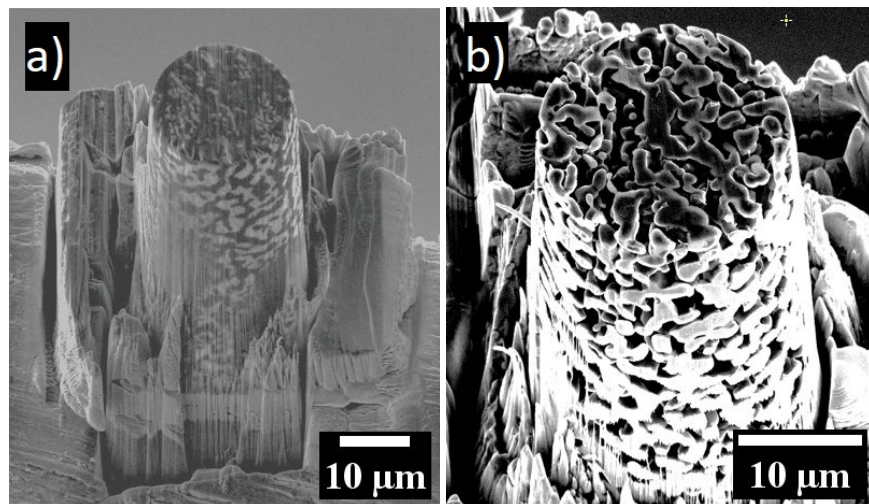


ABBILDUNG 4.2: REM Aufnahmen der porösen a) Ti-Probe vor und b) nach dem Ätzen in Salpetersäure, sowie in d) dessen Ligamentgrößenverteilung und Porengrößenverteilung.

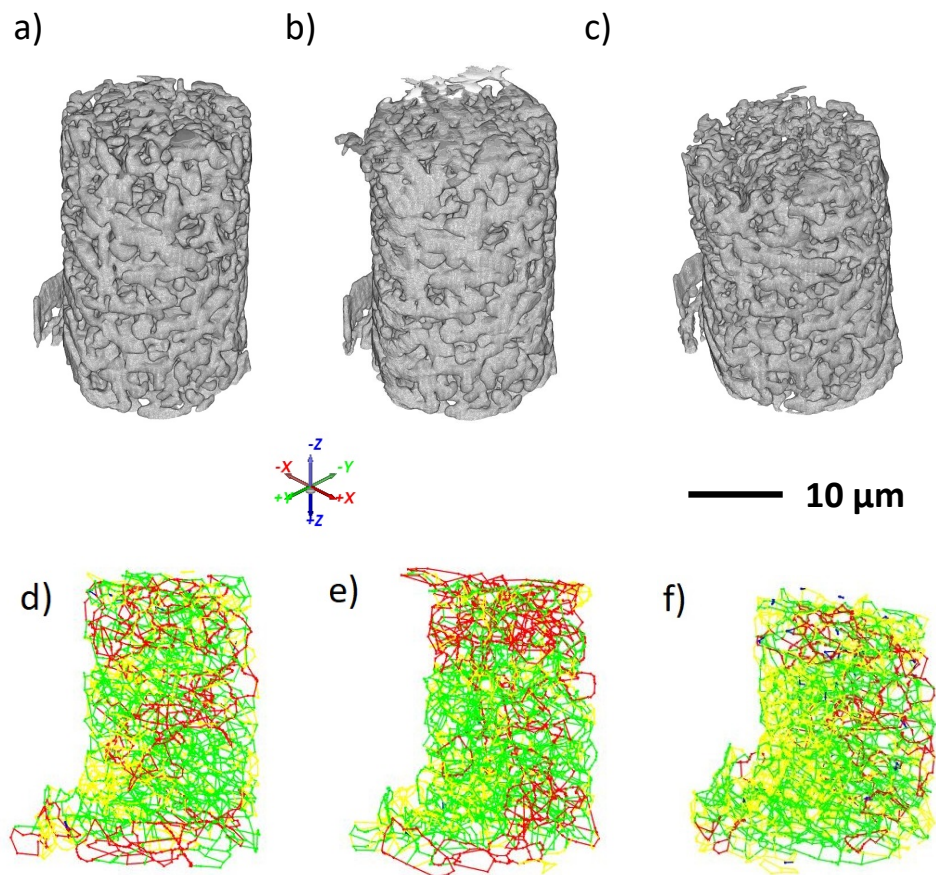


ABBILDUNG 4.3: Bilder der Rekonstruktionen der porösen Probe bei folgenden Dehnungen a) 0% b) 2,4% c) 15,9% und den dazugehörigen Ringgraphen. Ringe sind nach steigendem Ringumfang mit den Farben Blau, Gelb, Grün und Rot eingefärbt. Die Ringgraphen gehören genauso zu den Verformungsstadien bei d) 0%, e) 2,4% und f) 15,9% Dehnung.

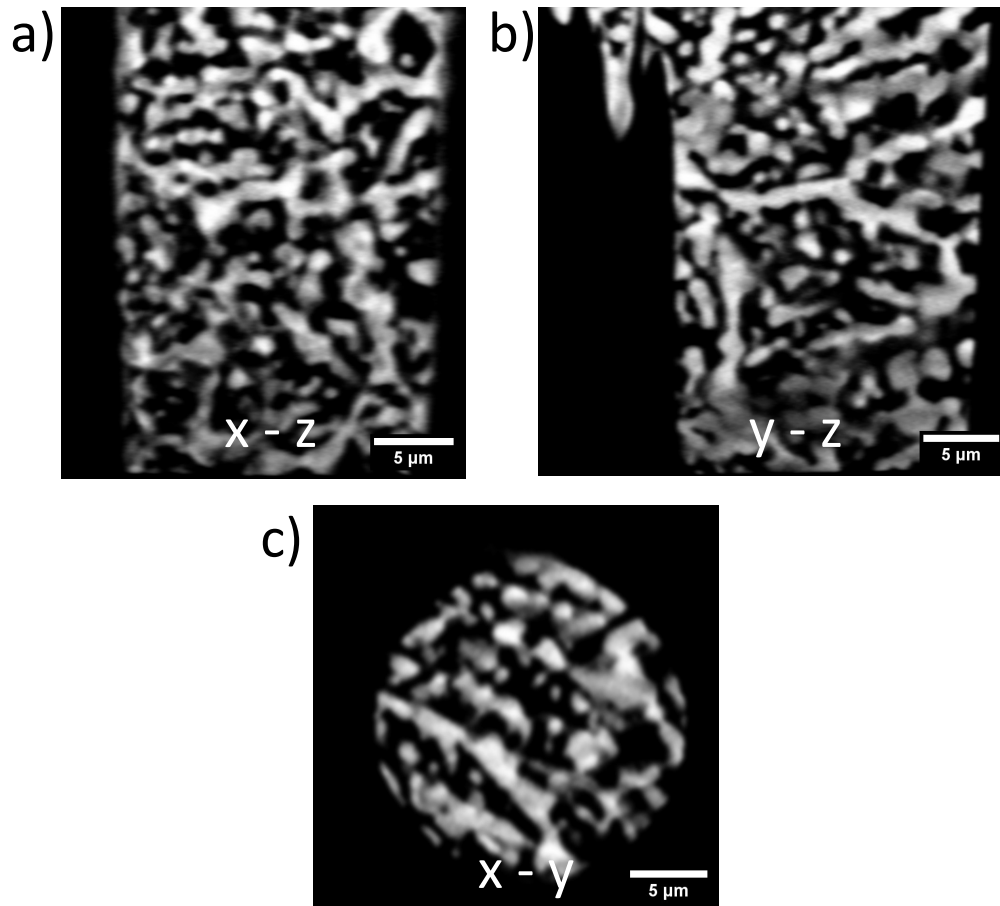


ABBILDUNG 4.4: Die Mittelebenen der Rekonstruktion vor der Segmentation des porösen Titans vor dem Druckversuch und nach der Kontrastanpassung und "Gaussian Filter". Die z-Achse ist die Deformationsachse und läuft von unten in a) und b) nach oben (Säule steht auf dem Kopf). In c) ist die x-y Ebene dargestellt, diese ist die orthogonale Fläche zur Deformationsrichtung.

des Mittelwertes so nicht beobachten. Auffällig ist jedoch, dass bei geringer Verformung eine gewisse Menge an ungewöhnlich großen Ringen vorkommt. Diese sind bei 15,9% Dehnung nicht mehr vorhanden, was darauf hindeutet, dass die großen Ringe sich am stärksten verformen und möglicherweise durch Kontaktbildung in kleinere Ringe zerfallen.

#### 4.1.3 Konnektivität und Titanvolumenanteil

In Abschnitt 2.1 wurde erläutert, wie der Volumenanteil und die Konnektivität mit den mechanischen Eigenschaften verknüpft sind. Dementsprechend wichtig ist, dass auch diese Werte hier über die gesamte Dehnung für das poröse Titan dargelegt werden. Der Anteil des Titans am Volumen wurde über die Anzahl der

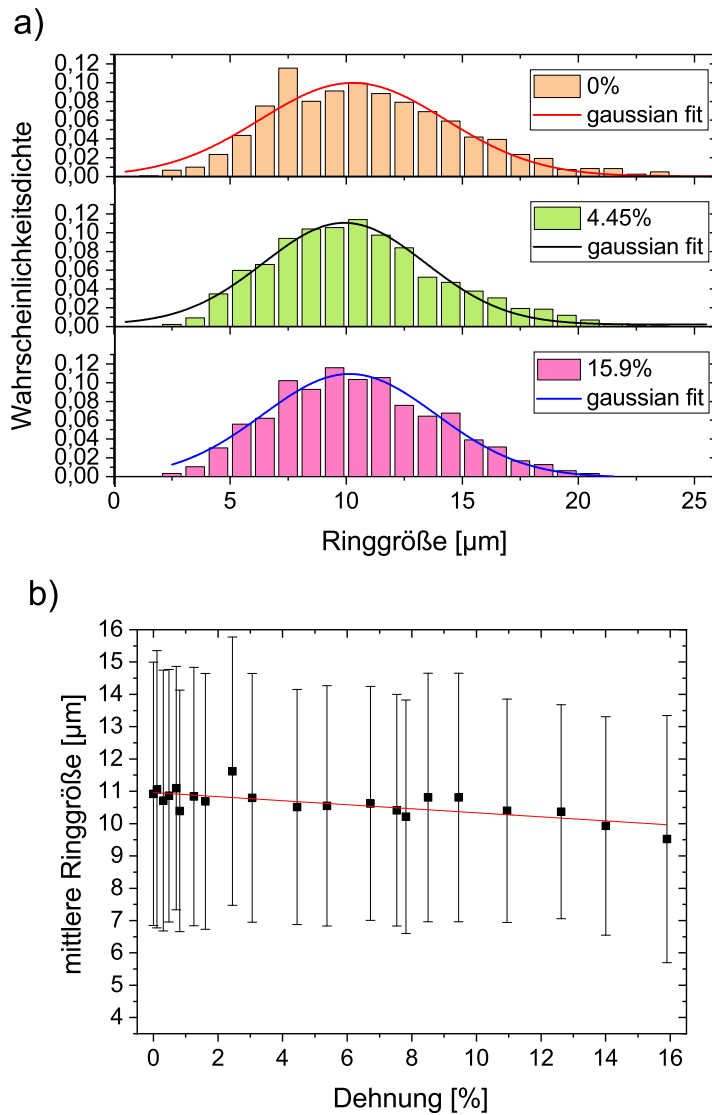


ABBILDUNG 4.5: a) Ringgrößenverteilung mit Approximation über eine Normalverteilung zu verschiedenen Verformungsschritten. b) Mittlere Ringgrößen mit Standardabweichung der Verteilung. Es handelt sich bei den Balken nicht um den Messfehler der Mittelwerte. Wie zu erkennen ist, ist die Varianz der Mittelwerte über die Messpunkte sehr viel kleiner als die Standardabweichung der Verteilungen. Die Mittelwerte der Ringgrößen sind über die gesamte Verformung aufgetragen.

segmentierten Voxel am Gesamtvolumen bestimmt und ist somit anfällig für Änderungen durch das Wechseln von Segmentierung und Bildbearbeitungsschritten, da diese die absolute Anzahl an segmentierten Voxeln ändert. Einzelheiten der Vorgehensweise bei der Datenreduktion sind in Abschnitt 3.4 erklärt. In der Grafik 4.6 a) ist der Titanvolumenanteil über die Dehnung aufgetragen mit einer linearen Approximation. Die Steigung der Geraden ist positiv und zeigt, dass es zu einer Verdichtung während der Verformung kommt. Die Methode, den Volumenanteil zu messen, ist fehleranfällig bei Änderungen im Bild z.B. durch Änderung der Beleuchtung während der Aufnahme oder auch in der Segmentation. Von daher ist es nicht überraschend, dass es zu einer Streuung im Datensatz kommt. Dasselbe gilt auch für die im nächsten Bild 4.6 b) gezeigten Änderungen der Konnektivität und Ringdichte. Ringdichte und Konnektivität sind, wie eingeführt, äquivalente Kennzahlen, und für diese lässt sich auch eine Tendenz zur Steigerung beobachten. Diese Kennzahlen werden in Bezug zum Ausgangsvolumen genommen um die Dichten zu erhalten. Eine Steigerung der Konnektivität ergibt Sinn, denn wenn die Probe verdichtet wird, ist zu erwarten, dass sich Ligamente berühren und dies so im segmentierten Bild zu neuen Verbindungen im Graphen führt. Diese neuen Verbindungen haben mechanisch aber nicht dieselbe Festigkeit wie Verbindungen, die alle Formen der Kraftübertragung nutzen können und nicht nur die durch Druck. Die angewandte Messmethode erlaubt aber keine Unterscheidung von Verbindungen und sich berührenden Ligamenten.

#### 4.1.4 Trägheitsmomente und Orientierungen

Im vorherigen Abschnitt wurden die Rekonstruktionen und dazugehörigen Ringgraphen gezeigt und erläutert. Zu den Ringen in den Graphen wurden die Trägheitsmomente berechnet. Daraus ergeben sich Verteilungen von Tensoren für den Ringgraphen. Um dies besser zu verstehen und Trends beobachten zu können, nehmen wir hier nur die Mittelwerte des Trägheitsmoments für bestimmte Orientierungen. Hierbei handelt es sich um die Mittelwerte aller Trägheitsmomente der bestimmten Orientierung einer Größenklasse. Dazu wurden, um die vorausgegangene Diskussion der Ringgrößen einzubeziehen, die Ringe im Weiteren in 4 Größenklassen, eingeteilt: In Blau die kleinsten Ringe mit einem Umfang von maximal  $4\ \mu\text{m}$ , in Grün die nächst kleineren Ringe mit einem Umfang von 4 bis maximal  $12\ \mu\text{m}$ , in Orange die Ringe mit einem Umfang von 12 bis maximal  $18\ \mu\text{m}$ . Die daraus resultierenden Kurven für die Deformationsachse und orthogonal dazu werden in Abbildung 4.7 a) und b) gezeigt.

In den angegebenen Richtungen finden die Längenänderungen statt, die zur Reduzierung des Trägheitsmoments führen und nicht, wie möglicherweise anzunehmen, die Rotationsachse, deren Rotationswiderstand durch das Trägheitsmoment

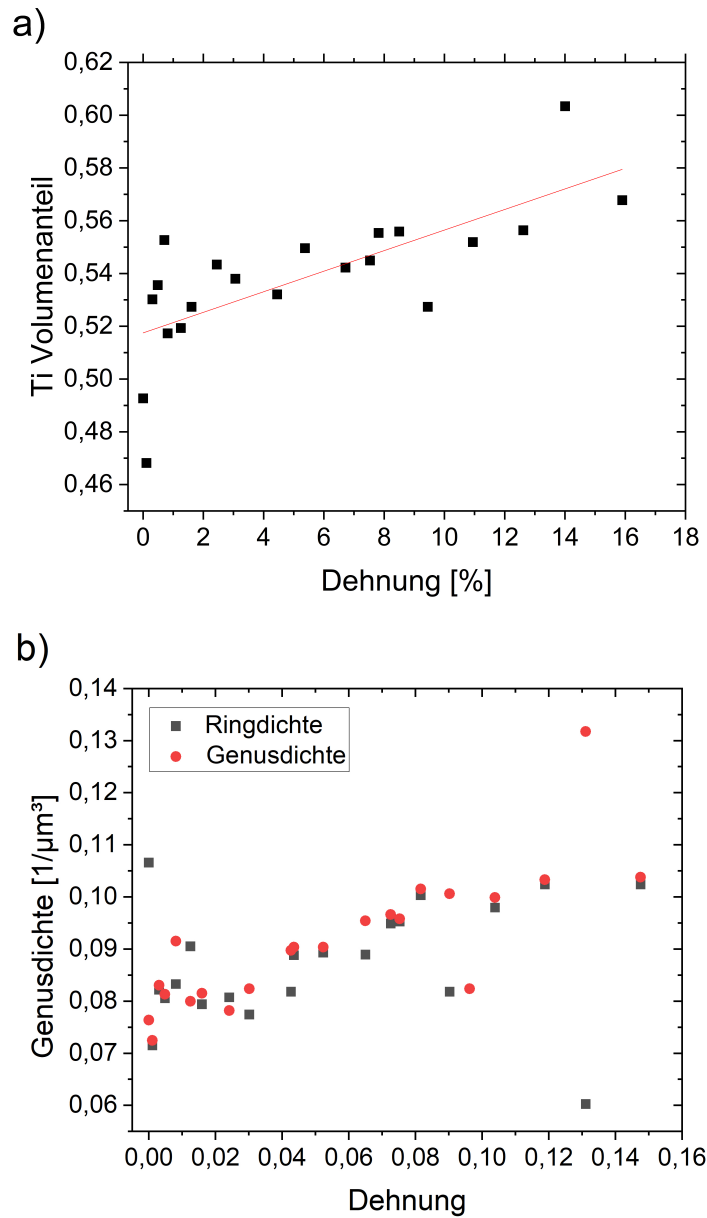


ABBILDUNG 4.6: a) Titanvolumenanteil der porösen Probe gemessen über die segmentierte Rekonstruktion für alle Verformungsschritte. b) Ringdichte (schwarz), berechnet aus der zyklomatischen Zahl und dem Ausgangsvolumen der Probe. Konnektivätsdichte (rot), berechnet mit Hilfe der BoneJ Erweiterung für ImageJ und dem Ausgangsvolumen der Probe.

beschrieben wird. Die Rotationsachse steht orthogonal zur beschriebenen Orientierung.

Aus den Abbildungen der mittleren Trägheitsmomente für die Ringgrößengruppen lässt sich zunächst erkennen, dass die Ringgrößen mit den Größen der Trägheitsmomente zusammenhängen, wie dies auch der Fall sein sollte. Es ist auch zu sehen, dass die großen Ringe in der Ebene orthogonal zur Verformungsachse etwas größer sind als die parallel zur Verformungsachse. Am auffälligsten sind die größten Ringe, dargestellt in Rot, da für beide Orientierungen ein klarer Trend zur Abnahme der Trägheitsmomente beobachtet werden kann. Auch die Abweichungen zur linearen Approximation sind sehr viel größer als bei den anderen Größengruppen. Das kann mehrere Ursachen haben. Zum einen ist das Trägheitsmoment eine quadratische Größe und wird Änderungen bei großen Werten größer erscheinen lassen, zum anderen sind die Endgruppen - also größte und kleinste Ringe in der Anzahl kleiner und von daher anfälliger für statistische Abweichungen durch Ausreißer.

Ein physikalischer Grund für statistische Ausreißer kann aber auch sein, dass lokalisiert an einzelnen Ringen große Änderungen stattfinden, die sich dann auf das Trägheitsmoment auswirken. Diese können in der Reduzierung des Abstandes zum Flächenschwerpunkt des Ringes orthogonal zur Drehachse liegen, oder im Hineindreihen der längeren Seite in die Drehachse. Um zu sehen, ob die Ringe im Netzwerk in der Lage sind sich zu drehen und ob dies ein auftretender Verformungsmechanismus ist, wurden mit Hilfe der Trägheitsmomente, wie in Kapitel 3 beschrieben, die Orientierungen der Ringe berechnet. Beispiele der Orientierungsverteilungen für die Hauptachsen der Ringe sind in den Abbildungen 4.7 c) d) und e) zu sehen. Es sind je 3 verschiedene Verteilungen gezeigt bei unterschiedlichen Dehnungen. Klar zu erkennen ist, dass keine signifikanten Änderungen der Verteilungen auftreten. Daraus lässt sich schließen, dass die Reorientierung der Ringe im Netzwerk keinen auftretenden Verformungsmechanismus beschreibt. Von daher werden die Änderungen in den Ringen durch eine Reduzierung des Abstandes zum Flächenschwerpunkt entstehen, was einer Verkleinerung des Ringes entspricht.

In den Orientierungsverteilungen ist aber noch etwas Interessantes zu beobachten, wenn nicht die Änderung mit der Dehnung betrachtet wird, sondern die Verteilungen in den unterschiedlichen Richtungen. Es ist zu erkennen, dass die Verteilungen sehr ähnlich in x- und z-Richtung sind und zwei überlagerten Gaussverteilungen ähnlich sehen. Die Verteilung in y-Richtung hingegen ist komplett anders. Hier gibt es ein deutliches Maximum bei etwa  $110^\circ$ . Dies spricht für eine anisotrope Orientierung der Ringe in der Probe. Um dieser Schlussfolgerung nachzugehen, wurde ein einfacher Anisotropiekennwert mit BoneJ berechnet, bei dem Werte von 0 bis 1 auftreten können. Null bedeutet in diesem Kontext perfekt isotrop und 1 komplett anisotrop. Zur Berechnung wird die mittlere Schnittlängenmethode verwendet, für mehr Informationen s.a. [103]. Für die poröse Probe ergibt sich ein Anisotropiekennwert von 0,45, dieser bleibt für alle Verformungszustände etwa gleich. Es lässt sich

also feststellen, dass diese Probe eine Anisotropie aufweist, zwar nicht so stark ausgeprägt, dass sie schon bei Betrachtung der Rekonstruktionen oder Ringgraphen auffällt, aber möglicherweise ausgeprägt genug, um einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften zu haben. Ursachen für diese Anisotropie könnten die Größe der Probe in Verbindung mit einem zufällig so orientierten Teilvolumen der Ausgangsprobe sein. Es könnte z.B. sein, dass die Probe aus einem einzelnen Kristalliten der polykristallinen Ausgangsstruktur geschnitten worden ist. Es könnte sich aber auch um ein Phänomen handeln, das bei LMD durch die Richtung der Korrosionsfront der Magnesium-Schmelze entsteht.

## 4.2 Komposite

### 4.2.1 Spannungs-Dehnungs-Antwort des Komposits

Wie im Abschnitt 4.1 über die poröse Probe erläutert, wurden die wahre Dehnung und Spannung sowie die Querkontraktionszahl für die Komposit-Probe bestimmt. Die resultierende wahre Spannungs-Dehnungs-Kurve ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Es ergibt sich eine Spannungs-Dehnungs-Kurve, in der jeder Punkt eine komplette Rekonstruktion, die zu dieser Verformung gehört, darstellt.

Es ergaben sich folgende Werte für die Titan-Magnesium-Probe:  $R_{p0,2} = 300$  MPa,  $E = 31 \pm 0,1$  GPa und eine Querkontraktionszahl von  $\nu = 0,48$ . Im Vergleich zur porösen Probe kann man sehen, dass, wie zu erwarten, das Komposit um etwa Faktor zehn höheren E-modul und Streckgrenze hat. Die abgebildete Kurve enthält die typischen Merkmale: Einen linearen elastischen Bereich, gefolgt von einem Übergang in einen elastisch-plastischen Bereich. Die Steigung im elastisch-plastischen Bereich zeigt, dass Kaltverfestigung auftritt.

Eine Verdichtung kann in der Probe aus Vollmaterial nicht auftreten. Es ist hier aber zu beobachten, dass ab etwa 10% Verformung die Änderungsrate abnimmt, bis schließlich die Fließspannung konstant bleibt und es bei der letzten Messung zum Versagen kommt. Da hier während der Aufnahme des Tomogramms die Probe versagt hat, gibt es für den letzten Messpunkt in der Spannungs-Dehnungs-Kurve keine Rekonstruktion. Eine Bilderreihe von Transmissionsbildern, die das Versagen der Probe im letzten Messpunkt zeigt, ist in Darstellung 4.9 abgebildet.

### 4.2.2 Rekonstruktionen und Ringgraphen

Vor der Durchführung der Druckversuche im Tomographen wurde eine REM-Aufnahme der Komposit-Säule gemacht, siehe Abbildung 4.10. Anschließend wurden die Rekonstruktionen und Ringbasen berechnet, wie in Kapitel 3 beschrieben.

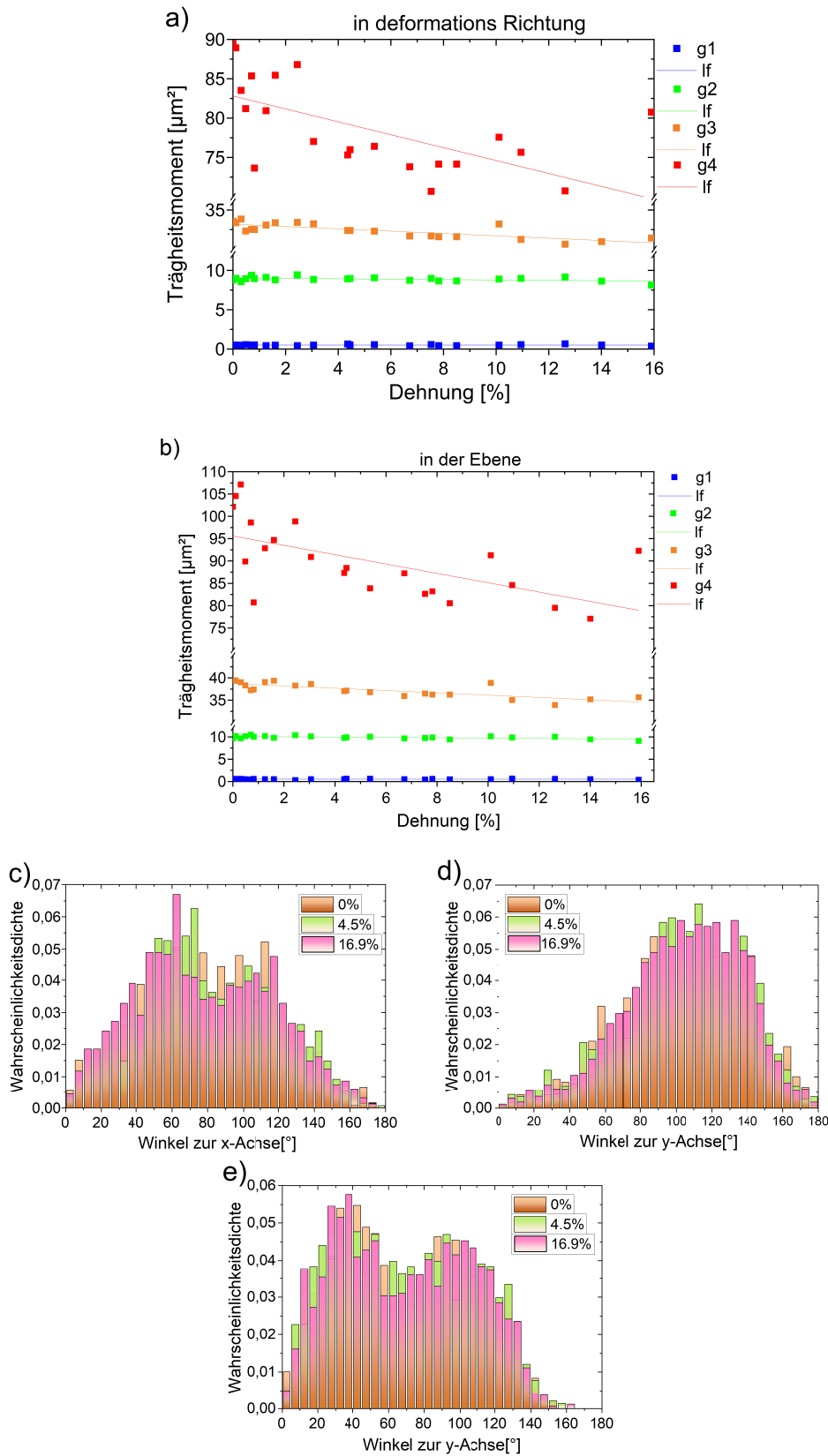


ABBILDUNG 4.7: Mittlere Trägheitsmomente von Ringen verschiedener Größen in der porösen Probe aufgetragen über die Dehnung  
 a) Anteile der Trägheitsmomente der Größengruppen (mit g1-g4 gekennzeichnet und mit lf die linearen Anpassungen) um die Rotationsachsen x- und y-. b) Anteil der Trägheitsmomente mit der Rotationsachse z-. c), d) und e) Verteilungen der Orientierungen der größten Hauptträgheitsachse für drei Verformungsschritte in Bezug zu den Koordinatenachsen x, y und z.

