



universität
wien

DIPLOMARBEIT

Titel der Diplomarbeit

„Ordnungseinstellung in nanokristallinem FeAl untersucht mit
Transmissionselektronenmikroskopie und dynamischer
Differenzkalorimetrie“

angestrebter akademischer Grad

Magister der Naturwissenschaften (Mag. rer. nat.)

Verfasser: Dipl.-Ing. Christoph Gammmer
Matrikel-Nummer: a0126408
Studienrichtung
(lt. Studienblatt): Physik
Betreuer: Ao. Univ.-Prof. Mag. Dr. Christian Rentenberger

Wien, am 4.Mai 2011

Abstract

The Reordering of nanocrystalline FeAl studied by Transmission Electron Microscopy and Differential Scanning Calorimetry

Intermetallic Fe-45at%Al single-crystals can be transformed into bulk nanocrystalline disordered FeAl using high-pressure torsion as has been shown by Mangler [Mangler09]. The thermal stability of the metastable structure was studied by transmission electron microscopy and differential scanning calorimetry [Mangler10]. Using the results from transmission electron microscopy it was possible to separate the three exothermic peaks that appear in the differential scanning calorimetry [Mangler10]. Up to 220 °C a very pronounced peak appears that is caused by the reordering of the material. This peak is not symmetric but extends to higher temperatures. Between 220 °C and 370 °C a second exothermic peaks appears, which is caused by the annealing of the dislocations. This peak is very broad. The last peak that appears from 370 °C up to over 500 °C is caused by grain growth.

The goal of this work is to develop a model, that describes the reordering quantitatively and that can be fitted to the reordering-peak. This is possible, as the rate of reordering, that can be described by a model used in [Reimann02], is proportional to the enthalpy released. By this fit microscopic parameters as the vacancy concentration and the vacancy migration enthalpy were determined.

These parameters are usually extremely difficult to determine, especially for high-pressure torsion deformed materials. As there are extremely high vacancy and dislocation concentrations present, methods that are based on diffraction have an extremely high error. Especially determining the vacancy concentration is very difficult with the usual measurement methods. The model was also fitted to a sample that was annealed at 185 °C and it was possible to determine its order parameter.

The results show that the model gives a very good fit to the data, but that the vacancy concentration should not be held constant. It is planned to improve the model, taking into account that the reordering process in severe plastic deformed material works via the movement of antiphase-boundaries. The approach taken in this work, i.e. fitting a model to the data aquired from differential scanning calorimetry has shown to be very promising. It gives a very simple method and gives much higher precision than fitting a reordering model to the degree of order of a sample measured by X-Ray at various temperatures [Reimann02].

Inhaltsverzeichnis

1	Grundlagen	1
1.1	Ziel der Arbeit	1
1.2	Chemische Ordnung in FeAl	3
1.2.1	Phasendiagramm	3
1.2.2	Chemische Ordnung	3
1.2.3	Thermodynamik der Ordnung	5
1.3	Struktur von FeAl	5
1.3.1	Defekte	5
1.3.2	Korn	6
1.3.3	Ordnungsdomäne	8
1.4	Nanokristallines FeAl	8
1.4.1	Nanokristalline Materialien	8
1.4.2	Anwendungsmöglichkeiten von nanokristallinem FeAl	9
1.5	Bisherige Ergebnisse	9
2	Experimentelle Durchführung	11
2.1	Herstellung des Rohmaterials	11
2.2	Hochdruck-Torsions-Verformung	11
2.2.1	Darstellung der HPT-Verformung	11
2.2.2	Durchführung der HPT-Verformung	12
2.3	Herstellung der durchstrahlbaren Proben	13
2.4	Transmissionselektronenmikroskopie	15
2.4.1	Aufbau eines TEM	15
2.4.2	Beugung	17
2.4.3	Kontrastierung	19
2.4.4	Durchführung der TEM-Untersuchungen	20
2.5	Dynamische Differenzkalorimetrie	22
2.5.1	Funktionsweise der DSC	22
2.5.2	Durchführung der DSC-Messungen	24
3	Experimentelle Ergebnisse	29
3.1	Transmissionselektronenmikroskopie	29
3.2	DSC	39