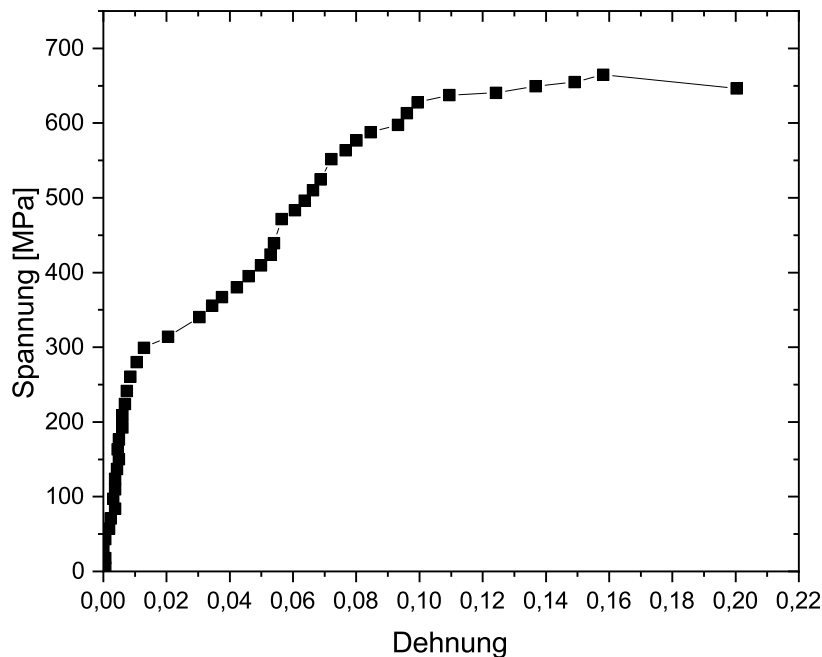


ABBILDUNG 4.8: Die wahre Spannungs-Dehnungs-Kurve des mikroskopischen Druckversuchs am Titan-Magnesium-Komposit, durchgeführt im Tomographen.

Die Probe vor der Verformung hat 2301 Ringe. Abbildung 4.11 zeigt drei Beispielfelder von segmentierten Rekonstruktionen und zwei dazugehörige Ringgraphen und in Abbildung 4.12 sind die Mittelebenen vor der Segmentierung, nach der Kontrast-Anpassung und Filterung dargestellt, für den unverformten Zustand. Der Ringgraph der unverformten Probe besteht aus 2301 Ringen. Sowohl in Abbildung 4.11 als auch in 4.12 ist die bikontinuierliche Struktur des Titans nach dem Flüssigmetallentlegieren gut zu erkennen. Eine Betrachtung der Magnesiumphase erlauben die hier gewählten Bedingungen der Tomographie nicht. Es wird in den Bildern deutlich, dass die Qualität der Rekonstruktionen geeignet ist und sowohl kleine als auch große Strukturen deutlich zu erkennen sind. In der  $y$ - $z$  Ebene der Probe, siehe Abbildung 4.12, der Probe ist an den Rändern der Probe ein Artefakt aus dem durch den Druckversuch begrenzten Aufnahmewinkel zu beobachten. Dieser führt zu einem Verwaschen der Grenzfläche, weswegen hier keine klare Kante der Probe zu erkennen ist. Die Auflösung der Rekonstruktion beträgt 150 nm. In den Rekonstruktionen bei verschiedenen Dehnungen in Abbildung 4.11 a-c) lässt sich die Verformung klar erkennen, auch dass diese etwas inhomogen stattfindet. Der Grund hierfür ist vermutlich eine geringfügige Fehlorientierung zwischen Stempelfläche und Kontaktfläche.

Außerdem ist in der Rekonstruktion nach dem Versagen der Probe 4.11 c) zu erkennen, dass die Probe sich in zwei Teile geteilt hat. Das Versagen wurde während der

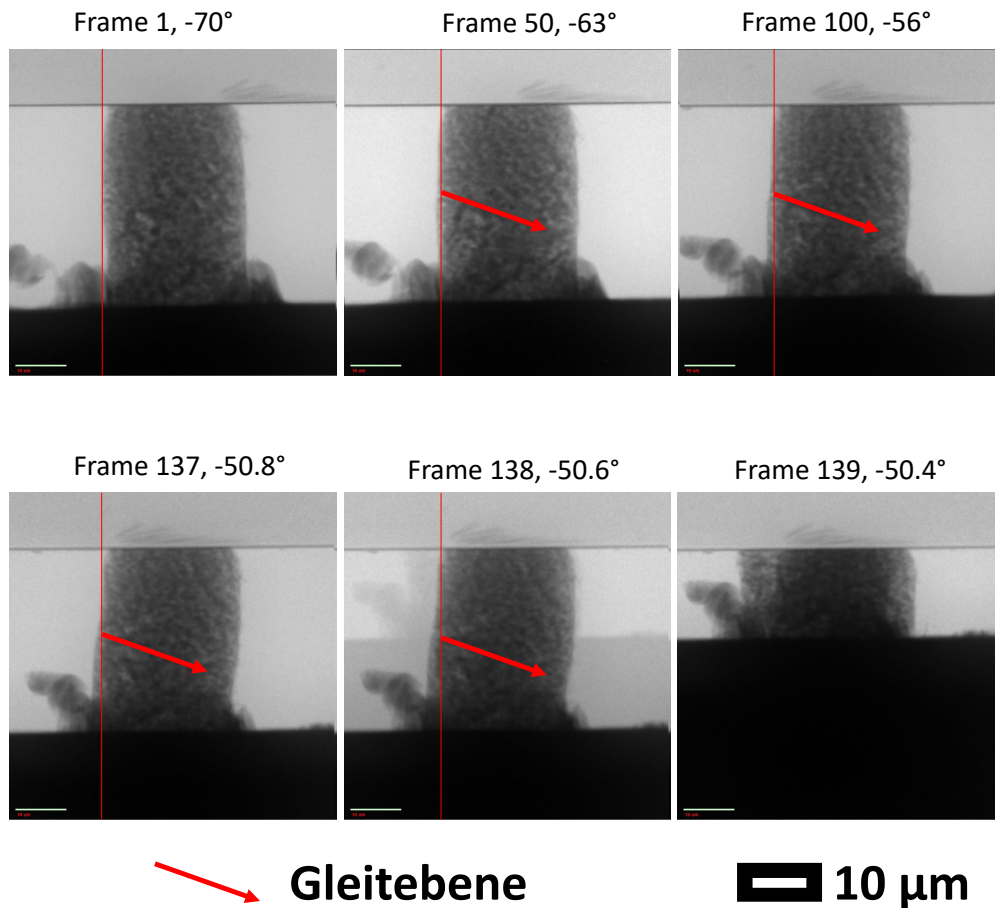


ABBILDUNG 4.9: Röntgentransmissionsbilder der Kompositprobe beim Versagen während der letzten tomographischen Aufnahme bei 22% Dehnung zu verschiedenen Frames mit den angegebenen Rotationswinkeln. Zur Verdeutlichung sind Hilfslinien in Rot eingezeichnet, um das beobachtete Abgleiten der Probe zu hervorzuheben. Der Pfeil soll die ungefähre Lage der Gleitebene zeigen, die Richtung des Pfeils hingegen hat keine direkte Bedeutung, da eine tatsächliche Bewegungsrichtung aus den Bildern schwer zu bestimmen ist.

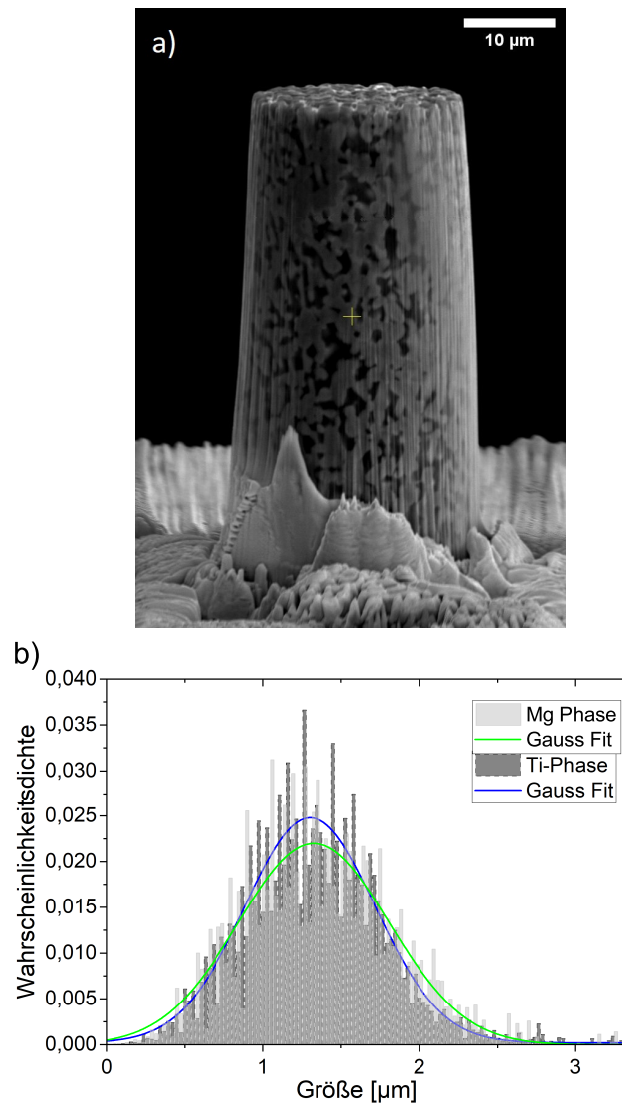


ABBILDUNG 4.10: REM-Aufnahmen der a) Titan-Magnesium-  
Probe, sowie in b) deren Ti-Ligament- und Mg-Ligament-  
Größenverteilung.

Aufnahme der letzten Tomographie in der Spannungs-Dehnungs-Kurve beobachtet. Es lässt sich ein Scheren der Probe erkennen. Für die Rekonstruktion der Probe vor der Verformung wurde die mittlere Ligamentgröße, wie zuvor für die poröse Probe, bestimmt. Es ergibt sich für die poröse Titanphase eine Ligamentgröße von  $1,3 \pm 0,36 \mu\text{m}$ . Analog zur porösen Probe wurde die Ligamentgrößenverteilung bestimmt und ist in Abbildung 4.10 b) zu sehen, mit einer Gauss-Verteilung für den berechneten Mittelwert und dessen Standardabweichung. Es ergibt sich für die eine mittlere Größe von  $1,3 \pm 0,4 \mu\text{m}$ , und es ist zu erkennen, dass die Ligamente der Magnesiumphase im Mittel größer sind als die Ligamente der Titanphase. Des Weiteren ist auch die Magnesiumligamentgrößenverteilung breiter als die der Titanligamente, aber dieses Verhältnis ist deutlich weniger stark ausgeprägt als bei der porösen Probe.

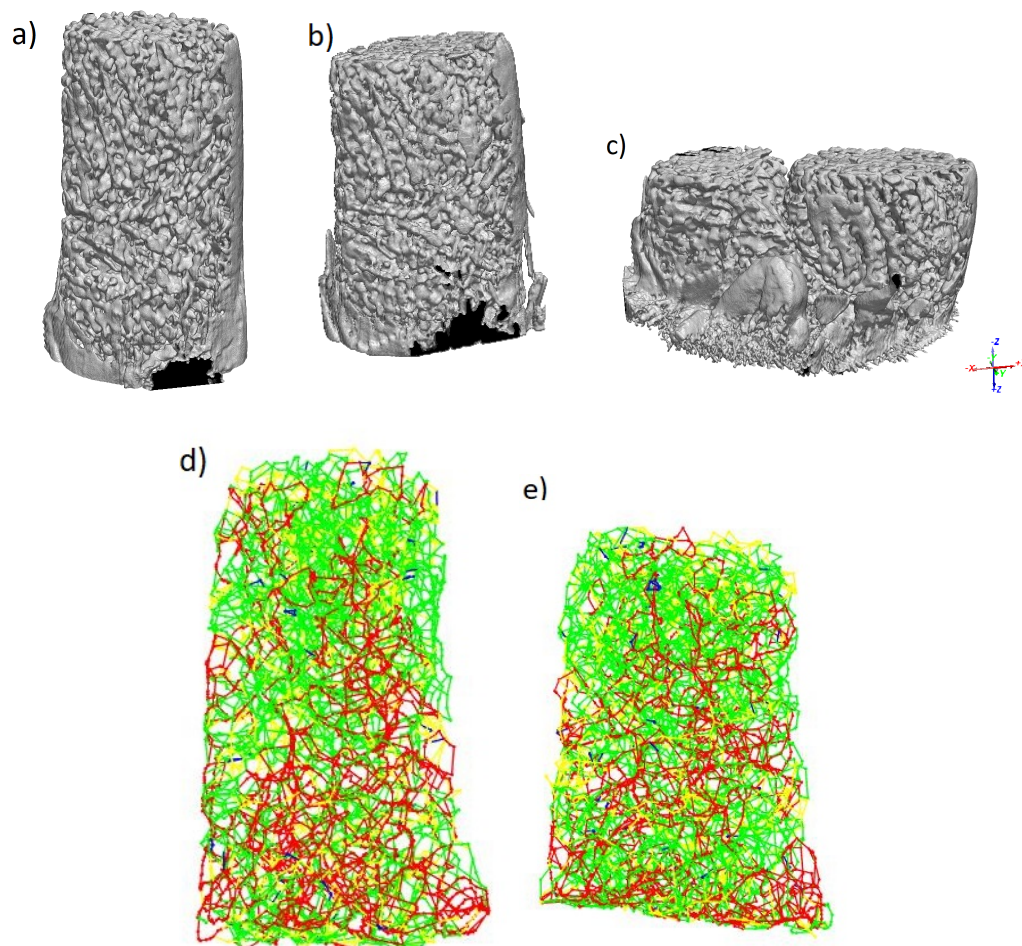


ABBILDUNG 4.11: Rekonstruktionen der Titanium-Magnesium-Zweiphasen-Mikrosäule. a) 0% Dehnung b) 17,1% Dehnung c) 22% Dehnung nach Versagen und dazugehörige Ringgraphen. Ringe im Graphen sind nach steigendem Ringumfang mit den Farben Blau, Gelb, Grün und Rot eingefärbt. Die Ringgraphen gehören genauso zu den Verformungsstadien bei d) 0% und e) 17,1%.

In Form der mit der euklidischen Länge zwischen zwei Knoten gewichteten Ringbasis, genannt euklidische Ringbasis, lassen sich in Abbildung 4.11 d-f) die Skelette der Struktur für verschiedene Verformungsschritte betrachten. Die Ringe sind eingefärbt in Abhängigkeit von ihrem Umfang. In Blau sind die kleinsten Ringe mit einem Umfang von maximal 4  $\mu\text{m}$ , in Grün die nächst kleinsten Ringe mit einem Umfang von 5 bis maximal 10  $\mu\text{m}$ , in Orange die Ringe mit einem Umfang von 10 bis maximal 15  $\mu\text{m}$  und in Rot die noch größeren dargestellt. Die dazugehörigen Verteilungen der Ringgrößen, gemessen über deren euklidischen Umfang, ist in der Grafik 4.13 a) für drei Verformungsschritte zu sehen und in b) sind die mittleren Ringgrößen über die Dehnung aufgetragen. Für die Ringgraphen in 4.11 lässt sich sagen, dass die größten Ringe tendenziell in Clustern auftreten, aber im Allgemeinen die Ringe gleichmäßig über die Probe verteilt sind und das Volumen der Probe ausreichend gut nachbilden. Es ist jedoch keine Abnahme der mittleren Ringgrößen über die zunehmende Dehnung zu erkennen. In den Verteilungen lässt sich ein Verschieben des Mittelwertes nicht beobachten, auch eine signifikante Änderung der Verteilungen ist nicht zu erkennen. Eine Änderung der Verteilungsbreite ist, was bei der porösen Probe ersichtlich ist, wenn überhaupt, nur sehr schwach ausgeprägt im Komposit zu beobachten.

### 4.2.3 Konnektivität und Titanvolumenanteil

Der Titananteil am Volumen des Komposits wurde über die Anzahl der segmentierten Voxel am Gesamtvolumen bestimmt, mit den dargelegten Nachteilen. In der Grafik 4.14 a) ist der Titanvolumenanteil über die Dehnung aufgetragen, mit einer linearen Approximation. Die Steigung der Geraden ist positiv. Dies würde eine Verdichtung des Titannetzwerkes bedeuten, was in einem Komposit nicht zu erwarten wäre. Für eine Verdichtung müsste Magnesium aus der Probe verdrängt werden oder sehr viel stärker elastisch isostatisch zusammengedrückt werden. Da die Absorption von Röntgenstrahlung eine ausreichend gute Segmentierung nicht erlaubt, ist es denkbar, dass der tatsächliche Probendurchmesser unterschätzt wird. In den Rekonstruktionen ist es qualitativ nicht ersichtlich, dass Mg aus den Poren verdrängt wird. Die Methode den Volumenanteil zu messen ist fehleranfällig für Änderungen im Bild z.B. durch Änderung der Beleuchtung während der Aufnahme oder auch in der Segmentation. Von daher ist es nicht überraschend, dass es zu einer auffälligen Streuung im Datensatz kommt. Dasselbe gilt auch für die im nächsten Bild 4.14 b) gezeigten Änderungen der Konnektivität und Ringdichte. Ringdichte und Konnektivität sind wie eingeführt äquivalente Kennzahlen. Hier lässt sich kein eindeutiger Trend zur Verdichtung durch Kontaktbildung beobachten. Das bedeutet, dass das Magnesium im Mittel nicht derart stark komprimiert oder verdrängt werden kann, dass es zu neuer Kontaktbildung im Titannetzwerk kommt.

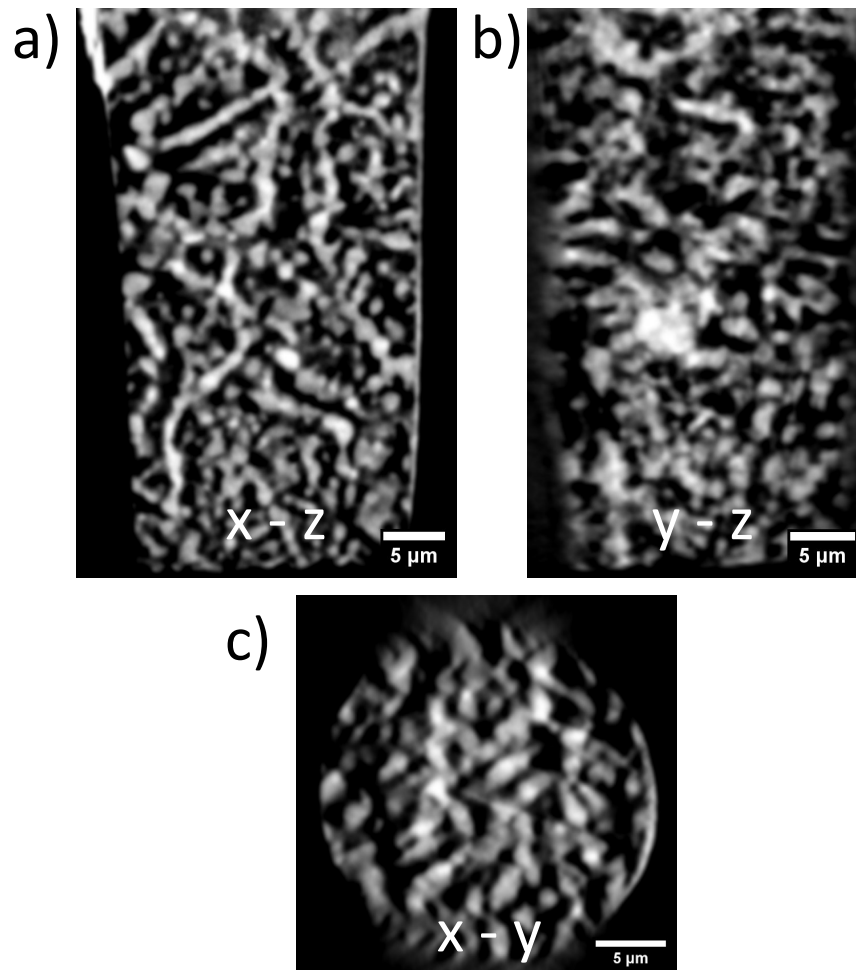


ABBILDUNG 4.12: Die Mittelebenen der Rekonstruktion vor der Segmentation des Titan-Magnesium-Komposits vor dem Druckversuch und nach der Kontrastanpassung und "Gaussian Filter". Die z-Achse ist die Deformationsachse und läuft von unten in a) und b) nach Oben (Säule steht auf dem Kopf), diese Orientierung der Achse leitet sich aus dem Ursprung des Koordinatensystems des 3D-Bildes ab. c) x-y Ebene ist die orthogonale Fläche zur Deformationsrichtung. Bei der sichtbaren Phase handelt es sich um die Titanphase.

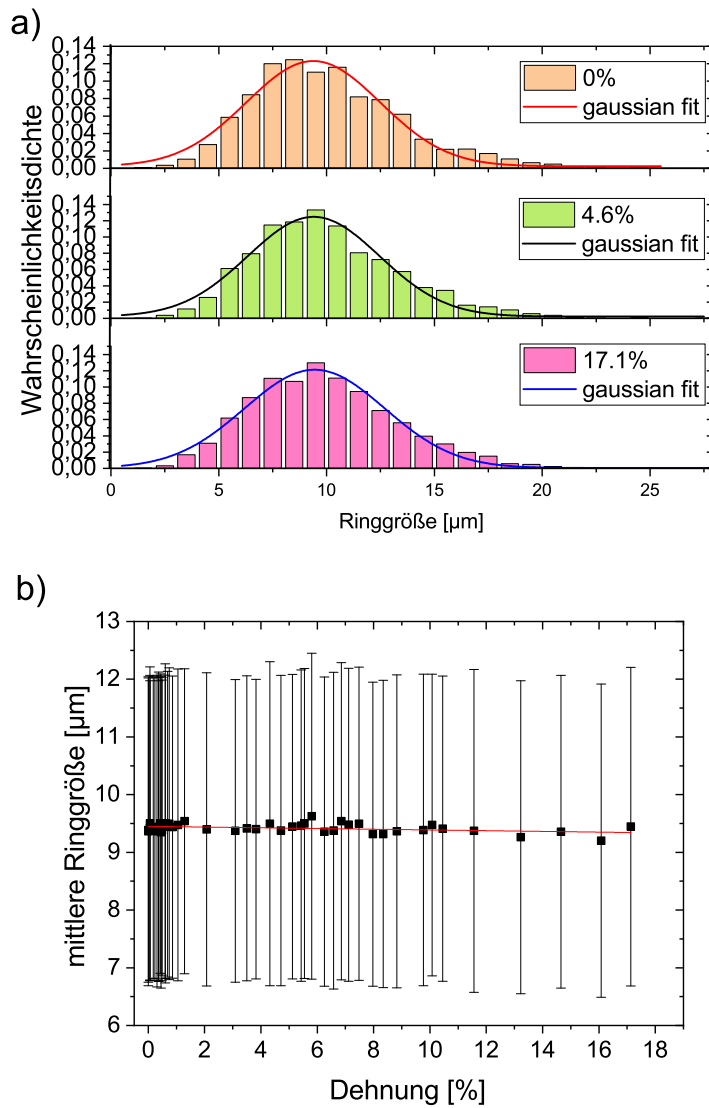


ABBILDUNG 4.13: a) Ringgrößenverteilung mit Approximation über eine Normalverteilung zu verschiedenen Verformungsschritten. b) Mittlere Ringgrößen mit Standardabweichung über die gesamte Verformung.

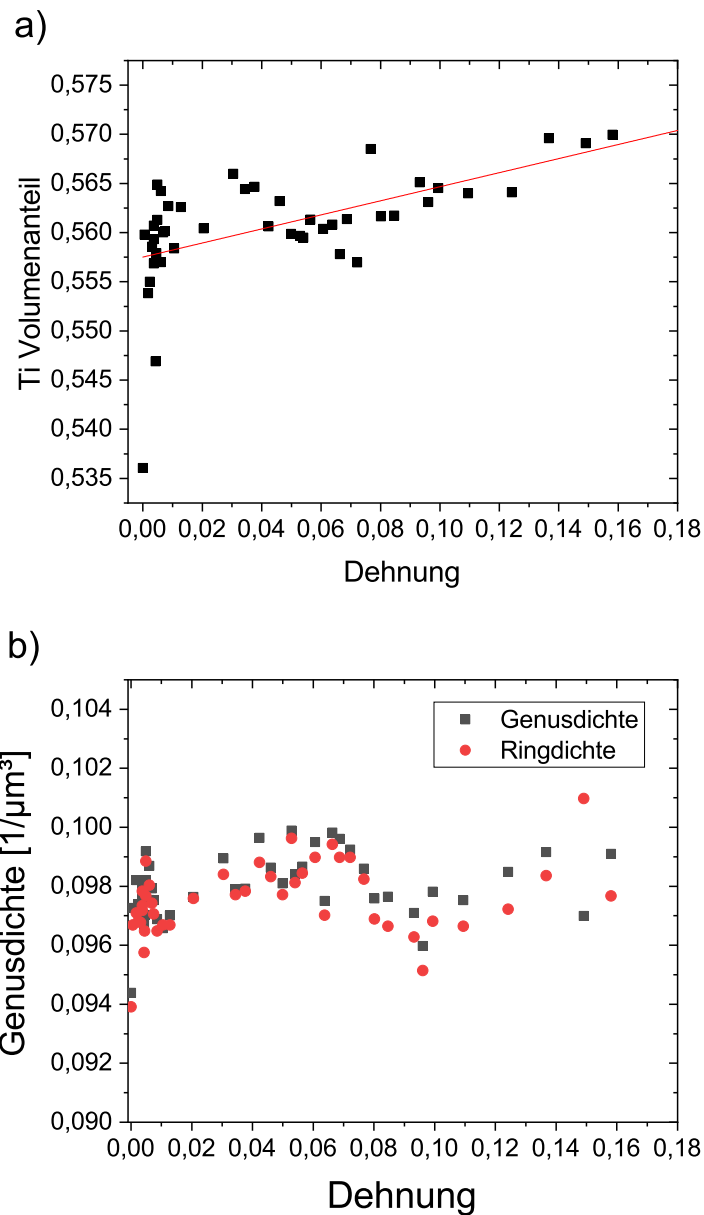


ABBILDUNG 4.14: a) Titanvolumenanteil der porösen Probe gemessen über die segmentierte Rekonstruktion für alle Verformungsschritte. b) Ringdichte (schwarz), berechnet aus der zyklomatischen Zahl und dem Ausgangsvolumen der Probe. Konnektivätsdichte (rot), berechnet mithilfe der BonJ Erweiterung für ImageJ und dem Ausgangsvolumen der Probe.

#### 4.2.4 Trägheitsmomente und Orientierungen

Im vorigen Abschnitt wurden die Rekonstruktionen und dazugehörigen Ringgraphen gezeigt und erläutert, und dazu die Trägheitsmomente der Ringe berechnet. Daraus ergeben sich Verteilungen von Tensoren für den Ringgraphen. Um Trends besser beobachten zu können, betrachten wir hier nur die Mittelwerte des Trägheitsmoment für bestimmte Orientierungen. Wie bei der porösen Probe werden Größenklassen, mit den selben Farben, mit geringfügigen Wertänderungen eingeführt: Die kleinsten Ringe mit einem Umfang von maximal 5  $\mu\text{m}$ , die nächst kleinsten Ringe mit einem Umfang von 5  $\mu\text{m}$  bis maximal 10  $\mu\text{m}$ , die Ringe mit einem Umfang von 10 bis maximal 15  $\mu\text{m}$  und die restlichen Ringe die größer als 15  $\mu\text{m}$  sind. Die resultierenden Kurven für die Deformationsachse und orthogonalen Ebenen dazu werden in Abbildung 4.15 a) und b) gezeigt. Die mittleren zwei Größenklassen wurden so gewählt, dass diese etwa 90% der Ringe ausmachen und die 10% der größten und kleinsten Ringe in die anderen Klassen fallen. Wie zuvor beschrieben, werden für die poröse Probe die Richtungen der Trägheitsmomente bestimmt. Die großen Ringe in der Ebene orthogonal zur Verformungsachse sind etwas kleiner als die Ringe in den Ebenen parallel zur Verformungsachse, umgekehrt wie in der porösen Probe. Am auffälligsten sind wieder die größten Ringe, dargestellt in Rot. Hier kann für die Verformungsrichtung ein klarer Trend zur Abnahme der Trägheitsmomente beobachtet werden. Im Gegensatz zur porösen Probe ist aber in der Ebene orthogonal zur Verformungsachse für die großen Ringe ein kleiner Anstieg der mittleren Trägheitsmomente zu beobachten.

Die Orientierungen der Ringe wurden zum Vergleich auch für diese Probe berechnet. Für ein Komposit ist nicht zu erwarten, dass sich eine Phase so stark verformen kann, dass eine Reorientierung der Ringe möglich ist solange die Verformungen relativ klein bleiben. Beispiele für Orientierungsverteilungen für die Hauptachsen der Ringe sind in den Abbildungen 4.15 c), d) und e) zu sehen. Es sind je 3 verschiedene Verteilungen gezeigt bei unterschiedlichen Dehnungen. Klar zu erkennen ist, dass keine signifikanten Änderungen der Verteilungen auftreten, wenn die Änderung mit der Dehnung betrachtet wird. In den Orientierungsverteilungen der verschiedenen Richtungen ist wieder zu beobachten, dass in x- und z-Richtung die Verteilungen sehr ähnlich sind und zwei überlagerten Gaußverteilungen gleichen. Die Verteilung in y-Richtung hingegen ist komplett anders. Hier gibt es ein deutliches Maximum bei etwa 110°. Dies spricht für eine anisotrope Orientierung der Ringe in der Probe, wie bei der porösen Probe. Für die TiMg- Probe ergibt sich wieder ein Anisotropie-Kennwert von 0,45. Es lässt sich also feststellen, auch diese Probe weist eine Anisotropie auf. Diese ist wie zuvor nicht so stark ausgeprägt, dass sie schon bei Betrachtungen der Rekonstruktionen oder Ringgraphen auffällt, aber möglicherweise ausgeprägt genug, um einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften zu haben. Da sowohl die poröse als auch die Ti-Mg-Probe dieselbe Form von Anisotropie von Anfang an aufweisen, liegt es nahe, dass diese Anisotropie durch den

Herstellungsprozess entstanden ist, da durch das Schneiden der Proben aus dem selben Stück Ti-Mg eine nahe zu gleiche Orientierung der Probe zur Richtung der Korrosion sichergestellt ist.

#### 4.2.5 REM- und EDS-Analyse nach der Verformung

Nach dem Versagen der Probe im Druckversuch wurde noch eine weitere Tomographie aufgenommen. Die dazugehörige Rekonstruktion ist in Abbildung 4.11 zu sehen. Anschließend wurde eine abschließende Untersuchung im REM durchgeführt. Die REM-Bilder sind in Abbildung 4.16 a) und c) zu sehen. Auf der Aufnahme a) lassen sich Risse erkennen. Auffällig ist aber auch, dass drei Kontraststufen zu erkennen sind, was auf mehrere Phasen hindeutet. Um dies genauer zu verstehen, wurden die EDS-Aufnahmen sowie Weitwinkel-Röntgenbeugung gemacht. Abbildung 4.10 a) zeigt die Komposit-Probe vor dem Druckversuch. In den EDS-Elementverteilungsbildern 4.16 d-f) ist klar zu erkennen, dass die Magnesium- und die Titanphase getrennt sind, aber auch, dass es einen erhöhten Kupferanteil in Teilen der mit Magnesium besetzten Flächen gibt. Die Flächen mit dem hohen Kupferanteil passen gut über die Teile, die in den REM- Aufnahmen am hellsten abgebildet werden. Dies sind auch die Teile der Probe, in denen sich die beobachtbaren Risse befinden. Diese lassen sich möglicherweise durch eine spröde intermetallische Phase erklären.

Um das Auftreten einer intermetallischen Phase zweifelsfrei darzulegen, wurde eine Röntgenstreuungsmessung an der Ausgangslegierung der Probe durchgeführt, wie in Abschnitt 3.5 erläutert. Das resultierende Röntgendiffraktogramm in 4.16 b) zeigt Reflexe, die mit den theoretischen Werten für  $\alpha$ -Ti, Mg und  $Mg_2Cu$  übereinstimmen. Dies gibt einen klaren Hinweis darauf, dass in der untersuchten Kompositprobe tatsächlich drei Phasen vorkommen, wobei die  $Mg_2Cu$  eine intermetallische Phase ist. Durch die REM-Aufnahmen könnte man den Eindruck bekommen, dass es sich um eine trikontinuierliche Anordnung der Phasen handeln könnte. Für die weiterführende Diskussion werden zur einfacheren Analyse die Mg und  $Mg_2Cu$  Phasen nicht weiter unterschieden.

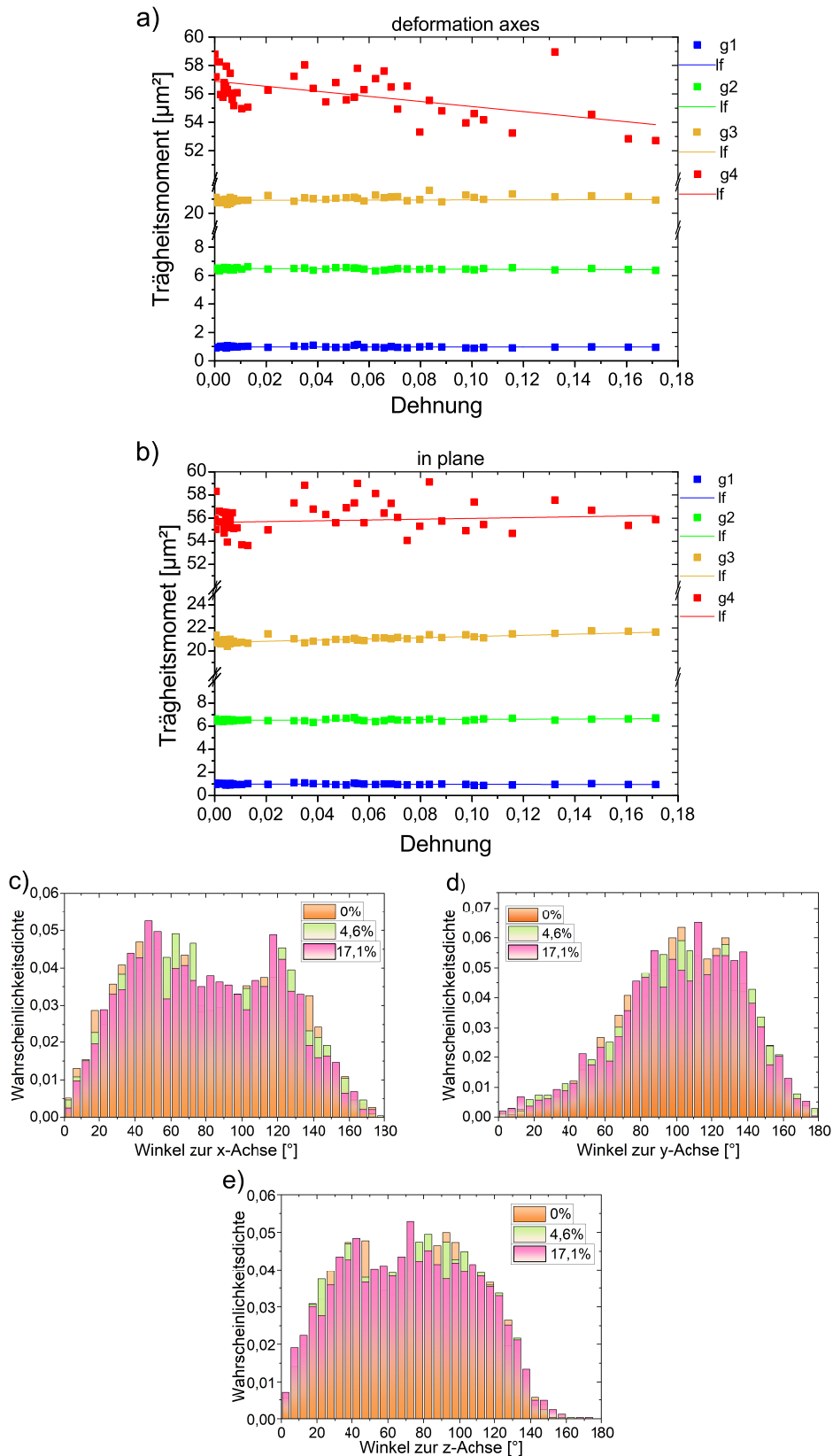


ABBILDUNG 4.15: Mittlere Trägheitsmomente von Ringen verschiedener Größen in der Kompositprobe aufgetragen über die Dehnung a) Anteile der Trägheitsmomente der Größengruppen (mit g1-g4 gekennzeichnet und mit lf die dazugehörigen linearen Anpassungen) um die Rotationsachsen x- und y-. b) Anteil der Trägheitsmomente mit der Rotationsachse z-. c), d) und e) Verteilungen der Orientierungen der größten Hauptträgheitsachse für drei Verformungsschritte in Bezug zu den Koordinatenachsen x, y und z.

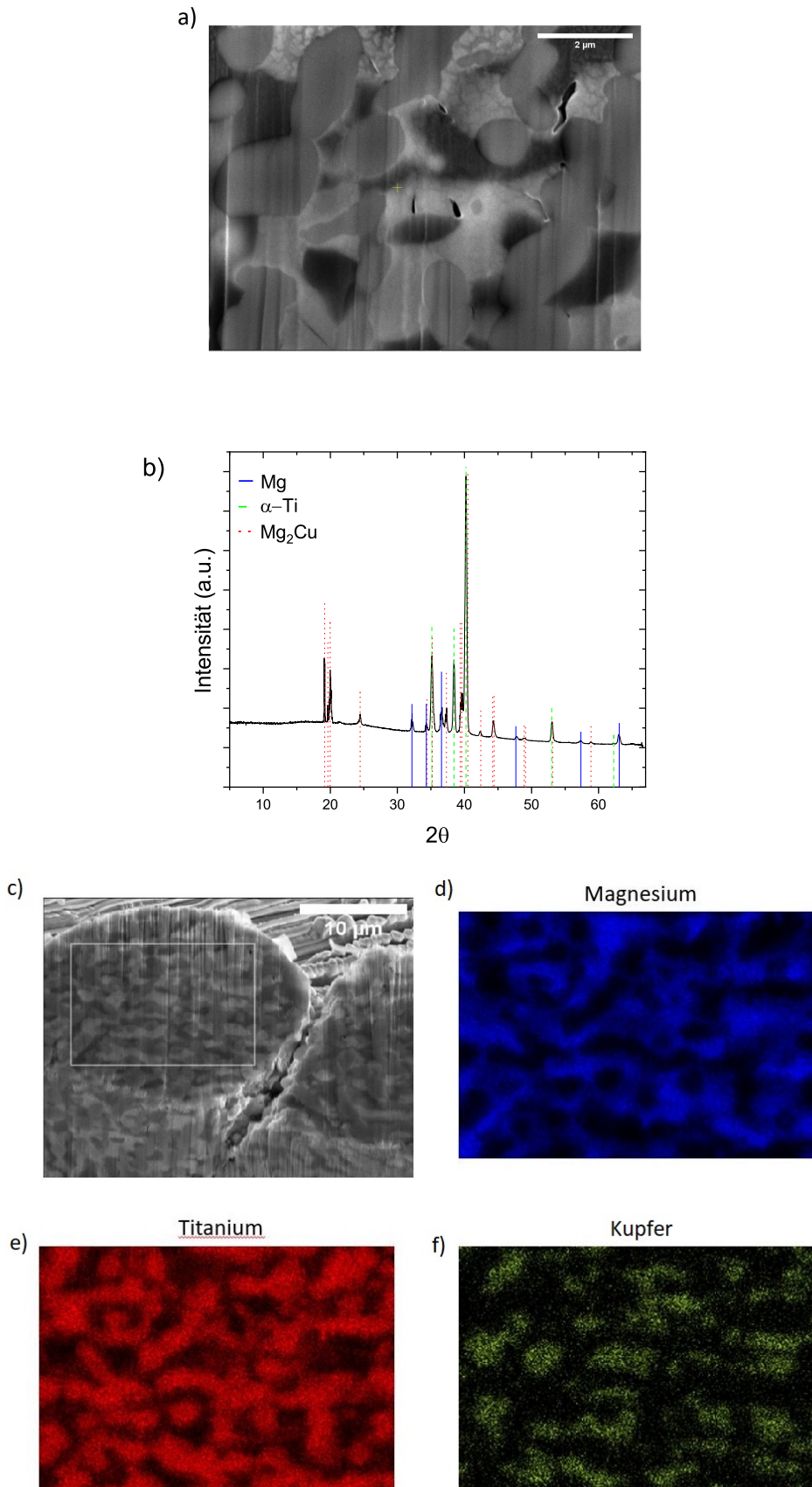


ABBILDUNG 4.16: a,c) REM-Aufnahmen der Komposit- Probe nach dem Druckversuch im Tomographen. b) Röntgendiffrak- togramm mit den Farblich markierten Reflexe der Phasen, EDS- Elementverteilungsaufnahmen für die in c) markierte Region für die Elemente d) Magnesium, e) Titan und c) Kupfer.

## Kapitel 5

# Diskussion

### 5.1 Geometrie und Topologie von Netzwerkstrukturen

Es bietet sich an zu eruieren, welche Schlüsse aus den Tomographien über die Ausgangsstruktur der Proben gezogen werden können und wie diese Erkenntnisse zu interpretieren sind im Abgleich mit der einschlägigen Literatur. Die Geometrie des Netzwerks hat einen Einfluss auf die Eigenschaften von porösen Metallen und Kompositen, wie in Kapitel 2 bereits kurz erläutert. Der folgende Abschnitt soll dem Leser für die spätere Diskussion ein besseres Bild von Geometrie und Topologie von metallischen Netzwerkstrukturen mitgeben. Unter allen Parametern, die für bikontinuierliche Netzwerkstrukturen bestimmt wurden, verfügt die mittlere Ligamentgröße über die umfangreichste Repräsentation an Daten in der Literatur, da diese einfach zu messen ist. Eine Analyse zur belastbaren Messung der Ligamentgröße aus REM-Aufnahmen ist z.B. hier zu finden [104]. Für eine Bestimmung der Ligamentgröße reicht eine gute REM-Aufnahme. Abbildung 4.2 zeigt die Verteilung der Ligamentgrößen für die poröse Netzwerkstruktur und Abbildung 4.10 die Verteilung für das Titan-Netzwerk, das mit Magnesium gefüllt ist. Es ist zu erwähnen, dass die Ligamentgröße zur Messung in REM-Bildern als der Durchmesser der Ligamente an der dünnsten Stelle definiert ist, wohingegen die typischer Weise verwendeten Algorithmen ein gemittelten Durchmesser über das Ligament bestimmen und somit nur bedingt vergleichbar sind. Richert und Huber [105] zeigten, dass der Algorithmus der größten Sphäre [106] der von diesen Autoren und auch in der vorliegenden Arbeit genutzt wurde, zur Bestimmung von Poren- und Ligamentgröße, systematisch die lokale Strukturgröße, die einen bestimmten Skelettvoxel zugeordnet ist, in bikontinuierlichen Nanostrukturen um bis zu 30% überschätzt. In Verbindung mit dieser Erkenntnis muss man davon ausgehen, dass die Ligamentgröße im Mittel etwas größer ist als 1  $\mu\text{m}$ . Dies steht in guter Übereinstimmung mit Ligamentgrößen von porösem Titan und Titanlegierungen, hergestellt mit Liquid Metal Dealloying mit ähnlichen Prozessparametern [7, 41, 81, 82]. Mokhtari et al. [107] untersuchten den Entlegierungsprozess von  $(\text{FeCr})_{30}\text{Ni}_{70}$  und  $(\text{FeCr})_{70}\text{Ni}_{30}$  Legierungen in einer

Magnesium-Schmelze bei 820°C für 1 Stunde und anschließendem Ätzen der Mg-Phase. In der genannten Studie werden Ligamentgrößen und die Porengrößenverteilung ebenfalls mit Tomographie untersucht, in Abhängigkeit von der Verweildauer in der Säure. Es wird berichtet, dass die Ligamentgröße der TiCr Phase sich nicht verändert, aber eine Verbreiterung sowie eine Verlagerung hin zu größeren Werten in der Porenverteilung bei längerer Verweildauer in Säure auftritt.

Wie in Kapitel 4 gezeigt wurde, ergab sich für die poröse Probe eine größere mittlere Porengröße und eine breitere Verteilung im Vergleich zur Kompositprobe. Hingegen unterscheidet sich die Ligamentgröße im Komposit zur porösen Form nicht erheblich. Der Unterschied bei mittlerer Ringgröße der gefüllten und porösen Probe könnte also mit dem chemischen Entfernen der Magnesiumphase zusammenhängen. Aber auch Inhomogenität des Gefüges könnte den Unterschied erklären. Eine Verbreiterung der Porenverteilung würde somit bei gleichbleibender mittlerer Ligamentgröße bedeuten, dass die Ringverteilung auch breiter werden müsste, da die größeren Poren weiterhin von der Netzwerkstruktur umschlossen werden. Dies ist in schwacher Form auch für die Ringgrößen im unverformten Zustand zu beobachten.

Wie Mokhtari et al. haben auch Zhao et al. [45] das Entlegierungsverhalten des Fe-Cr-Ni Systems in Magnesium untersucht und berichten über Porengrößenverteilungen in Abhängigkeit von der Ni-Konzentration. Die Porenverteilung ähnelt mehr einer Log-Normalverteilung als einer Normalverteilung und wird breiter mit höherem Ni-Anteil in der Ausgangslegierung. Das bedeutet, je geringer der Volumenanteil des Netzwerks ist, desto unterschiedlicher und größer werden die Poren. Die Ausgangskomposition der Elemente sowie die Verweildauer in Säure kann also bei der Herstellung von porösen Metallen mit LMD die Porenverteilung beeinflussen.

Die Konnektivität von bikontinuierlichen Netzwerkstrukturen ist ein weiterer Parameter, der in der Literatur Beachtung gefunden hat [11, 14, 15, 44, 48]. Da aber Untersuchungen an LMD-Proben nicht vorliegen, erscheint ein Vergleich mit vergrößerten NPG-Proben plausibel. Wie in Kapitel 2 dargelegt, ist die Konnektivität oder auch Genus ein ungeeignetes Maß, um Vergleiche anzustellen, weswegen meist eine skalierte spezifische Konnektivität angegeben wird. Aber auch hier ist eine Gegenüberstellung schwierig, da unterschiedliche Skalierungen schwer miteinander zu vergleichen sind. Deswegen wurde in dieser Arbeit auf eine Skalierung verzichtet. Durch die Betrachtung der Ringe als Maß für die Konnektivität könnte jedoch nachträglich eine Skalierung über die Anzahl der Verknüpfungen der Ringe erfolgen, analog der Definition von Huber [9], der den Genus mit der Anzahl an Knotenpunkten in einer Einheitszelle skaliert. Die genaue Bestimmung der Konnektivität ist eine anspruchsvolle Aufgabe, da die erforderlichen repräsentativen Volumenelemente, die in Abhängigkeit von der Strukturgröße wachsen, rasch die experimentell erreichbaren Dimensionen überschreiten [9]. Von daher sollte beachtet werden, dass

für die in der Literatur veröffentlichten Ergebnisse die untersuchten Volumenelemente oft nicht die benötigten Dimensionen haben um genügend Elemente für eine ausreichende Statistik bereitzustellen.

Hu et al. [15] und Liu et al. [11] versuchen, das Konnektivitätsproblem auf einen mechanisch aktiven Volumenanteil zu transferieren. Beide Studien kommen, für nanoporöses Gold, auf eine effektive relative Dichte, die etwa ein Drittel bis ein Viertel der tatsächlichen relativen Dichte beträgt. In der vorliegenden Studie beträgt die effektive relative Dichte etwa zwei Drittel der tatsächlichen relativen Dichte, wie im nächsten Abschnitt genauer erläutert wird. Die Entwicklung der Konnektivität wurde in NPG vor allem während der Vergrößerung untersucht. Li et al. [16] zeigten, zur Beschreibung von NPG wie bei [14], mithilfe von Gitter basierten dynamischen Monte Carlo Simulationen an Gaußschen Zufallsfeldern, dass für relative Dichten unter 0,3 die Vergrößerung nicht selbstständig stattfindet, sondern die skalierte Gendichte sinkt. Bei Gaußschen Zufallsfeldern handelt es sich um computergenerierte 3D-Modellstrukturen, die durch überlagerte Wellen erzeugt werden. Naheliegender ist, dass sich die Konnektivität ähnlich bei Proben, hergestellt mit LMD, vergrößert wie bei nanoporösem Gold. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Konnektivität der hier untersuchten Proben in Zusammenhang mit dem ursprünglichen Anteil an Titan in der Ausgangslegierung und mit der Ligamentgröße steht. Der relativ hohe Titananteil von 30% würde eine fast selbstständige Vergrößerung zulassen und eine vergleichsweise hohe Konnektivität vorhersagen lassen. Die starke Vergrößerung, festgestellt dadurch, dass die Ligamentgrößen über 1  $\mu\text{m}$  liegen, bedeutet trotzdem einen Abfall der Konnektivitätsdichte. Der starke Volumenverlust durch die hohe Temperatur beim LMD verkompliziert diese Vergleiche aber weiter. Es steht fest, dass Änderungen der Konnektivität bei der Beschreibung der Topologie und somit auch der mechanischen Eigenschaften wichtig ist. Die experimentelle Bestimmung und die Vergleichbarkeit durch eine einheitliche Skalierung ist ein wichtiges Thema und benötigt eine bessere Datenlage.

Anhand der Orientierungen der Ringe und mit stereologischen Methoden konnte gezeigt werden, dass die Netzwerkstrukturen aus Titan eine Anisotropie ausweisen. Wie in Kapitel 4 erwähnt, ist die Anisotropie in der Ringanordnung für beide Strukturen mit und ohne Magnesium dieselbe, weswegen es wahrscheinlich ist, dass die Anisotropie durch das LMD verursacht wird. Dies geschieht wahrscheinlich über die Eindringrichtung des Magnesiums, von den Grenzflächen der Ausgangsprobe ins Innere. Der Flüssigmetall-Entlegierungsprozess ist mittels Experiment [45, 77, 107–109] und Simulation [78, 110, 111] untersucht worden, aber noch nicht ausreichend gut verstanden, um die Bandbreite an resultierenden Netzwerkstrukturen vollständig zu erklären. Sowohl in Simulation [78, 111] als auch im Experiment [45] wurden ungewöhnlich lange Ligamente, in einem breiten Bereich der Zusammensetzung, dicht an der Entlegierungsfront beobachtet, die fast senkrecht auf der Frontebene stehen. Diese morphologische Besonderheit verschwindet

mit zunehmender Vergrößerung, wenn der Abstand zur Entlegierungsebene größer wird. Überreste dieser ursprünglichen Morphologie könnten eine Erklärung für die beobachtete Anisotropie in den Proben dieser Arbeit sein. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass die Kornstruktur, die durch das Gießen der Ausgangslegierung entstanden ist, einen Einfluss auf die Morphologie der entlegierten Struktur hat. McCue et al. [77] zeigten am Ti-Ta-Cu System, dass Korngrenzen einen Einfluss auf die Kinetik des Entlegierungsvorgangs haben können. Das Gefüge der Ausgangslegierung und die topologische Entwicklung während des LMD sind nicht Teil der vorliegenden Studie, und von daher bleibt die genaue Ursache für die beobachtete Anisotropie Spekulation.

In dieser Arbeit wurden die Ringe als lastragende Struktureinheit betrachtet. Für ein verbessertes Verständnis wozu die Ringperspektive von Netzwerkstrukturen genutzt werden kann und wie die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Ringe im Vergleich zu anderen Daten stehen, soll in diesem Abschnitt kurz betrachtet werden. Die Zerlegung von Strukturen in eine Ringbasis wurde ursprünglich von Ziehmer [17] in das Feld eingebracht, der damit die Veränderung bei der Strukturvergrößerung bei NPG betrachtet. Bisher ist keine vergleichbare Arbeit zu Strukturen hergestellt mit LMD erschienen, von daher bleibt nur der Vergleich zu den von Ziehmer untersuchten Ringen in NPG-Netzwerken. In der genannten Arbeit werden sehr detailliert alle Veränderungsmöglichkeiten der Ringstruktur und damit der Konnektivität durch die Vergrößerung beschrieben. Hier wird diese Analyse auf die Untersuchung der Verformung angewendet, um die Ringgröße und Ihre Verteilung zu beschreiben, da diese einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften zu haben scheinen. Zuerst ist festzustellen, dass Ziehmer gezeigt hat, dass die Art der Gewichtung der Kanten des Graphen keinen Einfluss auf die Verteilung der Ringgrößen hat. Damit ist eine Vergleichbarkeit zwischen beiden Studien gegeben. Die Verteilungen der Ringgrößen werden über die Anzahl der Kanten, die den Ring bilden, definiert. Eine gewichtete Repräsentation der Ringgrößen wird von Ziehmer nur zum Vergleich mit dem Ligamentdurchmesser und der Ligamentlänge verwendet. Die Verteilung der Ringgrößen, gemessen über die Kanten, beginnt bei 3, denn es werden mindestens 3 Kanten benötigt, um einen Ring im Graphen zu definieren, der keine Schleife oder doppelte Kante ist. Für NPG haben die allermeisten Ringe eine Anzahl von 3 bis 10 Kanten. Doch bei NPG mit größeren Ligamenten durch stärkere Vergrößerung wird die Verteilung breiter, und die Wahrscheinlichkeit für die Existenz größeren Ringe steigt deutlich. Dies zeigt, dass Vergrößerung zu einer Verbreiterung der Ringgrößenverteilung führt und passt gut zu der aus der vorliegenden Arbeit stammenden Beobachtung, dass bei porösem Ti eine breite Ringgrößenverteilung, mit außergewöhnlich vielen großen Ringen im Vergleich zu einer Normalverteilung, beobachtet wird. Auch bei NPG ähnelt die Verteilungsform nach Vergrößerung mehr einer Log-Normalverteilung als einer Normalverteilung. Die gewichtete mittlere Ringgröße verhält sich in NPG linear zur Ligamentgröße mit einer Steigung von etwa 16. Wird

diese lineare Abhängigkeit auf die Strukturgröße der Proben dieser Arbeit angewendet, würde eine Ringgröße von 16 bis 24  $\mu\text{m}$  zu erwarten sein. Die gemessenen betragen aber im Mittel nur jeweils 9,5  $\mu\text{m}$  für die Komposit- und 11  $\mu\text{m}$  für die poröse Probe. Dies könnte bedeuten, dass bei starker Vergrößerung eine Stabilisierung der Ringgröße auftritt. Aber wahrscheinlicher ist, dass der starke Volumenverlust beim LMD, der zu einer relativen Dichte von 0,5 führt, die Porengrößen und somit auch die möglichen Ringgrößen stärker reduziert als dies bei NPG der Fall ist. Die NPG Proben wurden bei niedrigeren Temperaturen angelassen und waren somit geringeren Volumenänderungen ausgesetzt. Der Zusammenhang zwischen Ringgröße und Ligamentdurchmesser ist damit vermutlich abhängig von der relativen Dichte. Bei der Vergrößerung ist er abhängig von der Temperatur.