4	Modellierung der Ordnungseinstellung	41
4.1	Kinetik der Leerstellenwanderung	41
4.2	Kinetik der Ordnungseinstellung	42
4.3	Das Ordnungseinstellungsmodell	43
4.3.1	Beschreibung des Modells	43
4.3.2	Rechtfertigung der Proportionalität	44
4.3.3	Parameter	47
4.3.4	Veränderung bei Parametervariation	47
4.4	Anpassung des Modells an die DSC-Kurven	49
4.4.1	Anpassung des Modells an eine DSC-Kurve	49
4.4.2	Anpassung des Modells an eine DSC-Kurve einer ausgeheil- ten Probe	54
4.4.3	Vergleich der Parameterwerte mit Literaturwerten	55
4.4.4	Abschätzen der Antiphasengrenzflächendichte	57
4.5	Ausblick	59
5	Zusammenfassung	61
	Literaturverzeichnis	65

1 Grundlagen

“Physics is like sex: sure, it may give some practical results, but that’s not why we do it.”

- R. P. Feynman

1.1 Ziel der Arbeit

Es wurde von Mangler [Mangler09] gezeigt, dass aus geordneten Fe-45at%Al-Einkristallen durch Hochdruck-Torsions-Verformung nanokristallines entordnetes FeAl produziert werden kann. Die Untersuchung der thermischen Stabilität von nanokristallinem FeAl mit Transmissionselektronenmikroskopie [Mangler10] hat Aufschluss über die einzelnen Prozesse gegeben, die beim Ausheilen stattfinden. Bei der Ordnungseinstellung wird Energie frei, die in der Dynamische Differenzkalorimetrie als exothermer Peak gemessen werden kann.

Ziel dieser Arbeit ist es ein Modell der Ordnungseinstellung zu entwickeln, das an diesen exothermen Peak angepasst werden kann. Damit sollen durch den Effekt der Ordnungseinstellung mikroskopische Parameter wie Leerstellendichte und Leerstellenwanderungsenthalpie bestimmt werden, die ansonsten äußerst schwer zu bestimmen sind. Reimann [Reimann02] hat ein Ordnungseinstellungsmodell an mehrere Röntgen-Ordnungsgradmessungen angepasst. Die Anpassung war aufgrund der Unsicherheit in den Ordnungsgradmessungen aber nicht mit sehr großer Genauigkeit möglich. Es ist geplant, das Ordnungseinstellungsmodell so umzubauen, dass es an den exothermen Ordnungseinstellungspeak angepasst werden kann. Diese Arbeit soll daher folgendem Aufbau folgen:

- Beschreibung von nanokristallinem FeAl (inklusive der materialphysikalischen Grundlagen)
- Beschreibung der verschiedenen experimentellen Methoden und experimentellen Durchführungen (Hochdruck-Torsions-Verformung, Transmissionselek-

tronmikroskopie, Dynamische Differenzkalorimetrie)

- Ergebnisse über die thermische Stabilität von nanokristallinem FeAl, die aus den transmissionselektronischen Untersuchungen und aus der Dynamischen Differenzkalorimetrie gewonnen wurden
- Diskussion der Kinetik der Ordnungseinstellung
- Umformulierung des Ordnungseinstellungsmodells, um es für die Anpassung an die Daten aus der Dynamischen Differenzkalorimetrie nutzbar zu machen
- Anpassung des Ordnungseinstellungsmodells an die Daten und Bestimmung von wichtigen mikroskopischen Parametern
- Diskussion der Ergebnisse
- Ausblick über Verbesserungsmöglichkeiten des Ordnungseinstellungsmodells
- Zusammenfassung

1.2 Chemische Ordnung in FeAl

1.2.1 Phasendiagramm

Unter einer intermetallischen Verbindung versteht man eine Legierung aus Metallen. Sie tritt im Phasendiagramm als eigene Phase in einem bestimmten Konzentrationsbereich auf. In der vorliegenden Arbeit wird die intermetallische Legierung aus Eisen und Aluminium untersucht. Im Phasendiagramm (Abbildung 1.1) sind die verschiedenen Phasen in Abhängigkeit der Temperatur sowie der Zusammensetzung, bei der sie vorliegen, dargestellt. Es wird Fe-45at%Al untersucht, da diese Legierung (im Phasendiagramm mit Pfeil eingezeichnet) selbst bei kleinen Abweichungen in der Zusammensetzung sicher im FeAl-Bereich (im Phasendiagramm schraffiert) liegt.