Ziehmer [17] zeigt auch, dass der Zusammenhang zwischen der Anzahl der Kanten im Ring und deren gewichteter Ringgröße linear ist. Die resultierende Steigung daraus repräsentiert damit die mittlere Ligamentlänge. Die kleinsten gemessenen Ringe für die Titan Netzwerke der vorliegenden Arbeit sind zwischen 2,3 und 3  $\mu\text{m}$  groß. Daraus würde sich grob abgeschätzt ergeben, dass die Ligamente im Mittel etwa 1  $\mu\text{m}$  lang sind. Die Länge eines Ligaments kann durch den Umfang des Rings dividiert durch die Anzahl der Ligamente im Ring abgeschätzt werden. Die Abschätzung basiert darauf, dass die kleinsten Ringe aus 3 Ligamenten bestehen. Die Länge der Ligamente wäre damit ähnlich dem Ligamentdurchmesser. Dass diese Werte sich annähern, liegt vermutlich daran, dass die relative Dichte 50% beträgt und somit ein Verhältnis 1:1 nahelegt. Das Verhältnis, abgeschätzt über die Steigung aus dem Artikel von Ziehmer, beträgt für Gold zwischen 1.8 und 2, je nach Vergrößerungsstadium bei einer relativen Ausgangsdichte von etwa 0,25. Auch dies passt zu der Annahme, dass der mittlere Ligamentdurchmesser und die mittlere Ligamentlänge linear mit der relativen Dichte zusammenhängen. Es wurde gezeigt, dass die Ringdaten zwischen verschiedenen Materialien vergleichbar sind und stark vom Vergrößerungsstadium der Struktur abhängig sind. Des Weiteren können wir feststellen das Ringgröße und Ligamentlänge miteinander korrelieren und sich das Verhältnis zwischen diesen über die Dichte abschätzen lässt.

## 5.2 Die poröse Titanprobe

### 5.2.1 Mechanische Eigenschaften des porösen Netzwerks

Um festzustellen, in welchem Verhältnis die gemessene mechanische Antwort des porösen Titans zu den in der Literatur vorgestellten Messungen steht und wie sie zu bestehenden Modellen passt, wird im Folgenden eine entsprechende Diskussion durchgeführt. Die Auseinandersetzung mit bisherigen Modellen und Messergebnissen soll dazu beitragen zu verdeutlichen, welchen Beitrag die Berücksichtigung von

Ringen als lasttragende Einheiten zum Verständnis der Verformung von Netzwerkstrukturen leisten kann. Zu Beginn soll die bestimmte Querkontraktionszahl diskutiert werden, bevor Modul, Streckgrenze und Verfestigungsverhalten der porösen Probe besprochen werden. Die Querkontraktionszahl  $\nu = -d\varepsilon_{\text{trans}}/d\varepsilon_{\text{axial}}$  gibt ein Maß für das Verhältnis der Dehnung orthogonal zur Deformationsrichtung  $\varepsilon_{\text{trans}}$  zur axialen Dehnung  $\varepsilon_{\text{axial}}$ . Generell kann ein Unterschied zwischen der Querkontraktionszahl im elastischen Bereich  $\nu_{\text{el}}$  und dem im plastischen  $\nu_{\text{pl}}$  festgestellt werden. Durch die vollständig vorliegenden Volumeninformationen ist es sowohl möglich, die axiale als auch die transversale Dehnung zu messen, siehe auch Kapitel 3. Für den elastischen Bereich, bei einer typischen Querkontraktionszahl von 0,3 ist nur eine transversale Verschiebung von etwa 130 nm zu erwarten. Da die erwartete Verschiebung kleinster ist als die Auflösung, wird für den hier diskutierten Versuch keine elastische Querkontraktionszahl bestimmt. Die hier bestimmte Querkontraktionszahl  $\nu$  ist eine Mischung aus plastischer und elastischer Querkontraktionszahl. Für makroporöse Metallschäume mit geringen relativen Dichten ist  $\nu_{\text{pl}}$  dicht an Null zu erwarten [112]. Simulationen an NPG geben sogar Indizien dafür, dass  $\nu_{\text{pl}}$  unter Druck negativ werden kann [12, 113]. Im Gegensatz dazu wurde für das poröse Titan  $\nu_{\text{pl}}$  mit 0,355 bestimmt, was dichter an der Querkontraktionszahl von Titan liegt [114, 115]. Lührs et al. [116] finden für  $\nu_{\text{el}}$  bei NPG eine elastische Querkontraktionszahl von 0,2 - 0,3 und für  $\nu_{\text{pl}}$  einen Bereich von 0,05-0,25 in Abhängigkeit von der Ligamentgröße. Kleinere Ligamente führen zu geringeren Querkontraktionszahlen. Da man erwarten kann, dass mit zunehmender relativer Dichte die Querkontraktionszahl sich an die für das dichte Material annähert und wenn man die Ligamentgröße der porösen Titanprobe einbezieht, ist eine Querkontraktionszahl von 0,3 für das poröse Titan hergestellt mit LMD erwartbar. Da eine Anisotropie in der Struktur beobachtet wurde (siehe Kapitel 4.), ist es nicht unwahrscheinlich, dass auch die Querkontraktionszahl eine Anisotropie aufweist und einen Teil der etwas erhöhten Querkontraktionszahl erklären kann.

In der Einleitung wurde bereits auf die Wichtigkeit des Gibson-Ashby-Modells zur Beschreibung der mechanischen Antwort poröser Metalle hingewiesen und in Kapitel 2 genauer erläutert. Das Modell setzt E-Modul und Streckgrenze in Beziehung zum Volumenanteil des porösen Materials. Wird nun mit den Gleichungen von G-A der E-Modul und die Streckgrenze berechnet, findet man für die effektive Streckgrenze 53 MPa, bei Annahme einer Streckgrenze von  $\alpha$ -Ti mit 275 MPa. Dies stimmt gut überein mit dem gemessenen Wert der 0,2% Streckgrenze von  $R_{p0,2} = 55$  MPa. Auch die Annahme einer Streckgrenze von 275 MPa ist plausibel, da in Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil im Titangitter eine 0,2% Streckgrenze im Bereich 170 - 480 MPa erwartet wird [117], für niedriglegierte alpha-Ti-Legierungen wird sogar ein Bereich zwischen 140 und 820 Mpa angegeben [118]. In der Tabelle 2.2 sind in der Literatur bereits veröffentlichte Messwerte für die Streckgrenze und der effektive E-Modul von porösen Titan und Titanlegierungen aufgelistet. Im Bereich dieser Werte liegen auch die in dieser Arbeit gemessenen. Wird aber der E-Modul auf dieselbe

Weise mit den G-A-Gleichungen bestimmt (mit einem E-Modul für dichtes polykristallines Titan von 110 GPa [117]), erhält man einen Elastizitätsmodul von 29,5 GPa. Dieser Wert ist um eine Größenordnung höher als der aus dem Versuch bestimmte Wert von 3,5 GPa.

Das Gibson-Ashby-Modell ist nicht besonders gut für nanoporöse Metalle geeignet. Dies wurde in der Literatur [6, 11, 39, 48] und auch in dieser Arbeit diskutiert, und einige der vorgeschlagenen Ergänzungen für das Modell wurden angesprochen. Als physikalische Ursprünge für die ungewöhnliche Nachgiebigkeit der entlegierten Strukturen wurden nichtlineare Elastizität [39] und erhöhte Unordnung im Netzwerk angegeben [12]. In Abbildung 5.1 sind skalierte Elastizitätsmodule aus der Literatur über dem Volumenanteil dargestellt. Zusätzlich enthält die Grafik die Vorhersagen des Moduls der modifizierten Roberts-Garboczi-Gleichung für die Modellstrukturen basierend auf den Gaußschen Zufallsfeldern [14] (Engl. auch leveled wave model) und der Gibson-Ashby-Gleichung [25]. Die Roberts-Garboczi-Gleichung beschreibt ähnlich zu der Gibson-Ashby-Gleichung das Verhältnis von E-Modul des porösen Materials zu dem Feststoffwert über den Volumenanteil des Feststoffs. Dieses Skalierungsgesetz sieht aber explizit die Präsenz eines Perkolationswellenwertes vor und diese Gleichung wird von Soyarslan et al. so modifiziert, dass dieser Schwellenwert dem der Modellstrukturen entspricht. Die Gibson-Ashby-Gleichung ist nicht ausreichend, um das Verhalten dieser porösen Metalle zu beschreiben. Die modifizierte Roberts-Garboczi-Gleichung für Modelle aus Gaußschen Zufallsfeldern kann zwar das Verhalten der elektrochemisch entlegierten Proben gut beschreiben, aber das der durch LMD hergestellten Proben nicht. Es ist in der Abbildung zu erkennen, dass die in dieser Arbeit diskutierte Probe gut zu den Daten von Okulov et al. [22] passt.

Eine weitere Ergänzungsidee ist die Einführung einer effektiven Dichte, die nur das an der Verformung beteiligte Volumen berücksichtigt [11]. Über die Formel 5.1 kann eine effektive Dichte von  $\phi_{\text{eff}} = 0,1783$  errechnet werden. Wird diese wieder in die G-A-Gleichung für die Streckgrenze eingesetzt, kann eine Übereinstimmung der Werte erreicht werden, wenn für die Streckgrenze von  $\alpha$ -Titan das obere Limit von 480 MPa angenommen wird. Die Annahme der hohen Streckgrenze für Ti könnte richtig sein, da wie erwähnt, diese vom Sauerstoffanteil abhängig ist, und weil durch das Herauslösen des Magnesiums im Herstellungsprozess durch die Säure Sauerstoff ins Titan, besonders in seine Oberfläche, eingebracht werden könnte. Das Modell von Liu et al. [11] der effektiven Dichte sagt, dass Teile des Volumens keine Last übertragen können, wenn diese nicht verbunden sind. Diese Teile nennt man üblicherweise "dangling ligaments" bei einem effektiven Volumenanteil von nur 17% .

$$\phi_{\text{eff}} = \left( \frac{E_{\text{np}}}{E_{\text{Ti}}} \right)^{1/2} \quad (5.1)$$

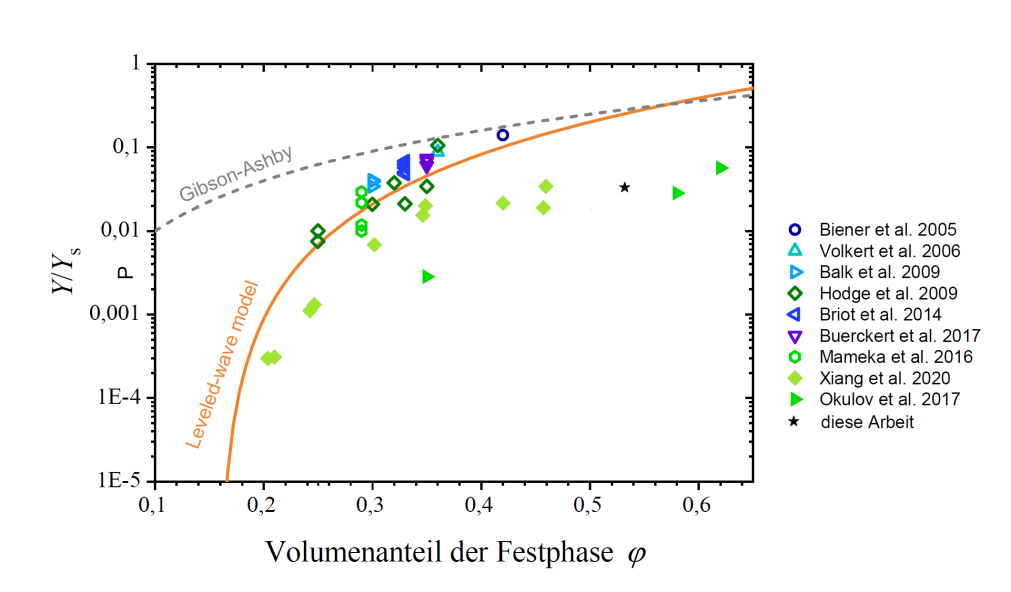


ABBILDUNG 5.1: skaliertes E-Modul von nano-/mikro- porösen Metallen über dem Volumenanteil der Festphase mit Vorhersagen des G-A-Modells für berichtete Werte in der Literatur [6, 22, 119–124]. Geschlossene Symbole für Proben hergestellt mit LMD. Alle Module sind skaliert mit dem E-Modul des Feststoffes,  $Y_s$ . die Vorhersage der modifizierten Roberts-Garboczi-Gleichung für das "leveled wave" Modell [14] und der Gibson-Ashby-Gleichung [25] sind in der Grafik zum Vergleichen enthalten. Daten gesammelt von S. Shi und S. Sohn, mit deren Erlaubnis hier reproduziert.

Bei einem tatsächlichen Anteil von über 50% würde man erwarten, dass die Struktur voll von solchen unverbundenen Ligamenten ist. Bei genauerer Betrachtung der Rekonstruktionen (siehe z.B. Abbildung 4.3), lassen sich zwar solche "dangling Ligaments" (DL) finden, aber diese sind nicht in dem Maße vorhanden, dass es sinnvoll erscheint, dass nur 17% des Volumens an der Verformung teilnehmen. Über das Skelett lässt sich der Anteil der einmalig verbundenen Ligamente abschätzen, indem der Volumenanteil der unverbundenen Skelettanteile durch das gesamte Skelettvolumen, also die Anzahl der Voxel die das Skelett belegt, dividiert wird  $\phi_{DL} = V_{DL}/V_S$ . Korrigiert man nun das Gesamtvolumen um den Anteil der "dangling Ligaments" über  $\phi_{eff} = \phi(1 - \phi_{DL})$ , erhält man, wenn die physikalisch gemessene Dichte genutzt wird, einen Wert von  $\phi_{eff} = 0,415$  und für die Dichte aus der Rekonstruktion vor der Belastung einen Wert von  $\phi_{eff} = 0,366$ . Es ergibt sich ein Bereich plausibler effektiver relativer Dichten, der weitaus höher liegt als der zur Korrektur der G-A Gleichungen notwendig ist. Hier wird deutlich, dass das Modell der effektiven Dichte von Liu et al. [11] zwar im gewissen Rahmen fähig ist, plausible Werte für Netzwerkstrukturen vorherzusagen, aber in diesem Fall keine sinnvolle physikalische Erklärung bietet.

Aus den Tomographien lassen sich, wie in Kapitel 3 beschrieben und in 4 gezeigt, die Volumenanteile von Titan bestimmen und die Änderungsrate der Dichte linear approximieren. Die daraus resultierende Funktion kann in die G-A-Gleichung für

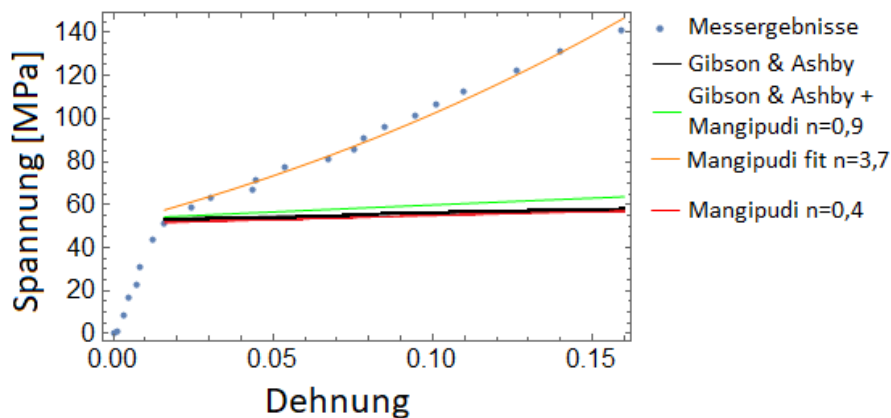


ABBILDUNG 5.2: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für poröses Titan mit Modellen für die Verfestigung von Gibson und Ashby [25] und Mangipudi et al. [35]. In Orange ein Fit des Mangipudi-Modells, in Grün die lineare Kombination von G-A- und des Mangipudi-Modells, in Schwarz nur das Gibson-Ashby-Modells und in Rot das Mangipudi-Modell mit einem Verfestigungsexponenten von  $n=0,4$ . Die relative Dichte zum Berechnen der Modelle wurde aus den Rekonstruktionen bestimmt; das Modell von Gibson und Ashby wurde strenggenommen nicht zu solcher Verwendung entwickelt und ist hier nur zur Verdeutlichung dargestellt.

die Streckgrenze eingesetzt werden, um die erwartete Verfestigung durch die Verdichtung abzuschätzen. Dabei handelt es sich um eine von den Autoren nicht intendierte Nutzung der G-A-Gleichung, denn hier wird für einen einfachen Vergleich die Annahme getroffen, dass Fließspannung und Dichte auch während der Verformung nach deren Modell behandelt werden kann. Das Ergebnis kann Abbildung 5.2 entnommen werden. Dies ähnelt dem effektiven E-Modul das mit zyklischer Belastung der Struktur in Druckversuchen in einschlägiger Literatur [6, 12, 125] bestimmt wurde. Da für das Verhalten eine Dichte, die aus dem Druckversuch resultiert, rechnerisch bestimmt wird und die G-A-Vorhersagen herangezogen werden um Geometriefaktoren zu erklären, ist klar, dass hier davon ausgegangen wird, dass die Dichteänderung als einziger relevanter Faktor das Verhalten bestimmt. In Schwarz ist hier der Plot der berechneten Spannungswerte ab der Streckgrenze gezeigt. Die blauen Punkte sind die Messwerte aus dem Versuch, die die Spannungs-Dehnungs-Kurve zeichnen. Es ist eindeutig, dass das G-A-Modell nicht dazu geeignet ist, die Verfestigung zu beschreiben, die nach dem Erreichen der Streckgrenze auftritt.

Huber et al. [12] nutzten Diamantstrukturen, um das Verhalten von nanoporösem Gold mit FEM zu modellieren und nahmen ein lineares Verfestigungsmodell an, um den tatsächlichen Spannungs-Dehnungs-Verlauf zu reproduzieren. Dies mag für sehr kleine Ligamente, in denen Größen- und Oberflächen-Effekte von Bedeutung sind, eine sinnvolle Annahme sein, aber für die in dieser Arbeit untersuchte Struktur spielen diese Effekte keine Rolle.

Typischerweise wird die Verfestigung in Metallen mit Modellen, die proportional zu  $\epsilon_p^n$  sind, beschrieben, indem  $n$  Werte von 0 bis 1 angenommen werden können. Für  $\alpha$ -Ti Legierungen wurden z.B. hier [126] Werte von etwa 0,1 bis 0,34 ermittelt. Mangipudi et al. [35] haben ein solches Modell für 2D-Metallschäume durch Simulation der Verformung von 2D-Wabenstrukturen und zufälligen Voronoi-Netzen entwickelt. Ein beispielhaftes Voronoi-Netz ist in Abbildung 5.3 b) zu sehen, und eine Erläuterung zum Verfestigungsverhalten von porösen Metallen ist in Kapitel 2 zu finden.

Das Modell von Mangipudi et al. [35] wurde genutzt, um das Verfestigungsverhalten von der porösen Titan-Probe anzunähern, zu sehen in Orange in der Abbildung 5.2. Um eine gute Übereinstimmung zu erreichen, ist ein Verfestigungsexponent  $n$  von 3,7 anzunehmen, wenn man die Streckgrenze aus dem Experiment übernimmt. Der E-Modul von Titan nimmt allerdings einen derartig hohen Verfestigungsexponent nicht in dem akzeptierten Bereich solcher Modelle von 0 bis 1 an. In dieser Abbildung ist in Rot das Modell mit einem Exponenten von 0,4 eingezeichnet, was sich aus den Simulationen von Mangipudi et al. [35] bei einem Verfestigungsexponenten von 0,3 des Feststoffes ergibt. Man muss hier anmerken, dass die Untersuchung nur im Bereich der relativen Dichte von 8-20% durchgeführt wurde; aber es wird ein fallender Trend für den Exponenten angegeben bei steigender relativer Dichte. Auch eine Kombination der Modelle von Magnipudi und G-A ist nicht in der Lage, das beobachtete Verhalten adäquat zu beschreiben. Da eine Beschreibung des Verfestigungsverhaltens für eine Probe mit höherer Dichte und großer Verteilung der Zellgrößen mithilfe der bekannten Modelle für Schäume mit niedriger Dichte nicht möglich ist, wird im nächsten Abschnitt ein neues Modell entwickelt, um einen Einblick in mögliche physikalische Ursachen dieser Abweichungen zu geben.

## 5.2.2 Verfestigung von Netzwerkstrukturen aus der Ringperspektive

Wie in der Einleitung erwähnt, soll diese Arbeit versuchen den Ring als Modellzelle zu betrachten und neue Deskriptoren zu finden, die das Verständnis der mechanischen Antwort von Netzwerkstrukturen verbessern können. Um diesem Ziel näher zu kommen, wird in diesem Kapitel ein Ring-Streckgrenzen-Modell entwickelt. Wie im vorherigen Kapitel erläutert, tragen die größten Ringe am meisten zur Verformung bei. Daher ist die Annahme, dass die gesamte Struktur gleichmäßig zur Verformung beiträgt, nicht besonders zielführend.

Für eine Beschreibung der Spannungs-Dehnungs-Antwort sollten die Verteilungen der lasttragenden Einheiten berücksichtigt werden. Deshalb liegt es nahe für die Bildung eines Modells als Modellzelle Ringe zu verwenden. Hwang [127] und später Reddy et al. [128] untersuchten analytisch kreisförmige Ringe und zeigten, dass die kritische Kraft für das Versagen eines Rings mit folgender Formel gegeben werden kann:

$$F_{\text{crit}} = \frac{\sigma_y L^3}{r} \quad (5.2)$$

$F$  ist die kritische Last,  $r$  der Radius des Rings und  $L$  die Dicke des Rings, bzw. hier der mittlere Ligamentdurchmesser. Um nun von der kritischen Last aus die effektive Streckgrenze eines Ringes im Netzwerks abzuschätzen, muss eine geeignete repräsentative Fläche gewählt werden. Zwei Flächen, die man geometrisch begründen kann, sind  $A = 2\pi(L/2)^2$ , die die beiden Kreisflächen des Ringes in der Schnittebene senkrecht zur Belastungsrichtung abbildet, und die Fläche  $A = 2rL$ , die die gesamte Projektionsfläche des Ringes senkrecht zur Belastungsrichtung abbildet. Die größere Fläche wurde gewählt, da diese beim Anpassen des Modells an die gemessenen Daten die niedrigste Streckgrenze ergibt. Es handelt sich also um eine praktische Annahme der Fläche. Auch die kleinere Fläche könnte gewählt werden und würde dann später zu anderen Spannungen führen. Da für Titan wie bereits erwähnt, ein großer möglicher Bereich für die Streckgrenze vorliegt, ist die Findung der richtigen Fläche über die bekannte Streckgrenze nicht möglich. Dies könnte ggf. mit einem anderen Material erreicht werden, wenn dies eine klar bestimmte Streckgrenze hat. Mit der Fläche  $A = 2rL$  ergibt sich die effektive Spannung im Ring bei der Kraft  $F$  zu Gleichung 5.3.

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{F}{2rL} \quad (5.3)$$

Bei Betrachtung der Spannung für verschiedene Ringgrößen geht hervor, dass die effektive Streckgrenze des Ringes reziprok proportional zum Radius des Ringes ist. Daraus folgt, dass die größten Ringe sich als erstes plastisch verformen werden. Experimentell lassen sich die Radien der Ringe nicht direkt bestimmen, da der Radius streng genommen nicht definiert ist, weil der Ring nicht exakt kreisförmig ist. Deshalb werden diese über den euklidischen Umfang der Ringe abgeschätzt.

Für den Auftrag des effektiven Spannungsbeitrages eines Ringes über die Dehnung, muss der Beitrag der Verformung eines Rings zur makroskopischen effektiven Dehnung des Netzwerks abgeschätzt werden. Dazu beginnen wir bei der Definition der Dehnung über die Längenänderung  $\Delta l = l_1 - l_0$ . Aus dieser folgt die allgemeine Definition der Dehnung in Gleichung 5.4.

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (5.4)$$

Da in dieser Arbeit die einzelnen Ringe nicht über die verschiedenen Verformungsschritte verfolgt werden, sondern die Entwicklung nur statistisch betrachtet wird, liegt die Information der Längenänderung der Ringe nicht vor. Um eine Methode zu finden den Beitrag eines Ringes an der Gesamtdehnung zu bestimmen, wird hier die isotrope Längenänderung betrachtet. Im Allgemeinen kann die Volumenänderung

$\Delta V$  im isotropen Fall in die Längenänderung umgetragen werden über  $\Delta l = \sqrt[3]{\Delta V}$ . Intuitiv nimmt man an, dass der Ring ein 2D-Objekt ist und die Volumenänderung linear proportional zur Längenänderung in Deformationsrichtung sein sollte. Doch wie sich herausstellte, überschätzt dies den Beitrag der Ringe zur Dehnung deutlich. Die Verwendung einer isotropen Volumenänderung lässt sich damit begründen, dass die beobachteten Ringe in der Netzwerkstruktur beliebig im Raum liegen und so bei Belastung sich tatsächlich in alle Richtungen verformen können. Setzen wir diese Beziehung nun für die Dehnung ein, so erhalten wir folgende Gleichung:

$$\varepsilon = \frac{\sqrt[3]{V_1} - \sqrt[3]{V_0}}{\sqrt[3]{V_0}} = \sqrt[3]{\frac{V_1}{V_0}} - 1 \quad (5.5)$$

Wobei hier  $V_0$  das Ausgangsvolumen der Ringe, beschreibt und  $V_1$  das Volumen nach der Verformung eines Ringes.

Eine Bestimmung der exakten Volumen der Ringe die bei der Verformung vernichtet werden, ist rechnerisch sehr aufwändig. Daher bietet sich eine Vereinfachung der Ringvolumina über die abgedeckte Fläche des Ringes multipliziert mit der "Dicke" des Ringes an, hier dem mittleren Ligamentdurchmesser  $L$ . Die so vereinfachten Ringvolumina geben in der Summe nicht das Volumen der Probe wieder. Es ergibt sich folgende Formel für die Dehnung  $\varepsilon_R$ :

$$\varepsilon_R = \sqrt[3]{\frac{\sum_1^{N_u} A_R L}{A_{\text{ges}} L}} - 1 \quad (5.6)$$

Die Summe der Flächen der unverformten Ringe  $A_R$ , mit  $N_u$  der Anzahl der unverformten Ringe, multipliziert mit dem mittleren Ligamentdurchmesser  $L$ , beschreibt die Ringmodell-Volumina. Die Summe aller Ringflächen  $A_{\text{ges}}$  ergibt die gesamte Modellfläche. Der Quotient aus den Modellvolumina zum Gesamtmodellvolumen soll nun das durch die Verformung aller betrachteten Ringe vernichtete Volumen beschreiben. Da wir eine Ringgrößen abhängige Beschreibung anstreben, möchten wir vom größten Ring an die Beiträge zur Dehnung berechnen. Aus diesem Grund ist die Umkehrung der Betrachtung sinnvoll. Die Summe der Modellflächen der unverformten Ringe  $A_R$  kann auch über die bereits verformten  $A_N$  definiert werden über  $A_R = 1 - 1/A_{\text{ges}} * \sum A_N$ . Das lässt sich dann in Gleichung 5.7 zusammenführen:

$$\varepsilon_R = \sqrt[3]{1 - \frac{1}{A_{\text{ges}}} \sum_1^N A_N} - 1 \quad (5.7)$$

Dies gibt eine Näherung für den effektiven plastischen Dehnungsanteil der aktiven sich bereits verformten Ringe bei einer nach Größe geordnete Reihenfolge (von  $n=1$  größter Ring bis  $N$  kleinster Ring).

Um die Gesamtdehnung abzuschätzen, muss jetzt noch der linear elastische Anteil

des gesamten Netzwerkes bei der aktuell wirksamen Spannung ergänzt werden. Dieser liegt über  $\varepsilon_{el} = \sigma_{eff}/E_{eff}$  bestimmt, mit  $\sigma_{eff}$  der Spannung des gerade die Streckgrenze erreichenden Ringes und  $E_{eff}$  des effektiven E-Moduls des Netzwerkes. Es ergibt sich letztendlich folgende Gleichung 5.8 für den Dehnungsbeitrag des Ringes  $N$ , der bei  $\sigma_{eff}$  plastisch wird.

$$\varepsilon_R = \sqrt[3]{1 - \frac{1}{A_{ges}} \sum_1^N A_N} - 1 + \frac{\sigma_{eff}}{E_{eff}} \quad (5.8)$$

Ordnen wir jetzt den abgeschätzten Streckgrenzen der Ringe aus 5.3 die dazugehörigen abgeschätzten Dehnungsbeiträge zu, lässt sich das analog zu einer Spannungs-Dehnungs-Kurve auftragen und mit dieser vergleichen. Da Kompression betrachtet wird, ergeben sich die Spannungen und die Dehnungen über Gleichungen 5.3 und 5.8 zu negativen Werten. Diese werden aus Gründen der Übersichtlichkeit aber positiv aufgetragen, so wie die Messwerte auch. Da die Ringe sukzessive kollabieren, und zwar in der Reihenfolge ansteigender Festigkeit wird jedem Ereignis eine Dehnung zugeordnet und so ergibt es eine Fließkurve. Voraussetzung dabei ist, dass man den Satz der Ringgrößen kennt. Aus der Zuordnung der Spannungen und Dehnungen der einzelnen Ringe, geordnet mit absteigender Ringgröße, ergibt sich der Graph, dieser kann in Abbildung 5.3 in Rot betrachtet werden. In Schwarz ist in derselben Abbildung die gemessene Spannungs-Dehnungs-Antwort für die einzelnen Tomogramme aus dem Versuch an der porösen Probe zu sehen. Die rote Kurve wird erzeugt, indem die Streckgrenze der Titan-Ligamente  $\sigma_y$  auf 700 MPa und der effektive E-Modul  $E_{eff}$  des Netzwerkes auf 5 GPa festgelegt werden. Hiermit lässt sich wie erwähnt dann erkennen, dass für die größere wählbare repräsentative Fläche eines Ringes die obere Grenze der möglichen Streckgrenze der Titanligamente erreicht wird. Würde die repräsentative Fläche etwas kleiner gewählt, könnte der etwas wahrscheinlichere Bereich von 170 - 480 MPa ([117]) der Streckgrenze erreicht werden, aber der breitere Bereich von 140 bis 820 MPa aus [118] wird bereits eingehalten. Auch dass der über das Modell bestimmte effektive E-Modul höher ist als das Gemessene ergibt Sinn, da sich wie in der Kurve 5.3 zu sehen ist, der erste Ring bereits im linearen Bereich plastisch verformt und damit eine zusätzliche Dehnung erzeugt. Würde hier also der gemessene Wert des effektiven Moduls in Formel 5.8 genutzt, würde sich ein zu nachgiebiger Verlauf ergeben. Dies deutet darauf hin, dass der im Vergleich zu den G-A-Vorhersagen zu geringe effektive E-Modul über die Verteilung der Ringgrößen erklärt werden kann.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Übereinstimmung des hier entwickelten Modells mit den gemessenen Daten in den ersten 8% der Dehnung exzellent ist. Sogar einzelne gemessene Sprünge werden von diesem Bereich von der Ringverteilung vorgegeben. Die spätere Divergenz liegt vermutlich vor allem daran, dass sich die Ringverteilung durch die Verformung ändert, da größere Ringe in

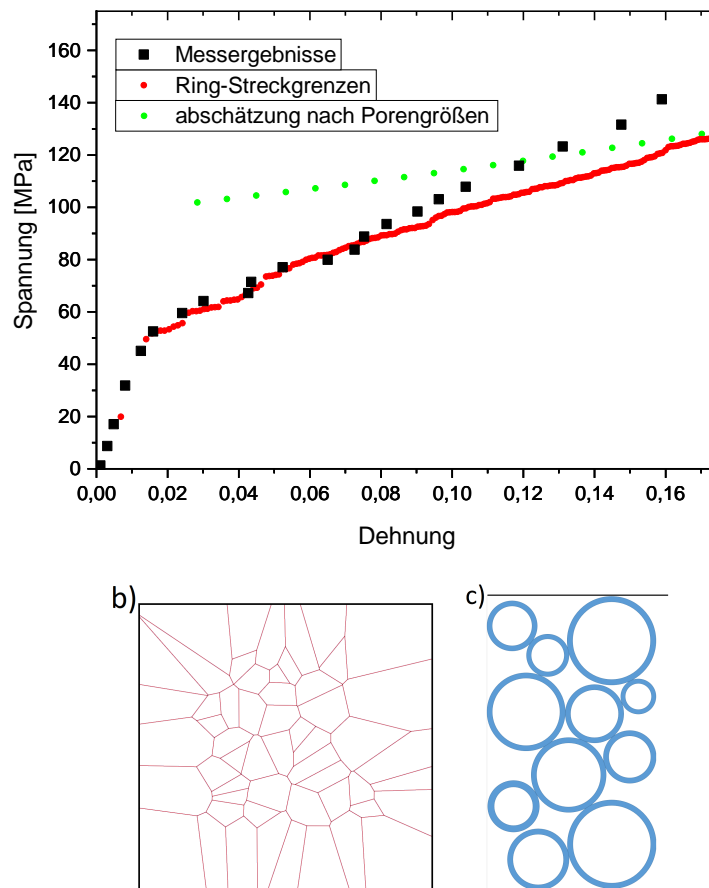


ABBILDUNG 5.3: a) Spannungs-Dehnungs-Verlauf der porösen Titanprobe in Blau und Modellverläufe abhängig von der gewählten Streckgrenze. In Schwarz für  $R_{p0,2} = 51 \text{ Mpa}$  für den größten Ring und in Rot für eine korrigierte Streckgrenze von 37 MPa für den zweitgrößten Ring. b) Voronoi-Mosaik als Darstellung des Modells von Mangipudi et al. [35]. c) Einfache Schematik des Ringmodells.

kleinere durch Kontaktbildung "zerfallen". Der hier gezeigte Verlauf berechnet sich allein aus der Verteilung der Ringe vor der Verformung. Es könnte ggf. eine bessere Übereinstimmung erreicht werden, wenn die Änderung des Netzwerkes mit einbezogen würde. Des Weiteren ist auch der effektive Elastizitätsmodul der Probe eine Funktion der Vernetzung und Dichte des Materials und müsste bei starker Verformung in Betracht gezogen werden. Aus den Daten für das poröse Titan kann geschlossen werden, dass der effektive Elastizitätsmodul und Verfestigungsrate bis etwa 8% Dehnung von der Ausgangsstruktur bestimmt werden.

### 5.2.3 Verfestigungs-Modelle im Vergleich zum Ring-Streckgrenzen-Modell

Um ein besseres Verständnis zu erlangen was das Ring-Streckgrenzen-Modell zur Diskussion der Verfestigung von Netzwerkstrukturen in der Literatur beitragen

kann, werden Verfestigungs-Modelle für poröse Metalle im Folgenden vorgestellt und diskutiert. Für das dargelegte Ring-Streckgrenzen-Modell werden also analog zur G-A-Zelle (Abbildung 2.1) ein Ring mit Dicke  $L$  und Radius  $r$  als Modellzelle angenommen. Ähnlich dazu ist auch das 2D-Modell für Metallschäume, basierend auf den Voronoi-Mosaiken (siehe Abbildung 5.3 c)) von Mangipudi et al. [35]. Die Ähnlichkeit beruht auf der Form der 2D-Voronoi-Mosaiken, die einer 2D-Ringstruktur gleicht.

Es sei hier verdeutlicht, dass das in der vorliegenden Arbeit präsentierte Modell keines ist, das ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm für steigende Kräfte bestimmt. Für das beschriebene Modell wird eine kritische Kraft  $F$  bestimmt, die abhängig vom Anteil des Rings an der Gesamtprobe ist, wenn man annimmt, dass diese für die unterschiedlichen Ringe zu verschiedenen Dehnungen führt. In diesem Modell liegt zu jedem Zeitpunkt die gleiche Spannung an allen Ringen an. Dies ist eine starke Vereinfachung, aber eine komplette Betrachtung der ganzen unvereinfachten Geometrie ist rechnerisch und methodisch sehr aufwändig und macht einfache Schlussfolgerungen schwieriger. Ein Ringmodell ist einfach zu bestimmen, wenn die Daten zu den Ringen vorliegen, aber ein Modell sollte mit gut zugänglichen Daten auskommen. Aus den oben genannten Gründen ist es sinnvoll, eine Form von Strukturgrößenverteilung einzubeziehen, die einfacher zu bestimmen ist als die Ringgrößenverteilung.

Vielversprechend erscheint es, um eine einfache Strukturgrößenverteilung mit einzubeziehen, einen Zusammenhang zwischen der Ligamentgrößenverteilung, die üblicherweise aus REM Aufnahmen bestimmt werden kann, und der Ringgrößenverteilung experimentell zu bestimmen. Dieser Zusammenhang würde die Datenerhebung sehr vereinfachen und beschleunigen, würde aber gleichzeitig weiter erlauben, ein Modell mit Ringen als Modellzelle zu verwenden. Es liegt der Schluss nahe, dass eine Betrachtungsweise über die Ligamentgrößenverteilung in der Praxis das einfacher umzusetzende Prinzip darstellt, da hier die Bestimmung der Verteilung deutlich einfacher und schneller zu erreichen ist. Bei Betrachtung der Ligamentgrößenverteilung in Abbildung 4.2 wird jedoch deutlich, dass diese schmaler ist als die der Ringe und eine Beschreibung als Normalverteilung ohne Probleme möglich ist. In derselben Abbildung ist auch die Porengrößenverteilung abgebildet, die breiter ist. Auch aus der Betrachtung heraus, dass die Ringe die Poren umschließen müssen, stellt vermutlich die experimentell weniger beschriebene Porengröße eine bessere Alternative dar, um die Ringgrößen abzubilden. Über das Histogramm mit 125 Klassen können Ringgrößen abgeschätzt werden, indem angenommen wird, dass der repräsentative Ring um den Ligamentdurchmesser größer ist als die dazugehörige Porengröße  $D_p$  in der Verteilung. Daraus folgt ein repräsentativer Radius  $r_p = (D_p + L)/2$ . Wenn die für alle Porengrößenklassen approximierten Radien genutzt werden, um mit denselben Parametern, wie zuvor beschrieben, den Spannungs-Dehnungs-Verlauf nachzuzeichnen, ergibt sich der in

Abbildung 5.3 a) grün dargestellte Graph. Wie deutlich zu erkennen ist, überschätzt diese neue Anpassung die tatsächliche Spannung um fast den Faktor 2. Dies liegt daran, dass die abgeschätzten Radien  $r_p$  in etwa halb so groß sind wie die über die Ringverteilung bestimmten. Für die mittleren Werte ergibt sich die Beobachtung, dass die bestimmte mittlere Ringgröße etwa  $11 \mu\text{m}$  beträgt, aber der aus der mittleren Porengröße von  $1,5 \mu\text{m}$  bestimmte Umfang  $9,4 \mu\text{m}$  beträgt, bei Annahme von kreisförmiger Geometrie. Dies verdeutlicht, dass die Porengröße zwar im Durchschnitt nur geringfügig von der Ringgröße systematisch abweicht, jedoch die extremen Abweichungen, die in der Verteilung der Ringe beobachtet werden, nicht durch die Verteilung der Porengrößen erfasst werden können. Demnach sind die größten Ringe etwa doppelt so groß wie die größten Poren. Daraus folgt, dass ein einfacher Korrekturfaktor nicht ausreichen wird, um die Porengröße mit der Ringgröße zu korrelieren.

Der in diesem Abschnitt diskutierte Mechanismus, dass lasttragende Einheiten in Abhängigkeit von ihrer Größe sich plastisch zu verformen beginnen und dadurch einen Effekt erzeugen, der sich im Spannungs-Dehnungs-Diagramm als ausgeprägte Verfestigung zeigt, scheint eine sinnvolle Beschreibung der Vorgänge in zufällig verteilten Netzwerkstrukturen mit ausreichend großer Breite der Verteilung der lasttragenden Elemente zu sein. Bisher angebrachte Ideen zur Beschreibung dieser ausgeprägt starken Verfestigung, wie Verdichtung oder Kaltverfestigung, bilden den Verlauf für das hier diskutierte Material nicht ausreichend gut ab. Zusätzlich bietet die Erkenntnis, dass die Streckgrenze der größten Ringe schon im elastischen Bereich erreicht wird, eine vernünftige physikalische Erklärung für die ungewöhnliche Nachgiebigkeit bikontinuierlicher Strukturen.

Es wurde dargelegt, dass dieses Modell für die hier untersuchte Probe gute Ergebnisse liefert, da die tatsächlich gemessene Struktur mit einbezogen wurde. Doch für eine Verallgemeinerung sind noch mehr Erkenntnisse zu sammeln. Von daher ist es von Interesse, noch einmal Abbildung 5.3 genauer zu betrachten. Die rote Kurve beschreibt den Verlauf der Spannung vom Übergang des elastischen zum plastischen Bereich sehr gut. Ab 5% Dehnung werden leichte Differenzen beobachtet. Diese lassen sich am besten erklären mit der Beobachtung von Kontaktbildung. Dies würde für das hier beschriebene Modell bedeuten, dass sich größere schon im plastischen Bereich befindliche Ringe spontan in kleinere Ringe zerlegen, die eine höhere Festigkeit haben. Da aber nur mit der Ausgangsverteilung gerechnet wird und Kontaktbildung mit dem Modell nicht abgebildet werden kann, ist es klar, dass es zu einer gewissen Abweichung bei hohen Verformungen kommen muss. Saffarini et al. [43] kommen mit Hilfe von Simulationen zu dem Schluss, dass Verdichtung über die gesamte Verformung stattfindet, was zu der Beobachtung aus Abschnitt 4.1.3 passt. Ein Einsetzen verstärkter Verdichtung und der Beginn von Kontaktbildung zwischen 30

und 40% Dehnung wird in der Simulation abhängig von der Ligamentgröße beobachtet. In der Abbildung 4.6 kann weder für die relative Dichte noch für die Konnektivität eine Änderung der Steigung beobachtet werden. Dies würde dafür sprechen, dass der Bereich, in dem von Verdichtung gesprochen werden kann, nicht erreicht worden ist. Ein früheres Einsetzen der Verdichtung als von Saffarini et al. für NPG bestimmt wurde, hätte auch eine Erklärung sein können, da sowohl Ligamentgrößen, relative Dichte und Morphologie der Struktur sich erheblich unterscheiden. Die in Abbildung 4.6 dargestellten Messungen haben im höheren Dehnungsbereich am wenigsten Datenpunkte. Von daher wäre es denkbar, dass eine Änderung der Steigung in den Kurven einfach durch die reduzierte Auflösung verloren geht. Denn des Weiteren ist bei Betrachtung der Modellkurve auffällig, dass es immer wieder zu kleinen "Sprüngen" kommt. Diese lassen sich durch die diskrete Verteilung der Ringe erklären. Sind Ringgrößen weniger häufig vertreten, wird in dem Bereich ein schnellerer Anstieg beobachtet und der Unterschied im Ringumfang in den Bereichen von einem Ring auf den nächsten fällt schneller auf. Interessanterweise liegen einige dieser Sprünge über den Stellen mit starker Veränderung im Spannungs-Dehnungs-Diagramm. Möglicherweise lassen sich dadurch Sprünge im Spannungs-Dehnungs-Diagramm durch Unstetigkeiten in der Ringverteilung erklären anstelle von Messungenauigkeit oder ähnlichen Erklärungsversuchen. Dieses Modell lässt außer acht, dass tatsächliche Kaltverfestigung, in Form von Versetzungsakkumulation, in den Ligamenten eine Rolle bei der Spannung-Dehnungs-Antwort spielt. Diese scheint das Verhalten jedoch nicht zu dominieren, da die Beobachtungen rein über die Geometrie erklärt werden können.

Das präsentierte Ring-Streckgrenzen-Modell lässt es zu, Vorhersagen über den Übergang vom elastischen in den plastischen Bereich zu machen. Dafür wird eine Verteilung der Zellgrößen in der Probe und der mittlere Ligamentdurchmesser benötigt. Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, ist das Modell von Mangipudi et al. [35] nicht geeignet, da bei Annahme der im Artikel von Mangipudi et al. dargelegten Werte für den Verfestigungsexponenten die Spannungs-Dehnungs-Kurve nicht reproduziert werden kann. Wenn die Ergebnisse der Simulationen von Mangipudi et al. [35] genauer betrachtet werden, fällt auf, dass sich für die Druckversuche nach dem nichtlinearen Übergang vom elastischen zum plastischen Bereich ein Spannungsplateau einstellt, so wie auch in den Beschreibungen von durch Biegung dominierten Metallschäumen von Gibson und Ashby. Dies ist nicht das, was für die poröse Titanprobe beobachtet wurde. Für NPG, mit einer relativen Dichte von 0,2-0,3 wird kein Spannungsplateau beobachtet. Liu et al. [42] berichten aber, dass ab 0,35 ein Übergang zum Plateau hin stattfindet. Dieser Übergang wird begleitet von einer Lokalisierung der Verformung. Als Begründung wird angegeben, dass bei kleinen relativen Dichten mehr unverbundene Ligamente vorhanden sind. Die Beobachtung von Liu et al. [42] ergibt mit der vorgestellten Betrachtungsweise des Ringmodells Sinn, da, wenn viele unverknüpfte Ligamente vorliegen, die Ringgrößenverteilung in Richtung eines größeren Verhältnis zwischen Ringumfang  $U$  und Ligamentgröße

$L$  verschoben wird und daher der Übergang zum Fließen früher einsetzt. Im Weiteren ist davon auszugehen, dass die Verteilungsbreite der Ringgrößen zunimmt, somit diesen Effekt verstärkt und zu einer starken Verfestigung führt. Ist nun bei großen  $\varphi$  die Ringverteilung schmaler, wird der Übergang zwischen elastisch und plastisch schärfer. Dies führt auch dazu, dass das Versagen eines Ringes von den Ringen der Umgebung schlechter abgefangen werden kann, da diese alle ähnlich nahe am Fließen oder bereits im Fließen sind. So ergeben sich dann die lokalisierten Verformungsbereiche, ähnlich zu den "crush bands" bei makroskopischen Metallschäumen [112, 129].

Die beobachtete Spannungs-Dehnung-Kurve ist der für die Voronoi-Struktur von Mangipudi et al. [35] unter Zug sehr viel ähnlicher. Mangipudi et al. führen die gesamte Verfestigung auf eine Kombination aus einer geometrischen Verfestigung und der intrinsischen Kaltverfestigung des Metalls zurück. Der Unterschied im Verfestigungsverhalten zwischen Druck- und Zug-Belastung ergab sich in der Simulation daraus, dass beim Zusammendrücken der geometrische Anteil der Verfestigung negativ wurde, also zu einer Schwächung der Struktur führte. Das Ringmodell dieser Arbeit kann Kaltverfestigung im Metall nicht beschreiben, sondern beschränkt sich darauf, eine Beschreibung des geometrischen Anteils zu liefern. Im Gegensatz zur Voronoi-Beschreibung ist der Anteil an geometrischer Verfestigung im Ring-Streckgrenzen-Modell aber positiv. Der geometrische Anteil kann gleichzeitig den ungewöhnlich niedrigen E-Modul der porösen Struktur, das über G-A nicht erklärbar ist, und die beobachtete Verfestigung erklären. Die hier beschriebenen Abweichungen zu den in der Literatur dargelegten Daten und Modellen für makroskopische Metallschäume können, da wir bei der beobachteten Strukturgröße keine Größeneffekte haben, über den Unterschied in relativer Dichte und Breite der Zellverteilung erklärt werden. Die von Mangipudi et al. simulierten Voronoi-Mosaik haben eine maximale relative Dichte von 0,2 und eine schmale Größenverteilung, da diese mit einem Regularitätsparameter von 0,9 erzeugt wurden. Der Regularitätsparameter beschreibt das Verhältnis aus der Distanz zweier Saatkerne und dem maximalen Durchmesser der Voronoischeibe. Für eine reguläre Honigwabe sind Distanz und Durchmesser gleich und der Regularitätsparameter 1, wohingegen für ein komplett zufälliges Mosaik der Parameter 0 annimmt, für mehr Informationen siehe [130]. Das hier präsentierte Ringmodell hingegen basiert auf Einbeziehung der Verteilung. Ist die Verteilung der Zellgrößen sehr schmal, wie in den Voronoi-Netzen, wird der Effekt der Ringgrößenverteilung gering sein. Mangipudi et al. beobachteten in der Simulation, dass die Streckgrenze zufällig verteilt in der Struktur auftritt und sich sehr schnell ausbreitet. Diese Beobachtung passt sehr gut zu den in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen und lässt sich möglicherweise auch dort auf die Zellgrößenverteilung zurückführen. In dieser Arbeit zieht sich aber der Übergang in den plastischen Bereich sehr viel weiter, da die Verteilung der Zellgrößen ebenfalls weiter ist. Mangipudi et al. geben außerdem an, dass es in ihrem Modell schwierig sei, den nichtlinearen Übergang vom Elastischen zum Plastischen zu beschreiben. Es ist

möglicherweise gelungen die Lücke des Verständnisses des Übergangs vom elastischen zum plastischen Bereich mit dem hier diskutierten Phänomen zu schließen.

## 5.3 Die Titan-Magnesium Kompositprobe

### 5.3.1 Mechanische Eigenschaften des Komposits

Um zu ermitteln, wie die gemessene mechanische Reaktion der Titan-Magnesium-Probe, im Vergleich zu den in der Literatur beschriebenen Messungen an Kompositen, die mit LMD hergestellt wurden, steht und wie sie zu vorhandenen Modellen passt, wird nachfolgend eine entsprechende Diskussion vorgenommen. Die Elastizität von Kompositen ist ein in Technik und Wissenschaft viel diskutiertes Thema. Ein kleiner Überblick dazu ist in Kapitel 2 gegeben. Wie dort dargelegt, ist es für metallische Werkstoffe üblich, die Elastizität über die Hashin-Shtrikman-Grenzen abzuschätzen. Die effektive Elastizität von Kompositen sollte sich im Allgemeinen zwischen den jeweiligen Modulen befinden. Für das Ti-Mg-Komposit wurde ein ungewöhnlich niedriger E-Modul von 31,25 GPa gemessen. Dieses liegt unter dem von Magnesium (45 GPa [131]). Die Grenzen von Hashin und Shtrikman sind geometrieunabhängig die dichtesten Grenzen, die gegeben werden können [58]. Aus der Formel 2.9 ergeben sich für die Grenzen des Moduls der Ti-Mg Kombination etwa 70 GPa und 67,5 GPa. Der gemessene Wert ist etwa halb so groß wie die untere Grenze; es kann also von einer deutlichen Abweichung gesprochen werden. Daraus folgt, dass andere Faktoren eine Rolle spielen, die zu dieser erheblichen Reduzierung der effektiven Steifigkeit des Komposits beitragen. Es handelt sich auch nicht um eine zufällige Ausnahme, was bei einer Testanzahl von einer Probe angebracht werden könnte, da dieses Phänomen für Komposite, hergestellt mit LMD, bereits bekannt ist. Okulov et al. [84] machten diese Beobachtung zuerst für Eisen-Magnesium-Komposite und später auch für Mg-Ti-Komposite [85]. Sie untersuchten Fe-Mg Proben auf ihre Elastizität mit unterschiedlichen Methoden und fanden heraus, dass nur für Ultraschallmessungen und in der Computer Simulation ein E-Modul in den Hashin-Shtrikman-Grenzen zu finden ist. Makroskopische Druckversuche ergaben einen fast vier Mal geringeres Elastizitätsmodul als die untere Grenze. Es werden hierfür zwei mögliche Gründe für den außergewöhnlichen niedrigen effektiven E-Modul gegeben. Erstens: Porosität durch den Unterschied in der Volumenänderung bei der Abkühlung nach dem Metallbad und zweitens: Ein Gleiten der Grenzflächen. Den möglichen Volumenanteil der Porosität durch das Abkühlen schätzen Okulov et al. über Formel 5.9 ab und erhalten 7,4 Vol.% Poren.

$$\varphi_{pores} = (\alpha_M - \alpha_N)\Delta T + \Delta V_{liq/sol} \quad (5.9)$$

Mit den Wärmeausdehnungskoeffizienten der Matrix  $\alpha_M$  und dem des Netzwerkes  $\alpha_N$ , der Volumenänderung von Magnesium durch die Erstarrung  $V_{liq/sol}$  sowie

der Temperaturdifferenz von der Erstarrung des Magnesiums zur Raumtemperatur  $\Delta T$ , kann dies auch für diese Arbeit abgeschätzt werden. Der Wärmeausdehnungskoeffizient  $\alpha_{\text{Mg}}$  von Magnesium wird wie bei Okulov aus [131], genauso die Volumenänderung von Magnesium durch die Erstarrung  $V_{\text{liq/sol}}$ , verwendet. Für den Wärmeausdehnungskoeffizient von Titan  $\alpha_{\text{Ti}}$  im relevanten Temperaturbereich von 20 bis 600 °C wird  $10 \cdot 10^{-6}$  [132] angewandt. Für die Titan-Magnesium-Probe folgt ein Porenvolumen von 8,5%. Poren wurden in makroskopischen Kompositen in einer Größenordnung über den von LMD hergestellten Strukturgrößen beobachtet [133, 134]. In den von Okulov et al. präsentierten REM Aufnahmen sind erst nach der Verformung Poren zu sehen, und auch während der hier präsentierten Arbeit wurden Poren und Risse erst nach der Verformung beobachtet. Geht man davon aus, dass durch die Abkühlung die Magnesium Phase stärker an Volumen abnimmt, müssten sich ohne zusätzliche Spannungsquellen einfach die Grenzflächen voneinander entfernen. Da die Oberfläche des Titan-Netzwerkes über die Rekonstruktionen bestimmt werden kann, lässt sich abschätzen, wie weit die zwei Phasen sich im Mittel voneinander entfernen müssten, um die bestimmte Porosität zu erhalten. ScanIP der Firma Simpleware wurde genutzt, um das Voxelbild der Rekonstruktion in ein Oberflächen-Netz zu überführen und von diesem die Oberfläche zu berechnen. Man erhält für die Probe vor der Verformung eine Oberfläche des Titans von  $A = 6,908 \cdot 10^6 \mu\text{m}^2$ . Über  $\varphi_{\text{pores}} = A \cdot t / V$  lässt sich nun die benötigte Dicke der porösen Schicht bestimmen. Es folgt eine Schichtdicke von nur 0,64 nm, da das Oberflächen zu Volumen-Verhältnis so groß ist. Eine derartige Schichtdicke der Poren ist mit den verwendeten Methoden nicht detektierbar. Falls eine solche poröse Phase existiert, ist es vermutlich sinnvoller, von einem Ablösen der Grenzflächen zu sprechen als von Poren. Durch die Herstellung über LMD ist auch eine Unmischbarkeit von Ti und Mg gegeben, was ebenfalls für eine gegen Verschiebung instabilen Grenzfläche spricht.