1.2.2 Chemische Ordnung

In einer geordneten intermetallischen Verbindung besetzen Atome unterschiedlicher Sorten bestimmte Plätze in der Einheitszelle. Im Gegensatz dazu nennt man eine intermetallische Verbindung ungeordnet, wenn die Atome die Plätze unabhängig von ihrer Atomsorte zufällig besetzen. FeAl ist kubisch raumzentriert, wobei geordnetes FeAl in der B2-Struktur vorliegt und ungeordnetes FeAl in der A2-Struktur (Abbildung 1.2) vorliegt.

In der Festkörperphysik unterscheidet man zwischen unterschiedlichen Ordnungsbegriffen. Die Nahordnung gibt die „Ordnung“ in der unmittelbaren Umgebung eines Atoms an, d.h. wie stark Atome auf Nachbarplätzen korreliert sind. Dafür werden um ein α -Atom die nächsten Nachbarn betrachtet. Bei perfekter Nahordnung findet man nur β -Atome vor und bei Unordnung ist die Anzahl der β -Atome rein statistisch durch die Legierungszusammensetzung bestimmt. Im Fall von perfekt geordneten FeAl wären um ein Al-Atom 8 Fe-Atome (siehe Abbildung 1.2) und im Fall von ungeordneten FeAl 4 Fe-Atome und 4 Al-Atome. Man kann auch die Korrelation eines Atoms mit den zweitnächsten, drittnächsten oder m-ten Nachbarn betrachten.

In dieser Arbeit sind wir speziell an Fernordnung und Unordnung interessiert. In einer geordneten Legierung nehmen die verschiedenen Atomsorten verschiedene Gitterplätze ein. Die Fernordnung ist im wesentlichen ein Maß für den Anteil der Atome, die den richtigen Gitterplatz besetzen. Das wird durch den Ordnungsparameter S beschrieben [Bragg34]. In einer perfekt geordneten Legierung sitzt jedes α -Atom

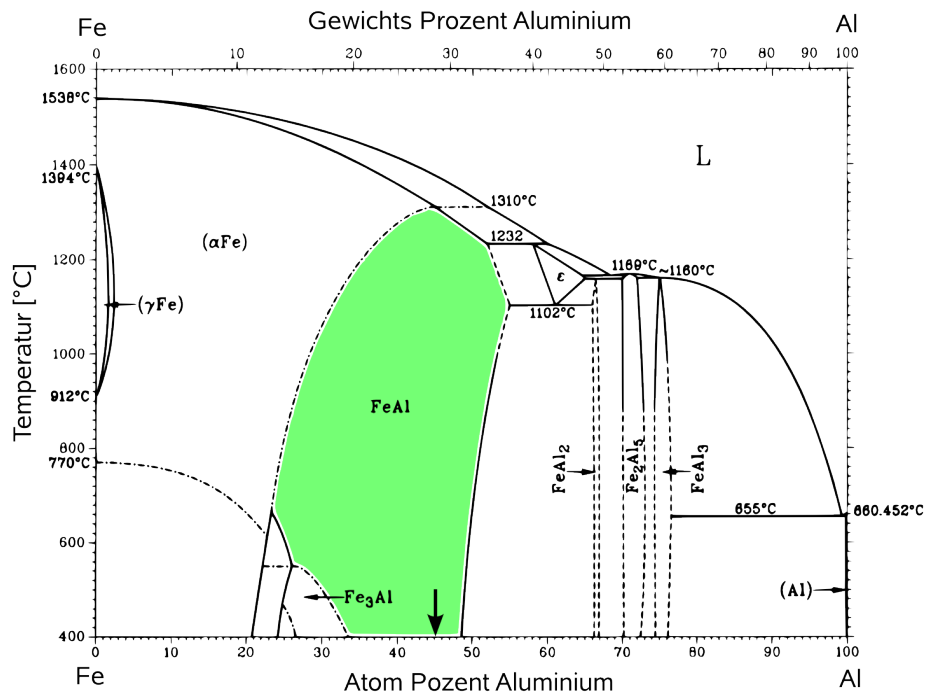


Abbildung 1.1: Das Diagramm zeigt die verschiedenen Phasen von einer Legierung aus Fe und Al in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung. Die FeAl-Phase ist schraffiert. Der Pfeil markiert die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Zusammensetzung.

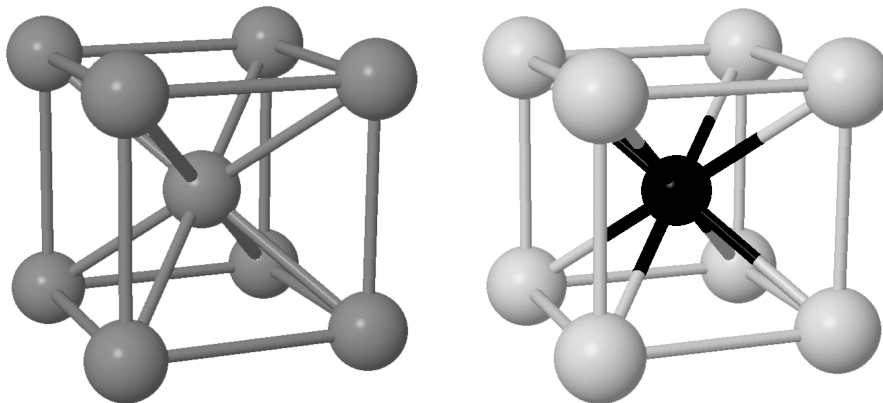


Abbildung 1.2: A2-Struktur (links) und B2-Struktur (rechts): Schwarze Atome sind Fe-Atome, weiße Atome Al-Atome. Ein graues Atom bedeutet, dass auf diesem Platz im Mittel genauso viele Fe- wie Al-Atome sitzen.

an einem α -Gitterplatz und jedes β -Atom an einem β -Gitterplatz. Im Allgemeinen sitzt aber nur ein gewisser Anteil von α -Atomen an α -Gitterplätzen ($p_{\alpha,\alpha}$). Um den Ordnungsparameter S mathematisch beschreiben zu können, benötigen wir noch den Anteil an α -Atomen in der Legierung (A_α) und den Anteil der α -Gitterplätze (W_α). Analoge Ausdrücke kann man auch für β -Atome einführen.

$$S = \frac{p_{\alpha,\alpha} - A_\alpha}{W_\alpha} = \frac{p_{\beta,\beta} - A_\beta}{W_\beta}$$

Für den Fall der $B2$ Struktur mit 50at%Al ($W_\alpha = 0,5$, $A_\alpha = 0,5$) erhält man

$$S = 2p_{\alpha,\alpha} - 1 = 2p_{\beta,\beta} - 1$$

Fernordnung kann als Ordnung über das ganze Material vorliegen oder in Form von getrennten geordneten Bereichen, die Ordnungsdomänen genannt werden.

1.2.3 Thermodynamik der Ordnung

Auf Grund der unterschiedlichen Bindungsenergien bei den unterschiedlichen Konfigurationen besitzen intermetallische Legierungen im geordneten Zustand eine niedrigere freie Energie als im ungeordneten Zustand und liegen daher im geordneten Zustand vor. Die Energiedifferenz zwischen dem geordneten Zustand und dem stochastischen ungeordneten Zustand bezeichnet man als Ordnungsenergie. Dem gegenüber steht die Konfigurationsentropie, die beim ungeordneten Zustand größer ist und bei höheren Temperaturen dazu führen kann, dass der ungeordnete Zustand stabil wird. Dieser Phasenübergang wird Ordnungs-Unordnungsübergang genannt [Haasen86]. Bei FeAl tritt im Konzentrationsbereich $>45\text{at\%Al}$ dieser Übergang aufgrund der hohen Ordnungsenergie bis zum Schmelzpunkt nicht auf.

1.3 Struktur von FeAl

1.3.1 Defekte

Ein Material liegt im Normalfall nicht als perfekter Einkristall, d.h. als perfektes periodisches Gitter, vor. Fehler im Kristallgitter bezeichnet man als Defekte [Kelly00]. Die einfachste Form von Defekten sind die nulldimensionalen Defekte oder Punktdefekte, also Defekte, die die Ausdehnung eines einzelnen Atoms haben. Man kann folgende Klassifizierung treffen:

Leerstellen sind freie Gitterplätze.