Der von Okulov et al. [84] festgestellte Unterschied des elastischen Moduls gemessen über Ultraschalllaufzeiten und klassischer mechanischer Dehnung von Metallkompositen, ließe sich mit viskoplastischer Grenzflächennachgiebigkeit wie folgt erklären: In nanokristallinen Metallen, wo die Absenkung des E-Moduls unabhängig von der Art der Bestimmung ist, liegt die Grenzflächennachgiebigkeit unter einem Atomabstand pro GPa [135]. Das bedeutet, dass die Verschiebungen der Grenzflächen gegeneinander bei typischen Belastungen unter einem GPa im Bereich der Wechselwirkung der Atome im Metallgitter bleibt. Es werden dabei keine energetischen Potentiale, wie z.B. Peierls Barrieren für Versetzungen oder die Energie zur "Entzwilligung" in der verallgemeinerten Stapelfehlerdichte [136], überwunden. Damit kann eine thermische Aktivierung im elastischen Fall dieses Gleitprozesses im Falle nanokristalliner Metalle ausgeschlossen werden und es kann davon ausgegangen werden, dass sich die Elastizität nanokristalliner Metalle sowohl unter quasi-statischen Bedingungen als auch in der Ultraschallwellenausbreitung gleich verhalten.

Haben die beim LMD entstehenden Grenzflächen zwischen den beiden Phasen höhere Grenzflächennachgiebigkeiten, weil diese schlechter miteinander verbunden sind (weil die beiden Phasen beispielsweise unmischbar sind), wird sich schon bei geringeren Belastungen die Grenzfläche um weit mehr als einen Atomabstand verschieben können. Wenn dies bei quasi-statischer Belastung geschieht, können thermische Fluktuationen helfen Potentialbarrieren zu überwinden. Dieser Prozess wäre dann thermisch aktivierbar und führt zu einem viskoplastischen Effekt, der dem Anschein nach bei mechanischer Belastung zu einer Absenkung des E-Moduls führt. Dieser Effekt würde aber bei schneller zyklischer Belastung, wie bei Ultraschallmessungen, nicht oder nur sehr abgeschwächt auftreten, da thermische Fluktuationen im Falle hoher Dehnraten nur sehr wenig beim Überwinden von Potentialbarrieren helfen. Aus den genannten Gründen erscheint eine Erklärung des außergewöhnlich niedrigen effektiven E-Moduls von bikontinuierlichen Kompositen, hergestellt mit LMD, durch das Gleiten von Grenzflächen naheliegender.

Weißmüller et al. [135] entwickelten für nanokristalline Metalle eine Theorie der mechanischen Eigenschaften, basierend auf der Diskontinuität von Verschiebungen an den Grenzflächen. Dieses Modell sagt bei einer Zunahme des Verhältnisses der Fläche der Korngrenzen zum Gesamtvolumen eine Abnahme des effektiven E-Moduls voraus. Für nanokristallines Pd wird eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell beobachtet. So wie Weißmüller et al. aus experimentellen Daten die Grenzflächennachgiebigkeit  $k$  bestimmen konnten, lässt sich diese auch für den in dieser Arbeit durchgeführten Versuch an dem Magnesium-Titan-Komposit berechnen. Der Zusammenhang der Grenzflächennachgiebigkeit mit dem gemessenen effektiven E-Modul  $E_{\text{eff}}$  ist über Formel 5.10 beschrieben. Es ergibt sich das Problem, dass das Modell für ein einphasiges Material konzipiert wurde, bei dem der Modul  $E_0$  bekannt ist. Deswegen muss hier für das Komposit-Material eine der oben erläuterten Abschätzungen benutzt werden.

$$k = -\frac{15(E_{\text{eff}} - E_0)}{2E_{\text{eff}}E_0\alpha} \quad (5.10)$$

Mit der volumenspezifischen Grenzfläche  $\alpha = A_{\text{Gf}}/V_{\text{G}} = 0,31 \text{ nm}^{-1}$ , bestimmt aus den Rekonstruktionen, lassen sich nun die Grenzflächennachgiebigkeiten für die untere und obere Abschätzung des Komposit-Moduls  $E_0$  bestimmen. Es ergeben sich Grenzflächennachgiebigkeiten im Bereich von 416 bis 428 pm/GPa; dies ist mehr als Faktor 10 größer als die Grenzflächennachgiebigkeit von Pd aus [135]. Da in dem Komposit aus den oben diskutierten Gründen von einer sehr viel nachgiebigeren Grenzfläche auszugehen ist, erscheint auch eine deutlich höhere Grenzflächennachgiebigkeit des Materials plausibel. Schätzt man mithilfe der im elastischen Bereich auftretenden Spannungen den benötigten Verschiebungssprung ab, erhält man Werte je nach  $E_0$  und Spannung im Bereich von 0 bis 0,125 nm. Auch diese Werte liegen in einem plausiblen Rahmen, sind aber viel zu klein, als dass sie verlässlich mithilfe

von Tomographie oder REM messbar wären. Die Theorie von Weißmüller et al. [135] gibt also eine plausible physikalische Beschreibung für die ungewöhnliche Nachgiebigkeit von Kompositen hergestellt mit LMD, lässt sich aber mit den vorliegenden Messungen nicht nachweisen.

Okulov et al. [85] bestimmten für Ti-Mg-Komposite hergestellt aus  $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50}$  über stereologische Methoden, eine volumenspezifische Grenzfläche von  $0,7 \mu\text{m}^{-1}$  und schrieben, dass dieser Wert zu klein sei, um durch Grenzflächen-Elastizität die ungewöhnliche Nachgiebigkeit zu erklären. Obwohl die von Okulov et al. bestimmten Werte der Module und Streckgrenzen für das Ti-Mg Komposit als auch für das poröse Titan mit den in dieser Arbeit gemessenen relativ gut übereinstimmen, wirft der enorme Unterschied in der volumenspezifischen Grenzfläche die Frage auf, warum die in dieser Arbeit bestimmte Grenzfläche so groß ist, dass sie mit der von nanokristallinen Metallen vergleichbar ist [135]. Ein Grund dafür könnte in der breiten Verteilung der Strukturgrößen liegen, da hier das Vorkommen der kleinen Ligamente die Grenzfläche dominiert. Im Vergleich hierzu erhält man bei Abschätzungen der Grenzfläche über eine mittlere Strukturgröße eine zu kleine Fläche, da die kleinen Ringe überproportional zur Gesamtgrenzfläche beitragen. Daraus folgt, dass je breiter die Verteilung in einer solchen Struktur ist, desto weniger verlässlich sind übliche Abschätzungen über Mittelwerte. Effektiver E-Modul und Streckgrenze von verschiedenen bikontinuierlichen Kompositen, hergestellt mit LMD, sind in Tabelle 2.3 aufgeführt. Die dortigen Werte des Moduls für Titan und Eisen basierte Magnesium-Komposite sind noch geringer als das in dieser Arbeit gemessene. Für die Tantal-Kupfer-Komposite sieht dies anders aus.

McCue et al. [86] finden Werte für den effektiven E-Modul mit Hilfe von Nanoindentation zwischen denen von Kupfer (120 GPa) und Tantal (186 GPa). Diese sind somit nicht ungewöhnlich niedrig, liegen innerhalb der Hashin-Shtrikman-Grenzen, für Ligamentgrößen von etwa  $1 \mu\text{m}$ . Dies liegt zum einen an der Messmethode. Wie Okulov et al. zeigten [84], werden die Werte des effektiven Moduls vor allem in Druckversuchen niedriger sein. Bei Nanoindentation haben sie nur einen leicht geringeren Modulwert gefunden. In Verbindung mit den etwas größeren Strukturgrößen bei McCue et al. ist die Annahme plausibel, dass es auch für Ta-Cu bei Messung im Druckversuch zur Beobachtung von niedrigeren effektiven Modulen kommen würde. McCue et al. [21] haben zuvor auch schon in Druckversuchen Ta-Cu-Komposite untersucht, aber berichten nicht über den gemessenen Modul, sondern fokussieren sich auf die Streckgrenze. Nutzt man die Streckgrenze und die 0,2% Dehngrenze als Abschätzung für den bei ihnen vorkommenden Modul, liegt dieser bei etwa 125 GPa. Das ist wie erwartet niedriger als der mit Nanoindentation gemessene und auch niedriger als die Hashin-Shtrikman-Grenzen, aber nicht so niedrig, dass der Modul von Kupfer unterschritten würde. Aus der genannten Studie geht hervor, dass es in den Kompositen einen starken Einfluss der Größe der Netzwerkstruktur auf die Festigkeit gibt, wie dies zuvor auch für poröse Netzwerkstrukturen

gefunden wurde, siehe z.B. [120]. Diese Arbeit untersucht nur eine Strukturgröße. Von daher kann hier auf diesen Einfluss nicht genauer eingegangen werden.

Betrachtet man die Festigkeit des Ta-Cu-Komposits, so ist diese bei ähnlichen Strukturgrößen deutlich höher als die der Ti-Mg-Komposite aus dieser und anderen Arbeiten (siehe Tabelle 2.3). Bei den Kompositen fällt auf, dass sie trotz der Tatsache, dass eine der Phasen deutlich weniger fest ist als die andere, eine hohe Festigkeit aufweisen. Dies führt zu einer interessanten Kombination an Eigenschaften in solchen Kompositen. Diese können fest oder auch elastisch nachgiebig sein. Die Festigkeit an bestimmten Faktoren festzumachen und sie darüber zu bestimmen, ist sehr schwierig, da viele mögliche Einflüsse auf die Beweglichkeit der Versetzungen in Betracht gezogen werden müssten. Im Allgemeinen wird für Strukturgrößenabhängigkeit das Hall-Petch-Gesetz verwendet; dies machen auch McCue et al [21]. Abgesehen von der Versetzungsdichte können auch interne Spannungen durch den Herstellungsprozess und die Geometrie der sich durchdringenden Phasen einen starken Einfluss auf die Festigkeit haben.

Die Querkontraktionszahl, die für das Titan-Magnesium-Komposit gefunden wurde, liegt mit 0,48 sehr dicht an der theoretischen Obergrenze von 0,5. Titan und auch Magnesium haben eine Querkontraktionszahl von etwa 0,35 [114]. Wenn davon ausgegangen wird, dass keine systematische Überschätzung der transversalen Dehnung stattfindet, könnte die ungewöhnlich hohe Ausdehnung orthogonal zur Deformationsrichtung ein Phänomen sein, das mit der ungewöhnlichen Elastizität des Komposits einhergeht. Die Querkontraktionszahl  $\nu$  hängt mit dem Elastizitätsmodul  $E$  und dem Schubmodul  $G$  über Gleichung 5.11 zusammen.

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (5.11)$$

Falls die ungewöhnliche Nachgiebigkeit nur oder zumindest stärker den E-Modul beeinflusst im Vergleich zum Schubmodul, würde also eine erhöhte Querkontraktionszahl zu erwarten sein. Für Zwei-Phasen-Komposite, hergestellt mit LMD, fehlt es an systematischen Studien zu E-Modul, Schubmodul und Querkontraktionszahl, um dies abschließend beurteilen zu können.

In der Literatur wird die Querkontraktion von Kompositen auch mit Interesse untersucht, und hier ist eine Abschätzung mithilfe von Hashin-Shtrikman-Grenzen möglich [59], wie in Kapitel 2 in der Gleichung 2.11 beschrieben. Für das Titan-Magnesium-Komposit ergeben sich die Grenzen für die Querkontraktionszahl zu 0,32 und 0,33. Dies ist geringer als die experimentell bestimmten von Titan und Magnesium von 0,35 und es besteht ein großer Unterschied zur gemessenen Querkontraktionszahl der Kompositprobe. Die ungewöhnlich hohe Querkontraktion kann also über die klassischen Theorien nicht erklärt werden. Hier bietet es sich an, wie bei der Elastizität, den Einfluss der Grenzflächen zu betrachten. Dazu kann wie zuvor die Theorie der Verschiebungssprünge von Weißmüller et al. [135] herangezogen

werden. Diese sagt für eine Steigerung der volumenspezifischen Grenzfläche eine Erhöhung der Querkontraktionszahl voraus, und auch hier stimmt das gut mit dem für nanokristallines Pd beobachteten Verhalten zusammen. Über den in Gleichung 5.12 gegebenen Zusammenhang lässt sich ebenfalls die Grenzflächennachgiebigkeit und der dazugehörige Verschiebungssprungbereich bestimmen.

$$v_{\text{eff}} = \frac{15\nu_0 + kE_0\alpha}{15 + 2kE_0\alpha} \quad (5.12)$$

Es ergibt sich  $k = 2,25 \text{ nm/GPa}$  für die obere Hashin-Shtrikman-Grenze, was nicht zu den Werten der Elastizität passt. Entweder beschreibt die Theorie das Material weniger gut als angenommen oder es wird die transversale Dehnung, bestimmt über die Rekonstruktion, überschätzt. Wird die effektive Querkontraktionszahl über Gleichung 5.12 mit der berechneten Grenzflächennachgiebigkeit für die obere Hashin-Shtrikman-Grenze bestimmt, ergibt sich ein Wert von  $v_{\text{eff}} = 0,43$ . Dies zeigt, dass eine deutlich erhöhte Querkontraktionszahl bei schwachen Grenzflächen plausibel, der gemessene Wert aber trotzdem vermutlich zu hoch ist.

### 5.3.2 Einfluss einer dritten Phase im Komposit

Wie bereits in Kapitel 4 erwähnt, wurde in der Kompositprobe eine dritte Phase identifiziert. Im Folgenden wird aus Gründen der Vollständigkeit diese Phase sowie potenzielle Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften erörtert. Die Ergebnisse der Elementanalyse sind in Abbildung 4.16 dargestellt. Wie in Kapitel 4 beschrieben, ist neben den erwarteten Mg und  $\alpha$ -Ti Phasen eine dritte  $\text{Mg}_2\text{Cu}$  Phase im Komposit zu beobachten. In Bezug auf das Ziel der Arbeit, den Einfluss der Titan-Netzwerkstruktur auf die mechanischen Eigenschaften des Komposits zu bestimmen, wurde diese Betrachtung bisher außen vor gelassen und Mg und  $\text{Mg}_2\text{Cu}$  als eine Phase betrachtet. Eine genaue Betrachtung aller Phasen im selben Umfang ist für diese Arbeit nicht zielführend, aber auf der anderen Seite ist es von Interesse, dass es unter Umständen möglich ist drei sich durchdringende Phasen in Kompositform mit LMD herzustellen, wie es in den REM Aufnahmen den Anschein hat. Dies würde weitere Untersuchungen benötigen um zu zeigen, dass es sich bei der  $\text{Mg}_2\text{Cu}$  Phase nicht um vereinzelte Ausscheidungen handelt. Das Auftreten der dritten Phase deutet darauf hin, dass Übergangsphasen während des Entlegierens auftreten.

Des Weiteren wurde in Fe-Mg-Kompositen, hergestellt aus FeNi-xLegierungen, eine  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  Phase beobachtet [84]. Im Titan-Kupfer-Magnesium-System wurde beim Festphasen-Entlegieren von dünnen Schichten sowohl  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  als auch  $\text{CuMg}_2$  beobachtet [137], auch in millimetergroßen Proben [85]. Es lässt sich also schlussfolgern, dass der Entlegierungsprozess im Bereich der Ursprungsprobe, aus dem der Komposit-Säule entnommen wurde, nicht zu einem ausreichenden Abtransport des

Cu in das Mg-Bad geführt hat. Da das Auftreten der dritten Phase bei dem Zuschneiden im FIB nicht zu erkennen war, siehe Abbildung 4.10, kam es zur Nutzung dieser Probe. Für künftige Untersuchungen empfiehlt es sich daher, dass eine Elementanalyse vor dem Zuschnitt erfolgt, um die Verwendung einer zweiphasigen Probe zu gewährleisten. Bei der in dieser Arbeit sowie den in der Literatur beobachteten dritten Phasen handelt es sich um intermetallische Phasen. Dies passt damit zusammen, dass in dieser Phase alle auftretenden Risse zu beobachten sind, da intermetallische Phasen weniger duktil sind als reines Titan oder Magnesium. Somit ist klar, dass die Anwesenheit der intermetallischen Phase einen gewissen Einfluss auf das mechanische Verhalten des Komposits hat.  $Mg_2Cu$  erhöht die Härte und Festigkeit von Magnesium-Legierungen mit Cu und Al erheblich [138]. Die im vorhergegangenen Abschnitt diskutierte Frage nach der ungewöhnlich niedrigen Steifigkeit von Zwei-Phasen-Kompositen ließ darauf schließen, dass dieses Phänomen wahrscheinlich auf Grenzflächeneffekte zurückzuführen ist. Wenn, wie hier beobachtet, möglicherweise nicht zwei, sondern drei Phasen ineinander verwoben sind, erhöht das erheblich die Grenzfläche. Dies wird damit vermutlich zu einer weiteren Erhöhung der Nachgiebigkeit führen, obwohl die Phase vermutlich eine höhere Steifigkeit als die Magnesiumphase aufweist. Intermetallische Phasen von Magnesium wie  $MgCu_2$ ,  $Mg_2Ca$  und  $MgZn_2$  haben nach First-Principle-Berechnungen zumindest deutlich erhöhte E-Module [139]. Also kann die dritte Phase auch über klassische Mischungsregeln das beobachtete Phänomen nicht erklären. Aber die Anwesenheit der  $Mg_2Cu$  Phase führt mit Sicherheit zu einer Steigerung der Festigkeit des Komposits. Ob es jedoch einen Einfluss auf den E-Modul gibt und wie dieser genau aussieht, wäre eine Frage, die noch zu klären ist. Der Einfluss der Grenzflächennachgiebigkeit zwischen den Mg Phasen wird aber sehr viel geringer sein, da diese nicht unmischbar sind wie Mg zu Ti und somit zum Teil kohärente Phasenübergänge haben werden. Von daher ist anzunehmen, dass der E-Modul von der Mg und  $Mg_2Cu$  Legierung über die h-s-Grenzen gut abgeschätzt werden kann. Somit würde es eine Verbesserung der im vorhergegangenen Abschnitt präsentierten Analyse der Grenzflächennachgiebigkeit sein, die h-s-Grenzen von  $Mg_2Cu$  für den nicht Titanvolumenanteil zu nehmen. Dies war jedoch nicht möglich, da für eine solche Abschätzung der Volumenanteil der Mg und  $Mg_2Cu$  Phasen sowie der E-Modul von  $Mg_2Cu$  bekannt sein müsste. Angenommen, dass die intermetallische Phase einen höheren Modul hat, dann würde die Diskrepanz zwischen dem gemessenen effektiven E-Modul und dem theoretischen berechneten weiter steigen. D.h. wir unterschätzen eher die bestimmte Grenzflächennachgiebigkeit zwischen den Magnesium Phasen und dem Titanetzwerk, sofern die Annahme gilt, dass die Grenzflächennachgiebigkeit zwischen den Mg Phasen vernachlässigbar klein ist.

## Kapitel 6

# Zusammenfassung und Ausblick

### 6.1 Zusammenfassung

Thema der vorliegenden Dissertation waren die Veränderungen von topologischen und geometrischen Eigenschaften von 3D-Netzwerkstrukturen die während Verformung unter Kompression auftreten. Es wurde herausgearbeitet, dass in der Literatur noch ungeklärte Fragen zu den außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften solcher Strukturen bestehen. Hier nochmals zu erwähnen, sind die ungewöhnliche hohe elastische Nachgiebigkeit und für die porösen Netzwerkstrukturen eine ungewöhnlich ausgeprägte Verfestigung. Um das Verständnis der berichteten Eigenschaften zu verbessern, versucht die vorliegende Arbeit neue Deskriptoren, basierend auf den topologischen und geometrischen Eigenschaften, zu finden.

Damit eine Analyse, basierend auf topologischen und geometrischen Eigenschaften, an 3D-Netzwerkstrukturen durchgeführt werden kann, wurden Mikrosäulen aus porösen Titan und Titan-Magnesium-Komposit geschnitten und deren Struktur mittels eines Nanotomographen abgebildet. Die resultierenden Rekonstruktionen wurden mithilfe der Graphentheorie auf eine Ringbasis reduziert. Die Datenreduktion von 3D-Bild auf Ringe, bestehend aus Linien im Raum, ermöglicht eine neuartige Analyse von 3D-Verformungsdaten im Hinblick auf die Topologie und Geometrie, da die Anzahl der Ringe als Maß für die Konnektivität und die Ringe selbst als lasttragende Einheiten verstanden werden können. Das ermöglicht eine statistische Auswertung der geometrischen Veränderungen der lasttragenden Einheiten während der Verformung.

Ein besonderer Erfolg der vorliegenden Arbeit ist, dass erstmals gezeigt werden konnte, dass die Verteilung der Größen der lasttragenden Ringe eine entscheidende Rolle für die mechanischen Eigenschaften von porösen Metallen spielt. Aus dieser Beobachtung heraus ließ sich ein Modell zur Beschreibung der Spannungs-Dehnungs-Kurve poröser Metalle basierend auf der Größenverteilung der Ringe entwickeln. Das entwickelte Ring-Streckgrenzen-Modell ermöglicht neue Einblicke auf die Ursprünge der besonderen mechanischen Eigenschaften. Die hohe elastische Nachgiebigkeit kann mit dem Ring-Streckgrenzen-Modell über das Erreichen

der Fließgrenze vereinzelter großer Ringe in dem elastischen Bereich der gemessenen Spannungs-Dehnungs-Kurve erklärt werden. Ein sukzessives Einsetzen der Fließgrenze für die Ringe in Abhängigkeit ihrer Größe bietet des Weiteren eine Erklärung für die hohe Verfestigung poröser Metalle. Somit konnte gezeigt werden, dass die Verfestigung in porösem Titan bis etwa 10% Dehnung durch die Geometrie bestimmt wird.

Für das Titan-Netzwerk in der Titan-Magnesium-Probe wurde auch gezeigt, dass die größten Ringe am meisten zur Dehnung beitragen. Dieser Effekt ist allerdings viel weniger stark ausgeprägt als in der porösen Probe. Der außergewöhnlich niedrige E-Modul des Komposits lässt sich nicht über die üblichen Theorien erklären. Die in dieser Arbeit gesammelten Erkenntnisse lassen aber den Schluss zu, dass von den in der Literatur diskutierten Gründen die Theorie der Verschiebungssprünge an Grenzflächen am wahrscheinlichsten eine Erklärung bietet.

## 6.2 Ausblick

Um den in dieser Arbeit festgestellten Zusammenhang zwischen den Größenverteilungen von lasttragenden Elementen und den mechanischen Eigenschaften von porösen Metallen generell nachzuweisen, wären idealerweise Untersuchungen von Proben mit unterschiedlichen Größenverteilungen der Ringe bei gleichbleibender Anzahl mittels Tomographie zur Strukturanalyse und anschließenden Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften notwendig. Basierend auf den bisherigen Erkenntnissen dieser Arbeit scheint es jedoch nicht erforderlich zu sein, eine umfassende Untersuchung, wie in dieser Arbeit, mit vielen Tomographieaufnahmen während der Verformung durchzuführen, um die Ergebnisse zu überprüfen. Es wurde ein ausgezeichneter Zusammenhang zwischen Modell und den experimentellen Daten gefunden und die Überprüfung des Modells könnte auch mit weniger aufwendigen Methoden überprüft werden. Eine solch detaillierte Untersuchung, wie in der vorliegenden Arbeit, ist sehr zeitaufwändig und daher weniger geeignet eine große Anzahl unterschiedlicher Proben zu untersuchen. Wenn ähnliche Versuchsanordnungen jedoch wiederholt werden sollten, wäre es ratsam, dies an einem Synchrotron durchzuführen, da dies eine Verbesserung der Zeit- und Raumauflösung ermöglichen und gleichzeitig die Gesamtmesszeit reduzieren würde. Um die damit einhergehende zunehmende Datenmenge zu verarbeiten, wären Verbesserungen der verwendeten Auswertungsalgorithmen erforderlich, denn vor allem die Berechnung der Ringbasis ist sehr rechenintensiv. Zumindest eine Optimierung der Implementation z.B. durch Parallelisierung wäre erforderlich.

Eine Versuchsreihe zur Überprüfung des Einflusses der Ringgrößenverteilung auf

die mechanischen Eigenschaften von porösen Netzwerkstrukturen sollte Proben unterschiedlicher Herstellungsverfahren umfassen, wie selektive Korrosion, elektrochemisches Dealloying, LMD oder ähnliche Verfahren, um möglichst unterschiedliche Verteilungen zu erhalten. Es wäre auch denkbar, Proben thermisch zu behandeln um verschiedene Verteilungen zu erzeugen, sofern die Vergrößerung der Strukturen nicht selbständig verläuft. Aus diesen Proben könnten Mikrokompressionsproben hergestellt werden, die zunächst im Tomographen auf ihre Mikrostruktur untersucht und anschließend mit einem Nanoindenter auf ihr mechanisches Verhalten überprüft werden. Dadurch ließe sich der Vergleich zwischen den Vorhersagen des Ringmodells, basierend auf den Rekonstruktionen der Ringverteilungen und den Ergebnissen der mechanischen Tests, ziehen. Bei einer guten Übereinstimmung für verschiedene Verteilungen wird die Auswirkung der Größenverteilung bestätigt.

Hierarchische nanoporöse Metallstrukturen haben viel Aufmerksamkeit erregt. Eine Untersuchung der Ringstrukturverteilung auf beiden Hierarchieebenen wäre interessant, da eine bimodale Verteilung zu erwarten wäre. Hier könnte auch überprüft werden, ob, wie die Ergebnisse dieser Arbeit vermuten lassen, die größere Hierarchieebene den Großteil der Dehnung übernimmt und die untere Ebene lediglich die effektiven mechanischen Eigenschaften der Ligamente der höheren Ebene bestimmt. Derzeit ist eine solche Untersuchung aus technischen Gründen nicht machbar, da es an Möglichkeiten fehlt, beide Strukturgrößen gleichzeitig in einer Tomographie abzubilden.

Um die Theorie der elastischen Grenzflächen als beste Erklärung für die ungewöhnliche Nachgiebigkeit von mit LMD hergestellten Kompositen zu überprüfen, wäre es erforderlich, ein Material zu finden, das eine weniger große spezifische Grenzfläche und dennoch eine ungewöhnliche Nachgiebigkeit zeigt, so dass die resultierenden Grenzflächenverschiebungen im messbaren Bereich liegen. Durch geeignete Methoden könnten dann die erforderlichen Verschiebungssprünge innerhalb des Messbereichs nachgewiesen werden. Auf diese Weise könnte der direkte Zusammenhang zwischen den gemessenen Verschiebungssprüngen und der Elastizität von Materialien überprüft werden. Für einen indirekten Nachweis könnte die Elastizität für variierte Strukturgrößen bestimmt werden, um zu überprüfen, ob das effektive Elastizitätsmodul den Vorhersagen der Theorie der elastischen Grenzflächen folgt. Hierbei sollten kleinere Strukturgrößen zu einer Senkung des effektiven Elastizitätsmoduls führen. Der indirekte Nachweis bietet hier den Vorteil, dass dieser ohne deutliche Verbesserung der Messtechnik oder neue Materialien durchgeführt werden kann.