Zwischengitteratome sind Atome, die zwischen Gitterplätzen sitzen, also auf Plätzen, die im regulären Gitter nicht vorkommen.

Antisites sind Atome, die auf Gitterplätzen sitzen, die im regulären Gitter durch eine andere Atomart besetzt sind, z.B. α -Atome, die auf β -Gitterplätzen sitzen.

Eindimensionale Defekte sind lineare Störungen eines ansonsten perfekten Kristallgitters. Sie werden als Versetzungen bezeichnet und werden in zwei Arten unterteilt (siehe Abbildung 1.3):

Die Schraubenversetzung ist eine partielle Auftrennung des Kristalls und anschließende Scherung. Man charakterisiert Versetzungen anhand des Burges-Vektor \mathbf{b} . Macht man beginnend von Punkt x einen Umlauf entlang des Kristallgitters um die Versetzung, so landet man nicht am Ursprungspunkt, sondern am Punkt y . Der Vektor, der von y nach x zeigt, wird Burges-Vektor genannt. Bei Schraubenversetzungen ist der Burgevektor parallel zu den Schraubenversetzungen ausgerichtet.

Die Stufenversetzung ist eine partielle Auftrennung des Kristalls und der anschließende Einschub einer Ebene in den entstehenden Spalt. Bei Stufenversetzungen ist der Burgevektor normal zur Versetzung ausgerichtet.

1.3.2 Korn

Ist das Material in verschiedene Bereiche mit verschiedenen Kristallorientierungen unterteilt, spricht man von Körnern (siehe Abbildung 1.4a). Zwischen den Körnern liegen Korngrenzen, die man nach dem Winkel zwischen den Körnern klassifiziert. Von Kleinwinkelkorngrenzen spricht man bei einem Drehwinkel, der kleiner als $\approx 15^\circ$ ist, sonst spricht man von Großwinkelkorngrenzen. Diese Unterteilung wird gemacht, da sich Kleinwinkelkorngrenzen als periodische Anordnung von Versetzungen darstellen lassen. Sind die Körner gegeneinander verkippt, so liegen Stufenversetzungen dazwischen. Bei gegeneinander verdrehten Körnern liegen verschiedene Schraubenversetzungen dazwischen.

Ein vor allem in der Beugung sehr gebräuchlicher Begriff ist der Begriff des kohärenten Streuvolumens. Versetzungen (siehe Kapitel 1.3.1) innerhalb eines Kornes

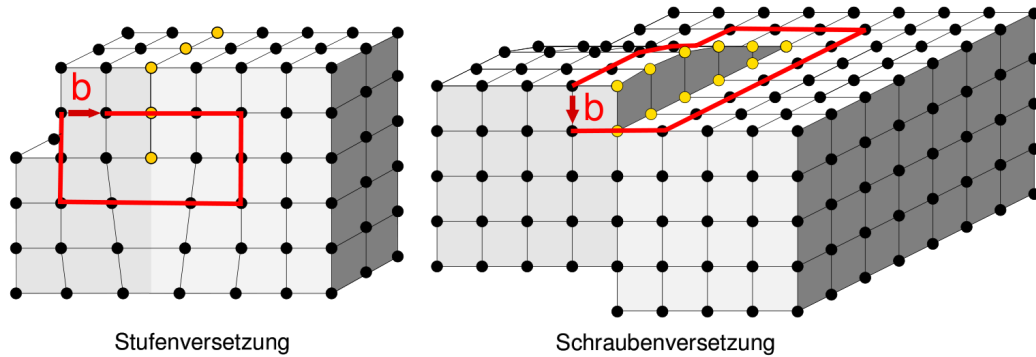


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der eindimensionalen Versetzungen. Der Burgersumlauf und der Burgersvektor (b) sind in rot eingezeichnet. Die Stufenversetzung stellt eine partielle Auftrennung des Kristalls mit dem anschließenden Einschub einer Ebene dar. Die Schraubenversetzung ist eine partielle Auftrennung des Kristalls und anschließende Scherung.