Der Einfluss der dritten Phase auf die mechanischen Eigenschaften könnte, wie bereits kurz erwähnt, genauer untersucht werden, wenn der E-Modul und die Volumenanteile der Phasen bekannt sind. Um die Volumenanteile genau zu bestimmen, obwohl der Unterschied in Röntgenabsorption zwischen den Mg Phasen so gering

ist, könnte möglicherweise das Einfügen eines Phasenrings in der Röntgentomographie genutzt werden. Dies würde erlauben die Hashin-Shtrikman-Grenzen zu bestimmen und ggf. die Grenzflächennachgiebigkeit abzuschätzen. Das Auftreten der dritten Phase an sich könnte von Interesse sein um LMD besser zu verstehen. Dazu könnte untersucht werden welche Parameter zum Auftreten dieser Phase führen, ob diese über millimetergroße Proben zu finden sein können und ob es tatsächlich möglich sei, so Co-Kontinuierliche-Materialien herzustellen.

# Literatur

- [1] Biener, J., Wittstock, A., Zepeda-Ruiz, L., Biener, M.M., Zielasek, V., Kramer, D., R.N., Viswanath, Weissmüller, J., Bäumer, M. & Hamza, A.V. Surface-chemistry- driven actuation in nanoporous gold. *Nature Materials* 8 (2008), 47–51.
- [2] Wu, Y., Markmann, J. & Lilleodden, E. T. Electro-chemo-mechanical coupling of nanoporous gold at the microscale. *Applied Physics Letters* 115.25 (2019).
- [3] Jalas, D., Shao, L.-H., Canchi, R., Okuma, t., Lang, S., Petrov, A., Weissm/üller, J. & Eich, M. Electrochemical tuning of the optical properties of nanoporous gold. *Scientific Reports* 7.1 (2017).
- [4] Li, Y., Ngo Dinh, B. -N., Markmann, J. & Weissmüller, J. Evolution of length scales and of chemical heterogeneity during primary and secondary dealloying. *Acta Materialia* 222 (2021), 117424.
- [5] Weissmüller, J., Newman, R. C., Jin, H.-J., Hodge, A. M. & Kysar, J. W. Nanoporous Metals by Alloy Corrosion: Formation and Mechanical Properties. *MRS Bulletin* 34 (2007), 577–586.
- [6] Mameka, N., Wang, K., Markmann, J., Lilleodden, E.T. & Weissmüller, J. Nanoporous Gold—Testing Macro-scale Samples to Probe Small-scale Mechanical Behavior. *Materials Research Letters* 4.1 (2016), 27–36.
- [7] Wada, T., Yubuta, K., A., Inoue & H., Kato. Dealloying by metallic melt. *Materials Letters* 65.7 (2011), 1076–1078.
- [8] Hu, W.-K., Shao, J.-C., Wang, S.-G. & Jin, H.-J. Evolution of a bicontinuous structure in peritectic melting: The simplest form of dealloying. *Phys. Rev. Mater.* 3 (11 2019), 113601.
- [9] Huber, N. Connections Between Topology and Macroscopic Mechanical Properties of Three-Dimensional Open-Pore Materials. *Frontiers in Materials* 5 (2018).
- [10] Wang, K. & Weissmüller, J. Composites of Nanoporous Gold and Polymer. *Advanced Materials* 25.9 (2013), 1280–1284.
- [11] Liu, L.-Z., Ye, X-Y. & Jin, H-J. Interpreting anomalous low-strength and low-stiffness of nanoporous gold: Quantification of network connectivity. *Acta Materialia* 118 (2016), 77–87.

- [12] Huber, N., Viswanath, R.N., Mameka, N., Markmann, J. & Weissmüller, J. Scaling laws of nanoporous metals under uniaxial compression. *Acta Materialia* 67 (2014), 252–265.
- [13] Zandersons, B., Lührs, L., Li, Y. & Weissmüller, J. On factors defining the mechanical behavior of nanoporous gold. *Acta Materialia* 215 (2021), 116979.
- [14] Soyarslan, C., Bargmann, S., Pradas, M. & Weissmüller, J. 3D stochastic bicontinuous microstructures: Generation, topology and elasticity. *Acta Materialia* 149 (2018), 326–340.
- [15] Hu, K., Ziehmer, M., Wang, K. & Lilleodden, E.T. Nanoporous gold: 3D structural analyses of representative volumes and their implications on scaling relations of mechanical behaviour. *Philosophical Magazine* 96.32-34 (2016), 3322–3335.
- [16] Li, Y., Dinh Ngô, B.-N., Markmann, J. & Weissmüller, J. Topology evolution during coarsening of nanoscale metal network structures. *Phys. Rev. Mater.* 3 (7 2019), 076001.
- [17] Ziehmer, M. & Lilleodden, E. T. The isothermal evolution of nanoporous gold from the ring perspective- an application of graph theory. *Acta Materialia* 199 (2020), 669–679.
- [18] Wu, Y., Markmann, J. & E.T., Lilleodden. On the consequences of intrinsic and extrinsic size effects on the mechanical response of nanoporous Au. *Materials and Design* 232 (2023), 112175.
- [19] Jin, H.-J. & Weissmüller, J. A Material with Electrically Tunable Strength and Flow Stress. *Science* 332.6034 (2011), 1179–1182.
- [20] Wang, K., Kobler, A., Kübel, C., Jelitto, H., Schneider, G. & Weissmüller, J. Nanoporous-gold-based composites: toward tensile ductility. *NPG Asia Mater* 7 (2015).
- [21] McCue, I., Ryan, S., Hemker, K., Xu, X., Li, N., Chen, M. & Erlebacher, J. Size Effects in the Mechanical Properties of Bulk Bicontinuous Ta/Cu Nanocomposites Made by Liquid Metal Dealloying. *Advanced Engineering Materials* 18.1 (2016), 46–50.
- [22] Okulov, I.V., Weissmüller, J. & Markmann, J. Dealloying- based interpenetrating phase nanocomposites matching the elastic behavior of human bone. *Sci Rep.* 7.20 (2017).
- [23] Okulov, I. V., Joo, S. H., Okulov, A. V., Volegov, A. S., Luthringer, B., Willumeit-Römer, R., Zhang, L., Mädler, L., Eckert, J. & Kato, H. Surface Functionalization of Biomedical Ti-6Al-7Nb Alloy by Liquid Metal Dealloying. *Nanomaterials* 10.8 (2020), 1479.
- [24] Kato, H. Surface Modification by Liquid Metal Dealloying. *Journal of The Surface Finishing Society of Japan* 72.11 (2021), 610–615.

- [25] Gibson, L.J. & Ashby, M.F. *Cellular Solids: Structure and Properties*. Cambridge Solid State Science Series. Cambridge University Press, 1999.
- [26] Ashby, M.F. The properties of foams and lattices. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 364.1838 (2006), 15–30.
- [27] Griffiths, E., Bargmann, S. & Reddy, B.D. Elastic behaviour at the nanoscale of innovative composites of nanoporous gold and polymer. *Extreme Mechanics Letters* 17 (2017), 16–23.
- [28] Bargel, H.J., Hilbrans, H., Schulze, G., Hübner, K.H. & Krüger, O. *Werkstoffkunde*. VDI-Buch. Springer Berlin Heidelberg, 2006. ISBN: 9783540292500.
- [29] Dieter, D. *Mechanical Metallurgy*. McGraw-Hill, London New York, 1988.
- [30] Kraft, O., Gruber, P.A., Mönig, R. & Weygand, D. Plasticity in Confined Dimensions. *Annual Review of Materials Research* 40.1 (2010), 293–317.
- [31] Maaß, R., Van Petegem, S., Ma, D., Zimmermann, J., Grolimund, D., Roters, F., Van Swygenhoven, H. & Raabe, D. Smaller is stronger: The effect of strain hardening. *Acta Materialia* 57.20 (2009), 5996–6005.
- [32] Hollomon, J.R. Tensile deformation. *Transactions of AIME* 162 (1945), 268–277.
- [33] Mejia, I., Maldonado, C., Benito, J.A., Jorba, J. & Roca, A. “Determination of the Work Hardening Exponent by the Hollomon and Differential Crussard-Jaoul Analyses of Cold Drawn Ferrite-Pearlite Steels”. In: *Advanced Structural Materials II*. Bd. 509. Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, Feb. 2006, 37–42.
- [34] Zhang, Z., Zhao, W., Sun, Q. & Li, C. Theoretical Calculation of the Strain-Hardening Exponent and the Strength Coefficient of Metallic Materials. *Journal of Materials Engineering and Performance* 15 (Feb. 2006), 19–22.
- [35] Mangipudi, K.R., van Buuren, S.W. & Onck, P.R. The microstructural origin of strain hardening in two-dimensional open-cell metal foams. *International Journal of Solids and Structures* 47.16 (2010), 2081–2096.
- [36] Deshpande, V.S. & Fleck, N.A. Isotropic constitutive models for metallic foams. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 48.6 (2000), 1253–1283.
- [37] Hård af Segerstad, P. & Toll, S. Open-cell cellular solids: A constitutive equation for hyperelasticity with deformation induced anisotropy. *International Journal of Solids and Structures* 45.7 (2008), 1978–1992.
- [38] Hård af Segerstad, P., Larsson, R. & Toll, S. A constitutive equation for open-cell cellular solids, including viscoplasticity, damage and deformation induced anisotropy. *International Journal of Plasticity* 24.5 (2008), 896–914.
- [39] Ngo Dinh, B.N., Roschning, B., Albe, K., Weissmüller, J. & Markmann, J. On the origin of the anomalous compliance of dealloying-derived nanoporous gold. *Scripta Materialia* 130 (März 2017), 74–77.

- [40] Wada, T., Setyawan, A. D., Yubuta, K. & Kato, H. Nano- to submicro-porous b-Ti alloy prepared from dealloying in a metallic melt. *Acta Materialia* 65 (2011), 532–535.
- [41] Berger, S.A. & Okulov, I.V. Open Porous  $\alpha + \beta$  Titanium Alloy by Liquid Metal Dealloying for Biomedical Applications. *Metals* 10.11 (2020).
- [42] Liu, L.-Z., Zhang, Y.-Y., Xie, H. & Jin, H.-J. Transition from Homogeneous to Localized Deformation in Nanoporous Gold. *Phys. Rev. Lett.* 127 (9 2021), 095501.
- [43] Saffarini, M.H., Voyiadjis, G.Z., Ruestes, C.J. & Yaghoobi, M. Ligament size dependency of strain hardening and ductility in nanoporous gold. *Computational Materials Science* 186 (2021), 109920.
- [44] Mangipudi, K.R., Epler, E. & Volkert, C.A. Topology-dependent scaling laws for the stiffness and strength of nanoporous gold. *Acta Materialia* 119 (2016), 115–122.
- [45] Zhao, C., Wada, T., De Andrade, V., Williams, G., Gelb, J., Li, L., Thieme, J., Kato, H. & Chen-Wiegart, Y-C. K. 3D Morphological and Chemical Evolution of Nanoporous Stainless Steel by Liquid Metal Dealloying. *ACS Applied Materials and Interfaces* 9 (2017).
- [46] Liu, X., Ronne, A., Yu, L.C., Liu, Y., Ge, M., Lin, C-H., Layne, B., Halstenberg, P., Maltsev, D.S., Ivanov, A.S., Antonelli, S., Dai, S., Lee, W-K., Mahurin, S.M., Frenkel, A.I., Wishart, J.F., Xiao, X. & Chen-Wiegart, Y-C. K. Formation of three-dimensional bicontinuous structures via molten salt dealloying studied in real-time by in situ synchrotron X-ray nano-tomography. *Nat Commun.* 12.1 (2021).
- [47] Dinh Ngo, B.-N., Stukowski, A., Mameka, N., Markmann, J., Albe, K. & Weissmüller, J. Anomalous compliance and early yielding of nanoporous gold. *Acta Materialia* 93 (2015), 144–155.
- [48] Soyarslan, C., Pradas, M. & Bargmann, S. Effective elastic properties of 3D stochastic bicontinuous composites. *Mechanics of Materials* 137 (2019), 103098.
- [49] Russ, J. C. & Dehoff, R. T. *Practical Stereology*. Springer New York, NY, 2000.
- [50] Wulfsohn, D. *Stereology for Cellular Materials*. Techn. Ber. Aalborg University, 1999.
- [51] Odgaard, A. & Gundersen, H.J.G. Quantification of Connectivity in Cancellous Bone, with Special Emphasis on 3D Reconstructions. *Bone* 14 (1993), 173–182.
- [52] Kwon, Y., Thornton, K. & Voorhees, P.W. Morphology and topology in coarsening of domains via non-conserved and conserved dynamics. *Philosophical Magazine* 90.1-4 (2010), 317–335.

- [53] Askeland, D.R., Fulay, P.P. & Wright, W.J. *The Science and Engineering of Materials*. Cengage Learning, 2010.
- [54] Voigt, W. Über die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper. *Annalen der Physik* 274.12 (1889), 573–587.
- [55] Reuss, A. Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. *Journal of Applied Mathematics and Mechanics* 9.1 (1929), 49–58.
- [56] Hill, R. The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A* 65.5 (1952), 349.
- [57] Hashin, Z. & Shtrikman, S. A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 11.2 (1963), 127–140.
- [58] Wegner, L.D. & Gibson, L.J. The mechanical behaviour of interpenetrating phase composites – I: modelling. *International Journal of Mechanical Sciences* 42.5 (2000), 925–942.
- [59] Zimmerman, R. W. Behavior of the Poisson Ratio of a Two-Phase Composite Material in the High-Concentration Limit. *Applied Mechanics Reviews* 47.1S (1994), S38–S44.
- [60] Hsieh, C.L. & Tuan, W.H. Poisson's ratio of two-phase composites. *Materials Science and Engineering: A* 396.1 (2005), 202–205.
- [61] Ravichandran, K. S. Elastic Properties of Two-Phase Composites. *Journal of the American Ceramic Society* 77.5 (1994), 1178–1184.
- [62] Shen, Y.-L., Finot, M., Needleman, A. & Suresh, S. Effective plastic response of two-phase composites. *Acta Metallurgica et Materialia* 43.4 (1995), 1701–1722.
- [63] Ponte Castaneda, P., DeBotton, G. & Fisher, M. E. On the homogenized yield strength of two-phase composites. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences* 438.1903 (1992), 419–431.
- [64] Shivabasappa, K. L., Babu, P.N. & Rao, Y.J. Enthalpy of mixing and heat of vaporization of ethyl acetate with benzene and toluene at 298.15 k and 308.15 k. *Braz. J. Chem.* 25.1 (2008).
- [65] Takeuchi, A. & Inoue, A. Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of mixing and Period of Constituent Elements and its Application to Characterization of the Main Alloying Element. *Materials Transactions* 46.12 (2005), 2817–2829.
- [66] Boer, F.R., Mattens, W.C.M., Boom, R., Miedema, A. R. & Niessen, A. K. *Cohesion in metals. Transition metal alloys*. 1988.

- [67] Okulov, I.V., Joo, S.-H., Okulov, A.V., Volegov, A.S., Luthringer, B., Willumeit-Römer, R., Zhang, L., Mädler, L., Eckert, J. & Kato, H. Surface Functionalization of Biomedical Ti-6Al-7Nb Alloy by Liquid Metal Dealloying. *Nanomaterials* 10.8 (2020).
- [68] Kim, J.W., Wada, T., Kim, S.G. & Kato, H. Sub-micron porous niobium solid electrolytic capacitor prepared by dealloying in a metallic melt. *Materials Letters* 116.1 (2013), 223–226.
- [69] Wada, T. & Kato, H. Three-dimensional open-cell macroporous iron, chromium and ferritic stainless steel. *Scripta Materialia* 9.9 (2013), 723–726.
- [70] Okulov, A. V., Joo, S.-H., Kim, H. S., Kato, H. & Okulov, I. V. Nanoporous High-Entropy Alloy by Liquid Metal Dealloying. *Metals* 10.10 (2020).
- [71] Zeng, L., You, C., Zhang, X., Liang, T., Miao, S. & Liu, B. Preparation of bulk Cu-W interpenetrating-phase composites by liquid metal dealloying. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 97 (2021), 105503.
- [72] Gaskey, B., McCue, I., Chuang, A. & Erlebacher, J. Self-assembled porous metal-intermetallic nanocomposites via liquid metal dealloying. *Acta Materialia* 164 (2019), 293–300.
- [73] Song, T., Tang, H.P., Li, Y. & Qian, M. Liquid metal dealloying of titanium-tantalum (Ti-Ta) alloy to fabricate ultrafine Ta ligament structures: A comparative study in molten copper (Cu) and Cu-based alloys. *Corrosion Science* 169 (2020), 108600.
- [74] Greenidge, G. & Erlebacher, J. Porous graphite fabricated by liquid metal dealloying of silicon carbide. *Carbon* 165 (2020), 45–54.
- [75] Wada, T., Geslin, P.-A. & Kato, H. Preparation of hierarchical porous metals by two-step liquid metal dealloying. *Scripta Materialia* 142 (2018), 101–105.
- [76] Chuang, A., Baris, J., Ott, C., McCue, I. & Erlebacher, J. A powder metallurgy approach to liquid metal dealloying with applications in additive manufacturing. *Acta Materialia* 238 (2022), 118213.
- [77] McCue, I., Gaskey, B., Geslin, P.-A., Karma, A. & Erlebacher, J. Kinetics and morphological evolution of liquid metal dealloying. *Acta Materialia* 115 (2016), 10–23.
- [78] Geslin, P.A., McCue, I., Gaskey, B., Erlebacher, J. & Karma, A. Topology-generating interfacial pattern formation during liquid metal dealloying. *Nat Commun* 6 (2015).
- [79] Lai, L., Geslin, P.-A. & Karma, A. Microstructural pattern formation during liquid metal dealloying: Phase-field simulations and theoretical analyses. *Phys. Rev. Mater.* 6 (9 2022), 093803.
- [80] G. Lütjering, J. C. Williams. *Titanium*. Springer Verlag, 2003.

- [81] Okulov, I.V., Okulov, A.V., Soldatov, I.V., Luthringer, B., Willumeit-Römer, R., Wada, T., Kato, H., Weissmüller, J. & Markmann, J. Open porous dealloying-based biomaterials as a novel biomaterial platform. *Materials Science and Engineering: C* 88 (2018), 95–103.
- [82] Okulov, I.V., Okulov, A.V., Volegov, A.S. & Markmann, J. Tuning microstructure and mechanical properties of open porous TiNb and TiFe alloys by optimization of dealloying parameters. *Scripta Materialia* 154 (2018), 68–72.
- [83] Hashin, Z. & Shtrikman, S. A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 11.2 (1963), 127–140.
- [84] Okulov, I., Geslin, P.-A., Soldatov, I., Ovri, H., Joo, S.-H. & Kato, H. Anomalous low modulus of the interpenetrating-phase composite of Fe and Mg obtained by liquid metal dealloying. *Scripta Materialia* 163 (Apr. 2019), 133–136.
- [85] Okulov, I.V., Wilmers, J., Joo, S.-H., Bargmann, S., Kim, H.S. & Kato, H. Anomalous compliance of interpenetrating-phase composite of Ti and Mg synthesized by liquid metal dealloying. *Scripta Materialia* 194 (2021), 113660.
- [86] McCue, I., Gaskey, B., Crawford, B. & Erlebacher, J. Local heterogeneity in the mechanical properties of bicontinuous composites made by liquid metal dealloying. *Applied Physics Letters* 109.23 (2016), 231901.
- [87] Fernandez, R. & Moisy, C. FijiYama: a registration tool for 3D multimodal time-lapse imaging. *Bioinformatics* 10 (2020), 1482–1484.
- [88] Otsu, Nobuyuki. A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics* 9 (1979), 62–66.
- [89] Doube, M., Klosowski, M. M., Arganda-Carreras, I., Cordelières, F. P., Dougherty, R. P., Jackson, J. S., Schmid, B., Hutchinson, J. R. & Shefelbine, S. J. BoneJ: Free and extensible bone image analysis in ImageJ. *Bone* 47 (6 2010), 1076–1079.
- [90] Withers, P.J., C., Bouman, S., Carmignato, Cnudde, V., Grimaldi, D., Hagen, C.K., Maire, E., Manley, M., Du Plessis, A. & Stock, S.R. X-ray computed tomography. *Nat. Rev. Methods Primers* 1 (2021), 18.
- [91] Udpa, S.S. & Udpa, L. NDT Techniques: Signal and Image Processing. In: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Hrsg. von Buschow, J., Cahn, R.W., Flemings, M.C., Ilshner, B., Kramer, E.J., Mahajan, S. & Veyssiere, P. Oxford: Elsevier, 2001, 6033–6035.
- [92] AG, Carl Zeiss. *Xradia Ultra 800 Handbook*. 2020.

- [93] Chen-Wiegart, Y-C. K., Wada, T., Butakov, N., Xiao, X., de Carlo, F., Kato H. and Wang, J., Dunand, D.C. & Maire, E. 3D morphological evolution of porous titanium by x-ray micro- and nano-tomography. *Journal of Materials Research* 28.17 (2013).
- [94] Iassonov, P., Gebrenegus, T. & Tuller, M. Segmentation of X-ray computed tomography images of porous materials: A crucial step for characterization and quantitative analysis of pore structures. *Water Resources Research* 45.9 (2009).
- [95] Wildenschild, D. & Sheppard, A.P. X-ray imaging and analysis techniques for quantifying pore-scale structure and processes in subsurface porous medium systems. *Advances in Water Resources* 51 (2013), 217–246.
- [96] Tuller, M., Kulkarni, R. & Fink, W. *Segmentation of X-Ray CT Data of Porous Materials: A Review of Global and Locally Adaptive Algorithms*. Bd. 61. Jan. 2013, 157–182.
- [97] Lee, T. C., Kashyap, R. L. & Chu, C. N. Building Skeleton Models via 3-D Medial Surface Axis Thinning Algorithms. *CVGIP: Graphical Models and Image Processing* 56 (1994), 462–478.
- [98] Tittmann, P. *Graphentheorie*. Carl Hanser Verlag GMBH, 2003.
- [99] Kavitha, T., Mehlhorn, K., Michail, D. & Paluch, K. E. An  $O(m^2n)$  Algorithm for Minimum Cycle Basis of Graphs. *Algorithmica* 52 (2008), 333–349.
- [100] Hagberg, Aric A., Schult, Daniel A. & Swart, Pieter J. "Exploring Network Structure, Dynamics, and Function using NetworkX". In: *Proceedings of the 7th Python in Science Conference*. Hrsg. von Varoquaux, Gaël, Vaught, Travis & Millman, Jarrod. Pasadena, CA USA, 2008, 11–15.
- [101] Schindelin, J., Arganda-Carreras, I., Frise, E., Kaynig, V., Longair, M., Pietzsch, T., Preibisch, S., Rueden, C., Saalfeld, S., Schmid, B., Tinevez, J.-Y., White, D.J., Hartenstein, V., Eliceiri, K., Tomancak, P. & Cardona, A. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nature Methods* 9 (2012), 676–682.
- [102] Richert, C. & Huber, N. A Review of Experimentally Informed Micromechanical Modeling of Nanoporous Metals: From Structural Descriptors to Predictive Structure–Property Relationships. *Materials* 13.15 (2020).
- [103] Three-dimensional methods for quantification of cancellous bone architecture. *Bone* 20.4 (1997), 315–328.
- [104] Bapari, S., Lühns, L. & Weissmüller, J. Metrics for the characteristic length scale in the random bicontinuous microstructure of nanoporous gold. *Acta Materialia* 260 (2023), 119333.
- [105] Richert, C. & Huber, N. Skeletonization, Geometrical Analysis, and Finite Element Modeling of Nanoporous Gold Based on 3D Tomography Data. *Metals* 8.4 (2018).

- [106] Dougherty, R & Kunzelmann, K-H. Computing Local Thickness of 3D Structures with ImageJ. *Microscopy and Microanalysis* 13.S02 (2007), 1678–1679.
- [107] Mokhtari, M., Le Bourlot, C., Adrien, J., Bonnin, A., Ludwig, W., Geslin, P-A., Wada, T., Duchet-Rumeau, J., Kato, H. & Maire, E. In situ observation of liquid metal dealloying and etching of porous FeCr by X-ray tomography and X-ray diffraction. *Materialia* 18 (2021), 101125.
- [108] Tsuda, M., Wada, T. & Kato, H. Kinetics of formation and coarsening of nanoporous alpha-Titanium dealloyed with Mg melt. *Journal of Applied Physics* 114.11 (2013), 113503.
- [109] Joo, S-H. & Kato, H. Transformation mechanisms and governing orientation relationships through selective dissolution of Ni via liquid metal dealloying from (FeCo)<sub>x</sub>Ni<sub>100-x</sub> precursors. *Materials and Design* 185 (2020), 108271.
- [110] Lai, L., Gaskey, B., Chuang, A., Erlebacher, J. & Karma, A. Topological control of liquid-metal-dealloyed structures. *Nature Communications* 13 (Mai 2022), 2918.
- [111] Lai, L., Geslin, P-A. & Karma, A. Microstructural pattern formation during liquid metal dealloying: Phase-field simulations and theoretical analyses. *Phys. Rev. Mater.* 6 (9 2022), 093803.
- [112] Ashby, M.F., Evans, T., Fleck, NA, Hutchinson, J.W., Wadley, H.N.G. & Gibson, L.J. *Metal Foams: A Design Guide*. Elsevier Science, 2000.
- [113] Farkas, D, Caro, A., Bringa, E. & Crowson, D. Mechanical response of nanoporous gold. *Acta Materialia* 61.9 (2013), 3249–3256.
- [114] Book, ASM Metalshand. *Properties and selection of Nonferrous and special purpose metals and alloys*. Bd. 2. ASM International Metals Park, Ohio., 1990.
- [115] Saravanan, K., Sumit, Bhal, P L, Nithilaksh & Narayanan, P. Evaluation of Elastic Properties of CP Ti by Three Different Techniques. *Materials Science Forum* 830 (2015), 195–198.
- [116] Lühns, L., Soyarslan, C., Markmann, J., Bargmann, S. & Weissmüller, J. Elastic and plastic Poisson's ratios of nanoporous gold. *Scripta Materialia* 110 (2016), 65–69.
- [117] Lütjering, G. & Williams, J.C. *Titanium*. Engineering Materials and Processes. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [118] Peters, M., Hemptenmacher, J., Kumpfert, J. & Leyens, C. *Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys*. John Wiley & Sons, Ltd, 2003. Kap. 1, 1–36.
- [119] Briot, N.J., Kennerknecht, T., Eberl, C. & Balk, T.J. Mechanical properties of bulk single crystalline nanoporous gold investigated by millimetre-scale tension and compression testing. *Philosophical Magazine* 94.8 (2014), 847–866.

- [120] Volkert, C. A., Lilleodden, E. T., Kramer, D. & Weissmüller, J. Approaching the theoretical strength in nanoporous Au. *Applied Physics Letters* 89.6 (2006), 061920.
- [121] Biener, J., Hodge, A.M., Hamza, A.V., Hsiung, L.M. & Satcher, J.H. Nanoporous Au: A high yield strength material. *Journal of Applied Physics* 97.2 (2005), 024301.
- [122] Balk, T.J., Eberl, C., Sun, Y., Hemker, K.J. & Gianola, D.S. Tensile and compressive microspecimen testing of bulk nanoporous gold. *JOM* 61 (2009), 26–31.
- [123] Bürckert, M., Briot, N.J. & Balk, T.J. Uniaxial compression testing of bulk nanoporous gold. *Philosophical Magazine* 97.15 (2017), 1157–1178.
- [124] Xiang, Y.-H., Liu, L.-Z., Shao, J.-C. & Jin, H.-J. A universal scaling relationship between the strength and Young's modulus of dealloyed porous Fe<sub>0.80</sub>Cr<sub>0.20</sub>. *Acta Materialia* 186 (2020), 105–115.
- [125] Sohn, S., Shi, S., Markmann, J., S.A., Berger & Weissmüller, J. Compressive behavior and connecting topology of monolithic nanoporous niobium. *In Vorbereitung* (2024).
- [126] Rosenberg, H. W. Stress-strain curves in alpha Ti alloys—Some problems and results. *Metallurgical Transactions A* 8.3 (1977), 451–455.
- [127] Hwang, C. Plastic Collapse of Thin Rings. *Journal of the Aeronautical Sciences* 20.12 (1953), 819–826.
- [128] Reddy, Y. T. & Reid, S. R. On obtaining material properties from the ring compression test. *Nuclear Engineering and Design* 52.2 (1979), 257–263.
- [129] Kalpakoglou, T. & Yiatros, S. Metal foams: A review for mechanical properties under tensile and shear stress. *Frontiers in Materials* 9 (2022).
- [130] Zhu, H. X., Thorpe, S. M. & Windle, A. H. The geometrical properties of irregular two-dimensional Voronoi tessellations. *Philosophical Magazine A* 81.12 (2001), 2765–2783.
- [131] Kainer, K. U. *Magnesium-Alloys and Technology*. WILEY-VCH, Weinheim, 2003.
- [132] Hidnert, P. Thermal Expansion of Titanium. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 30 (1943), RP1520.
- [133] Wegner, L.D. & Gibson, L.J. The mechanical behaviour of interpenetrating phase composites – II: a case study of a three-dimensionally printed material. *International Journal of Mechanical Sciences* 42.5 (2000), 943–964.
- [134] Breslin, M.C., Ringnalda, J., Xu, L., Fuller, M., Seeger, J., Daehn, G.S., Otani, T. & Fraser, H.L. Processing, microstructure, and properties of co-continuous alumina-aluminum composites. *Materials Science and Engineering: A* 195 (1995), 113–119.

- 
- [135] Weissmüller, J., Markmann, J., Grewer, M. & Birringer, R. Kinematics of polycrystal deformation by grain boundary sliding. *Acta Materialia* 59.11 (2011), 4366–4377.
- [136] Van Swygenhoven, H., Derlet, P. & Frøseth, A. Stacking fault energies and slip in nanocrystalline metals. *Nature materials* 3 (Juli 2004), 399–403.
- [137] Zhao, C., Kisslinger, K., Huang, X., Bai, J., Liu, X., Lin, C.-H., Yu, L.-C., Lu, M., Tong, X., Zhong, H., Pattammattel, A., Yan, H., Chu, Y., Ghose, S., Liu, M. & Chen-Wiegart, Y.-C. K. Design nanoporous metal thin films via solid state interfacial dealloying. *Nanoscale* 13 (42 2021), 17725–17736.
- [138] Dondapati, S. Effect of the Addition of Al and Cu on Magnesium Processed by Powder Metallurgy Route. *Indian Journal of Science and Technology* 9.35 (2016).
- [139] Mao, P., Yu, B., Liu, Z., Wang, F. & Ju, Y. First-principles calculations of structural, elastic and electronic properties of AB<sub>2</sub> type intermetallics in Mg–Zn–Ca–Cu alloy. English. *Journal of Magnesium and Alloys* 1.3 (2013), 256–262.

## Anhang A

# Mathematica Datenverarbeitung

Mathematica Code von Graph zur Ausgabe als Kantenliste:

```
(*Kantenliste*)
ED1 = EdgeList[g2]

(*Ausgabe des Graphen in Form einer Kantenliste als Tabelle für den PythonCode*)
OutPy = Table[{ED1[[i, 1]], ED1[[i, 2]], KantenGewicht[[i]]}, {i,
  Length[ED1]}] // N;

Export["C:\\Pfad\\SampleName_Edgelist_Load_.txt", OutPy, "Table",
"FieldSeparators" -> " "];
```

Mathematica Code zum einlesen der Ringbasis aus der Python-Ausgabe und Überführung in die Koordinaten Beschreibung der graphentheoretischen Darstellung:

```
(*Einlesen der Ringliste als Liste An Knoten*)
WeightedRingsIDpy =
ReadList["C:\\Pfad\\SampleName_RingsPy_Load_.txt"]

(*Überführen der Knotenliste aus Python in die Kantenliste*)
adjacenttoRings =
Table[Table[
AdjacencyList[g2, WeightedRingsIDpy[[i, j]]], {j,
  Length[WeightedRingsIDpy[[i]]]}], {i,
  Length[WeightedRingsIDpy]}];

edgeadjacentRings =
Table[Flatten[
Table[Table[
UndirectedEdge[WeightedRingsIDpy[[n, j]],
```

```

adjacenttoRings[[n, j, i]], {i, 1,
  Length[adjacenttoRings[[n, j]]]}, {j,
  Length[adjacenttoRings[[n]]]}], {n, 1,
  Length[WeightedRingsIDpy]}}];

r2 = Table[
FindCycle[SimpleGraph[edgeadjacentRings[[i]]]], {i,
  Length[edgeadjacentRings]}}];

(*Liste der Ringe in Kanten angegeben*)

RingKantenID =
Table[Table[
EdgeIndex[g2, r2[[n, 1, i]], {i, Length[r2[[n, 1]]}], {n,
  Length[r2]}]

(*Liste der Ringe angegeben ind den 3D Koordinaten*)

Ringe = Table[
Table[KnotenPaareReduced[[RingKantenID[[n, i]]]], {i,
  Length[RingKantenID[[n]]]}], {n, Length[RingKantenID]}]

(*Überführen der Koordinatenliste in Ringe als Geometrische Objekte *)
RingRegion1 =
Table[RegionUnion[
Table[Line[{Ringe[[i, j, 1]], Ringe[[i, j, 2]]}], {j,
  Length[Ringe[[i]]}]}, {i, Length[Ringe]}}];

(*Plot der Ringobjekte zur Überprüfung *)
Graphics3D[Table[RingRegion1[[i]], {i, Length[Ringe]}]]

(*Ausgabe der Ringliste als Liste An Knoten in den Koordinaten*)
\begin{verbatim}
Export[StringJoin[
"C:\\Pfad\\SampleName_Ringliste_Load_.txt"], Ringe]

```

## Anhang B

# Python Ringbasisberechnung

```
# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Created on Thu Mar 31 11:52:00 2022

@author: Berger
"""
import networkx as nx
import numpy as ny

# Laden der Kantenliste
arr = ny.loadtxt("SampleName_Edgelist_Load_.txt")

# Definieren eines Leeren Graphen
G4 = nx.Graph()

# Bilden des Graphen aus der Kantenliste
i=0
while i < len(arr):
    G4.add_edge(int(arr[i][0]),int(arr[i][1]),weight=arr[i][2])
    i +=1

# Ausgabe von Informationen zum Graphen
print(nx.info(G4))

# Berechnung der Ringbasis
Basis = nx.minimum_cycle_basis(G4, weight="weight")

# Ausgabe der Ringbasis als Liste von Knoten
with open("SampleName_RingsPy_Load_", "w") as outfile:
    outfile.write("\n".join(str(item) for item in Basis))
print("SampleName_RingsPy_Load_")
```

## Anhang C

# Mathematica Auswertung der Ringbasis in Koordinatenform

(\* Einladen der Liste der Ringe von Belastungszustand 0 bis N hier Abgekürzt \*)

```
ringe0mN = {};
ringe0mN =
Append[ringe0mN,
ReadList["C:\\\\SampleName_Ringliste_Load0.txt"]]
```

...

```
ringeNmN = {};
ringeNmN =
Append[ringeNmN,
ReadList["C:\\\\SampleName_Ringliste_LoadN.txt"]]
```

(\* Laden der Spannungs-Dehnungs-Daten \*)

```
stresstrain =
Import["C:\\\\Pfad\\StressStrain_Probe.txt", "Data"]
```

(\* Definition der Größengruppengrenzen \*)

```
s1 = 4; s2 = 12; s3 = 18;
```

(\* Funktion zur Erstellung der Ringobjekte aus den KnotenKoordinaten \*)

```
RingRegion[x_] := Module[{x0, y, z}, x0 = x;
y = Flatten[x0, 1];
z = Table[
RegionUnion[
```

```
Table[Line[{y[[i, j]], y[[i, j + 1]]}], {j,
  Length[y[[i]]] - 1}], {i, Length[y]};
SortBy[z, RegionMeasure]
];
```

(\* Funktion zur Bestimmung der Größe der Ringe \*)

```
RingLength[region_] :=
Table[RegionMeasure[region[[i]]], {i, Length[region]}];
```

(\* Funktion zur Bestimmung der Größengruppen \*)

```
Stop[RingLength_] :=
Flatten[{TakeLargest[
  Table[If[RingLength[[i]] < s1, i], {i, Length[RingLength]}], 1],
  TakeLargest[
  Table[If[RingLength[[i]] < s2, i], {i, Length[RingLength]}], 1],
  TakeLargest[
  Table[If[RingLength[[i]] < s3, i], {i, Length[RingLength]}],
  1]}];
```

(\* Funktion zur Bestimmung der nach Größengruppen sortierten Trägheitsmomente \*)

```
GN[region_] := Module[{length, Bereich},
length = RingLength[region];
Bereich = Stop[length];
{Table[MomentOfInertia[region[[i]]], {i, 1, Bereich[[1]]}},
Table[MomentOfInertia[region[[i]]], {i, Bereich[[1]] + 1,
Bereich[[2]]}},
Table[MomentOfInertia[region[[i]]], {i, Bereich[[2]] + 1,
Bereich[[3]]}},
Table[MomentOfInertia[region[[i]]], {i, Bereich[[3]] + 1,
Length[length]}]}];
```

(\* Funktionen zur Bestimmung der Mittelwerte der Trägheitsmomente in Abhängigkeit zur Richtung \*)

```
meanzMoment[gn_] :=
Table[Sum[gn[[j, i, 3, 3]], {i, 1, Length[gn[[j]]]}]/
Length[gn[[j]]], {j, 4}];
```

```
meanXYMoment[gn_] :=
Table[Sum[(gn[[j, i, 1, 1]] + gn[[j, i, 2, 2]])/2, {i, 1,
Length[gn[[j]]}]/Length[gn[[j]]], {j, 4}];
```

(\* Listen der Ringobjekte von 0 bis N mN\*)

```
RingRegionOmN = RingRegion[ringeOmN];
.
.
.
RingRegionNmN = RingRegion[ringeNmN];
```

(\* Listen der nach Gruppen sortierten Trägheitsmomente \*)

```
GON = GN[RingRegionOmN];
.
.
.
GNN = GN[RingRegionNmN];
```

(\* Listen der mittleren Trägheitsmomente der Großengruppen und Orientierungen \*)

```
meanzOMoment = meanzMoment[GON];
meanXYOMoment = meanXYMoment[GON];
.
.
.
meanzNMoment = meanzMoment[GNN];
meanXYNMoment = meanXYMoment[GNN];
```

(\* Export von Ringgrößenverteilung für Origin\*)

```
Export["C:\\Pfad\\ProbenName-0mN-hist.txt",
RingLength[RingRegionOmN], "Table", "FieldSeparators" -> " "];
```

(\* Liste von Dehnung und mittleren Trägheitsmomenten \*)

```

strainMoI =
Table[{{0, meanXY0Moment[[i]]}, {stressesstrain[[2, 1]],
  meanXY05Moment[[i]]}, {stressesstrain[[3, 1]],
  meanXY3Moment[[i]]}, {stressesstrain[[4, 1]],
  meanXY6Moment[[i]]}, {stressesstrain[[5, 1]],
  meanXY9Moment[[i]]}, {stressesstrain[[6, 1]],
  meanXY12Moment[[i]]}, {stressesstrain[[7, 1]],
  meanXY18Moment[[i]]}, {stressesstrain[[8, 1]],
  meanXY21Moment[[i]]}, {stressesstrain[[9, 1]],
  meanXY24Moment[[i]]}, {stressesstrain[[10, 1]],
  meanXY26Moment[[i]]}, {stressesstrain[[11, 1]],
  meanXY27Moment[[i]]}, {stressesstrain[[12, 1]],
  meanXY29Moment[[i]]}, {stressesstrain[[13, 1]],
  meanXY32Moment[[i]]}, {stressesstrain[[14, 1]],
  meanXY33Moment[[i]]}, {stressesstrain[[15, 1]],
  meanXY37Moment[[i]]}, {stressesstrain[[16, 1]],
  meanXY39Moment[[i]]}, {stressesstrain[[17, 1]],
  meanXY39Moment[[i]]}, {stressesstrain[[19, 1]],
  meanXY44Moment[[i]]}, {stressesstrain[[20, 1]],
  meanXY46Moment[[i]]}, {stressesstrain[[21, 1]],
  meanXY50Moment[[i]]}, {stressesstrain[[22, 1]],
  meanXY54Moment[[i]]}, {stressesstrain[[23, 1]],
  meanXY58Moment[[i]]}}, {i, 4}]

```

```

strainMoIZ =
Table[{{0, meanz0Moment[[i]]}, {stressesstrain[[2, 1]],
  meanz05Moment[[i]]}, {stressesstrain[[3, 1]],
  meanz3Moment[[i]]}, {stressesstrain[[4, 1]],
  meanz6Moment[[i]]}, {stressesstrain[[5, 1]],
  meanz9Moment[[i]]}, {stressesstrain[[6, 1]],
  meanz12Moment[[i]]}, {stressesstrain[[7, 1]],
  meanz18Moment[[i]]}, {stressesstrain[[8, 1]],
  meanz21Moment[[i]]}, {stressesstrain[[9, 1]],
  meanz24Moment[[i]]}, {stressesstrain[[10, 1]],
  meanz26Moment[[i]]}, {stressesstrain[[11, 1]],
  meanz27Moment[[i]]}, {stressesstrain[[12, 1]],
  meanz29Moment[[i]]}, {stressesstrain[[13, 1]],
  meanz32Moment[[i]]}, {stressesstrain[[14, 1]],
  meanz33Moment[[i]]}, {stressesstrain[[15, 1]],
  meanz35Moment[[i]]}, {stressesstrain[[16, 1]],
  meanz37Moment[[i]]}, {stressesstrain[[17, 1]],
  meanz39Moment[[i]]}, {stressesstrain[[19, 1]],

```

```

meanz44Moment[[i]], {stresstrain[[20, 1]],
meanz46Moment[[i]], {stresstrain[[21, 1]],
meanz50Moment[[i]], {stresstrain[[22, 1]],
meanz54Moment[[i]], {stresstrain[[23, 1]],
meanz58Moment[[i]]}, {i, 4}]

```

(\* Export von Trägheitsmomenten in Deformationsrichtung für Origin \*)

```

Export["C:\\Pfad\\Probenname-Moi-g1.txt",
strainMoI[[1]], "Table", "FieldSeparators" -> " "];
Export["C:\\Pfad\\Probenname-Moi-g2.txt",
strainMoI[[2]], "Table", "FieldSeparators" -> " "];
Export["C:\\Pfad\\Probenname-Moi-g3.txt",
strainMoI[[3]], "Table", "FieldSeparators" -> " "];
Export["Pfad\\Probenname-Moi-g4.txt",
strainMoI[[4]], "Table", "FieldSeparators" -> " "];

```

(\* Export von Trägheitsmomenten in Plane für Origin \*)

```

Export["C:\\Pfad\\Probenname-MoiZ-g1.txt",
strainMoIZ[[1]], "Table", "FieldSeparators" -> " "];
Export["C:\\Pfad\\Probenname-MoiZ-g2.txt",
strainMoIZ[[2]], "Table", "FieldSeparators" -> " "];
Export["C:\\Pfad\\Probenname-MoiZ-g3.txt",
strainMoIZ[[3]], "Table", "FieldSeparators" -> " "];
Export["Pfad\\Probenname-MoiZ-g4.txt",
strainMoIZ[[4]], "Table", "FieldSeparators" -> " "];

```

(\* Liste der Kompletten Trägheitssysteme \*)

```

trS0 = Traegheitssystem[RingRegion0mN];
.
.
.
trSN = Traegheitssystem[RingRegionNmN];

```

(\*Plot der mittleren Eigenwerte aller Ringe über die Dehnung \*)

```

Valuestrain =
Table[{{0, Mean[trS0[[A11, 1, i]]]}, {stresstrain[[2, 1]],
Mean[trS05[[A11, 1, i]]]}, {stresstrain[[3, 1]],
Mean[trS3[[A11, 1, i]]]}, {stresstrain[[4, 1]],
Mean[trS6[[A11, 1, i]]]}, {stresstrain[[5, 1]],

```

```

Mean[trS9[[A11, 1, i]]], {stressesstrain[[6, 1]],
Mean[trS12[[A11, 1, i]]], {stressesstrain[[7, 1]],
Mean[trS18[[A11, 1, i]]], {stressesstrain[[8, 1]],
Mean[trS21[[A11, 1, i]]], {stressesstrain[[9, 1]],
Mean[trS24[[A11, 1, i]]], {stressesstrain[[10, 1]],
Mean[trS26[[A11, 1, i]]], {stressesstrain[[11, 1]],
Mean[trS27[[A11, 1, i]]], {stressesstrain[[12, 1]],
Mean[trS29[[A11, 1, i]]], {stressesstrain[[13, 1]],
Mean[trS32[[A11, 1, i]]], {stressesstrain[[14, 1]],
Mean[trS33[[A11, 1, i]]], {stressesstrain[[15, 1]],
Mean[trS35[[A11, 1, i]]], {stressesstrain[[16, 1]],
Mean[trS37[[A11, 1, i]]], {stressesstrain[[17, 1]],
Mean[trS39[[A11, 1, i]]], {stressesstrain[[20, 1]],
Mean[trS46[[A11, 1, i]]], {stressesstrain[[19, 1]],
Mean[trS44[[A11, 1, i]]], {stressesstrain[[20, 1]],
Mean[trS46[[A11, 1, i]]], {stressesstrain[[21, 1]],
Mean[trS50[[A11, 1, i]]], {stressesstrain[[22, 1]],
Mean[trS54[[A11, 1, i]]], {stressesstrain[[23, 1]],
Mean[trS58[[A11, 1, i]]], {i, 3}];
ListPlot[Valuestrain]

```

(\* Funktion zur Bestimmung des Winkels in  $^{\circ}$  zur Z-Achse \*)

```

zwinkel[trS_] :=
Table[(180/Pi)*VectorAngle[trS[[i, 2, 1]], {0, 0, 1}], {i,
Length[trS]};

```

(\* Listen des Winkels in  $^{\circ}$  zur Z-Achse \*)

```

zwinkel0 = zwinkel[trS0];
.
.
.
zwinkelN = zwinkel[trSN];

```

(\* Export des Winkels in  $^{\circ}$  zur Z-Achse \*)

```

Export["C:\\Pfad\\ProbenName-Load-zAngle.txt",
zwinkel0, "Table", "FieldSeparators" -> " "];

```

(\* Funktion zur Bestimmung des Winkels in [°] zur X-Achse \*)

```
xwinkel[trS_] :=  
Table[(180/Pi)*VectorAngle[trS[[i, 2, 1]], {1, 0, 0}], {i,  
Length[trS]}];
```

(\* Listen des Winkels in ° zur X-Achse \*)

```
xwinkel0 = xwinkel[trS0];  
.  
.  
.  
xwinkelN = xwinkel[trSN];
```

(\* Export des Winkels in ° zur X-Achse \*)

```
Export["C:\\Pfad\\ProbenName-Load-xAngle.txt",  
xwinkel0, "Table", "FieldSeparators" -> " "];
```

(\* Funktion zur Bestimmung des Winkels in [°] zur Y-Achse \*)

```
ywinkel[trS_] :=  
Table[(180/Pi)*VectorAngle[trS[[i, 2, 1]], {0, 1, 0}], {i,  
Length[trS]}];
```

(\* Listen des Winkels in ° zur X-Achse \*)

```
ywinkel0 = ywinkel[trS0];  
.  
.  
.  
ywinkelN = ywinkel[trSN];
```

(\* Export des Winkels in ° zur Y-Achse \*)

```
Export["C:\\Pfad\\ProbenName-Load-yAngle.txt",  
ywinkel0, "Table", "FieldSeparators" -> " "];
```

(\* Bestimmung von Ringen mit bestimmter Orientierung\*)

```
pos = DeleteCases[
```

```

Table[Table[
If[85 <= zwinkelProYZ[[i, j]] <= 95, {i, j}, {}], {j,
Length[zwinkelProYZ[[i]]]}], {i, Length[zwinkelProYZ]}, {}, 2];
posx = DeleteCases[
Table[Table[
If[85 <= zwinkelProXZ[[i, j]] <= 95, {i, j}, {}], {j,
Length[zwinkelProXZ[[i]]]}], {i, Length[zwinkelProXZ]}, {}, 2];

```

(\* Plot von Ringen mit bestimmter Orientierung mit MainAxes of Interia \*)

```

Show[Graphics3D[
Table[RingRegionOmN[[pos[[1, i, 2]]]], {i, Length[pos[[1]]}]],
Graphics3D[
Table[{Red,
Arrow[{RegionCentroid[RingRegionOmN[[pos[[1, i, 2]]]],
RegionCentroid[RingRegionOmN[[pos[[1, i, 2]]]] -
trSO[[pos[[1, i, 2]], 2, 1]]}], {i, Length[pos[[1]]}]],
Graphics3D[
Table[{Blue,
Arrow[{RegionCentroid[RingRegionOmN[[pos[[1, i, 2]]]],
RegionCentroid[RingRegionOmN[[pos[[1, i, 2]]]] -
trSO[[pos[[1, i, 2]], 2, 2]]}], {i, Length[pos[[1]]}]],
Graphics3D[
Table[{Yellow,
Arrow[{RegionCentroid[RingRegionOmN[[pos[[1, i, 2]]]],
RegionCentroid[RingRegionOmN[[pos[[1, i, 2]]]] -
trSO[[pos[[1, i, 2]], 2, 3]]}], {i, Length[pos[[1]]}]]]

```

(\* Mittlere Winkel über die Dehnung \*)

```

mean4winkelyz =
Table[{{0, Mean[anglegroupyz[G0N][[i]]]}, {stresstrain[[2, 1]],
Mean[anglegroupyz[G05N][[i]]]}, {stresstrain[[3, 1]],
Mean[anglegroupyz[G3N][[i]]]}, {stresstrain[[4, 1]],
Mean[anglegroupyz[G6N][[i]]]}, {stresstrain[[5, 1]],
Mean[anglegroupyz[G9N][[i]]]}, {stresstrain[[6, 1]],
Mean[anglegroupyz[G12N][[i]]]}, {stresstrain[[7, 1]],
Mean[anglegroupyz[G18N][[i]]]}, {stresstrain[[8, 1]],
Mean[anglegroupyz[G21N][[i]]]}, {stresstrain[[9, 1]],
Mean[anglegroupyz[G24N][[i]]]}, {stresstrain[[10, 1]],

```

```

Mean[anglegroupyz[G26N][[i]]], {stresstrain[[11, 1]],
Mean[anglegroupyz[G27N][[i]]], {stresstrain[[12, 1]],
Mean[anglegroupyz[G29N][[i]]], {stresstrain[[13, 1]],
Mean[anglegroupyz[G32N][[i]]], {stresstrain[[14, 1]],
Mean[anglegroupyz[G33N][[i]]], {stresstrain[[15, 1]],
Mean[anglegroupyz[G35N][[i]]], {stresstrain[[16, 1]],
Mean[anglegroupyz[G37N][[i]]], {stresstrain[[17, 1]],
Mean[anglegroupyz[G39N][[i]]], {stresstrain[[19, 1]],
Mean[anglegroupyz[G44N][[i]]], {stresstrain[[20, 1]],
Mean[anglegroupyz[G46N][[i]]], {stresstrain[[21, 1]],
Mean[anglegroupyz[G50N][[i]]], {stresstrain[[22, 1]],
Mean[anglegroupyz[G54N][[i]]], {stresstrain[[23, 1]],
Mean[anglegroupyz[G58N][[i]]]}}, {i, 4}];

```

```
mean4winkelxz =
```

```

Table[{{0, Mean[anglegroupxz[GON][[i]]], {stresstrain[[2, 1]],
Mean[anglegroupxz[G05N][[i]]], {stresstrain[[3, 1]],
Mean[anglegroupxz[G3N][[i]]], {stresstrain[[4, 1]],
Mean[anglegroupxz[G6N][[i]]], {stresstrain[[5, 1]],
Mean[anglegroupxz[G9N][[i]]], {stresstrain[[6, 1]],
Mean[anglegroupxz[G12N][[i]]], {stresstrain[[7, 1]],
Mean[anglegroupxz[G18N][[i]]], {stresstrain[[8, 1]],
Mean[anglegroupxz[G21N][[i]]], {stresstrain[[9, 1]],
Mean[anglegroupxz[G24N][[i]]], {stresstrain[[10, 1]],
Mean[anglegroupxz[G26N][[i]]], {stresstrain[[11, 1]],
Mean[anglegroupxz[G27N][[i]]], {stresstrain[[12, 1]],
Mean[anglegroupxz[G29N][[i]]], {stresstrain[[13, 1]],
Mean[anglegroupxz[G32N][[i]]], {stresstrain[[14, 1]],
Mean[anglegroupxz[G33N][[i]]], {stresstrain[[15, 1]],
Mean[anglegroupxz[G35N][[i]]], {stresstrain[[16, 1]],
Mean[anglegroupxz[G37N][[i]]], {stresstrain[[17, 1]],
Mean[anglegroupxz[G39N][[i]]], {stresstrain[[19, 1]],
Mean[anglegroupxz[G44N][[i]]], {stresstrain[[20, 1]],
Mean[anglegroupxz[G46N][[i]]], {stresstrain[[21, 1]],
Mean[anglegroupxz[G50N][[i]]], {stresstrain[[22, 1]],
Mean[anglegroupxz[G54N][[i]]], {stresstrain[[23, 1]],
Mean[anglegroupxz[G58N][[i]]]}}, {i, 4}];

```

```
xzwinkel =
```

```

ListPlot[mean4winkelxz,
PlotLegends -> {Z1 < s1 \[Micro]m,
s1 \[Micro]m < Z2 < s2 \[Micro]m ,

```

```
s2 \[Micro]m < Z3 < s3 \[Micro]m, s3 \[Micro]m < Z4}]
```

```
yzwinkel =
```

```
ListPlot[mean4winkelyz,
```

```
PlotLegends -> {Z1 < s1 \[Micro]m,
```

```
s1 \[Micro]m < Z2 < s2 \[Micro]m ,
```

```
s2 \[Micro]m < Z3 < s3 \[Micro]m, s3 \[Micro]m < Z4}]
```

(\* Plott von 3D darstellungen aller Ringe \*)

```
Graphics3D[Table[RingRegionOmN[[i]], {i, Length[RingRegionOmN]}],
```

```
ViewPoint -> \!\(\(*
```

```
DynamicBox[ToBoxes[$CellContext`v, StandardForm],
```

```
ImageSizeCache->{7., {0., 6.}}]\), Boxed -> False]
```

(\* Export von Ringgraphiken mit Färbung der Ringe nach Ringgröße \*)

```
Export["C:\\Pfad\\RG_Probenanme_Load.jpg",
```

```
Show[Graphics3D[Table[{Blue, RingRegionOmN[[i]]}, {i, stop0[[1]]}],
```

```
ViewPoint -> w, Boxed -> False],
```

```
Graphics3D[
```

```
Table[{Yellow, RingRegionOmN[[j]]}, {j, stop0[[1]], stop0[[2]]}],
```

```
ViewPoint -> w, Boxed -> False],
```

```
Graphics3D[
```

```
Table[{Green, RingRegionOmN[[n]]}, {n, stop0[[2]], stop0[[3]]}],
```

```
ViewPoint -> w, Boxed -> False],
```

```
Graphics3D[
```

```
Table[{Red, RingRegionOmN[[m]]}, {m, stop0[[3]],
```

```
Length[RingRegionOmN]}], ViewPoint -> \!\(\(*
```

```
DynamicBox[ToBoxes[$CellContext`v, StandardForm],
```

```
ImageSizeCache->{7., {0., 6.}}]\), Boxed -> False]]]
```