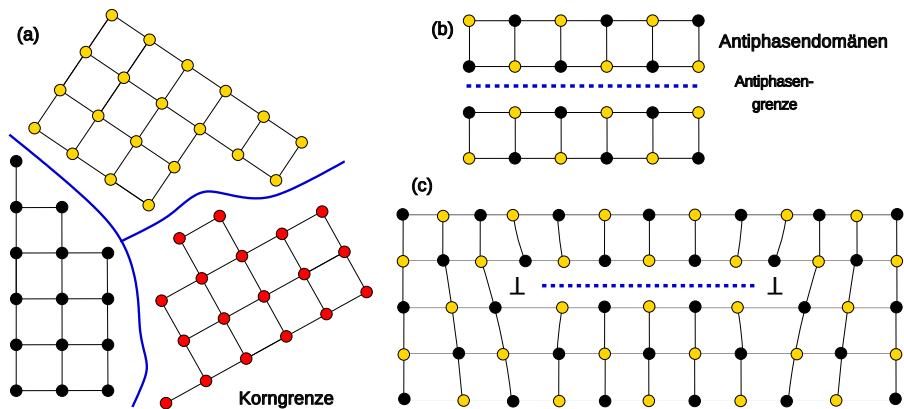


Abbildung 1.4: (a) Schematische Darstellung einer Korngrenze. (b) Zwei Ordnungsdomänen, die durch eine Antiphasengrenzfläche getrennt sind. (c) Die Antiphasengrenzfläche wird von Versetzungen (\perp) berandet. Diese Anordnung wird als Superversetzung bezeichnet.

stören die periodische Struktur und führen zu Verspannungen, die zu Orientierungsänderungen innerhalb des Korns führen. Die Bereiche innerhalb des Korns die die gleiche Orientierung haben, nennt man kohärente Streuvolumina. Sie stellen die Größen dar, die bei Röntgen oder Elektronenbeugung detektiert werden oder bei Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) den Kontrast bestimmen (siehe Kapitel 2.4.3).

1.3.3 Ordnungsdomäne

Unter Ordnungsdomänen versteht man perfekt geordnete gleich orientierte Bereiche, die durch eine Antiphasengrenze getrennt werden (siehe Abbildung 1.4b). An den Antiphasengrenzflächen kommt es daher nur zu einem Wechsel der Atombesetzung des Gitters. Es kommt zu einer Störung der Ordnung, aber nur einer geringen Störung der Struktur. Die Antiphasengrenze kann man als eine Verschiebung von zwei Hälften des Kristalls gegeneinander darstellen. Bei FeAl ist dieser Verschiebungsvektor $\vec{u} = [111]$. Ist die Antiphasengrenze nicht geschlossen oder endet die Antiphasengrenze nicht an der Korngrenze oder Oberfläche, so muss sie durch Versetzungen begrenzt sein (siehe Abbildung 1.4c).

1.4 Nanokristallines FeAl

1.4.1 Nanokristalline Materialien

Unter nanokristallinen Materialien versteht man Materialien mit Korngrößen unter 100 nm [Gleiter00]. In den letzten Jahren wurde den nanokristallinen Materialien viel Aufmerksamkeit gewidmet, da sie öfter verbesserte mechanische Eigenschaften besitzen. Vor allem die Kombination aus hoher Festigkeit und hoher Duktilität bei Raumtemperatur ist bei nanokristallinen Materialien einzigartig [Wang02, Zhu04].

Die Herstellungsmethoden von nanokristallinen Materialien lassen sich in zwei Kategorien unterteilen. Zum „bottom up“ Ansatz zählen „inert gas condensation“, „sputter deposition“ und andere Methoden, mit denen Nanopulver produziert werden. Diese Methoden sind schon länger bekannt und werden auch kommerziell eingesetzt. Die Pulver werden später zum Bulk gepresst, wobei das oft unter erhöhter Temperatur geschieht. Bei diesen Verfahren stellen die Porosität und Verunreinigung ein großes Problem dar.

Ein zweiter Ansatz, der nanokristallinen Materialien einen großen Aufschwung

verschafft hat, ist der „top down“ Ansatz. Bei diesen Verfahren werden grobkristalline (oder einkristalline) Materialien durch starke plastische Deformation, „severe plastic deformation“ (SPD), nanokristallin gemacht. Von besonderem Interesse für die Anwendungen sind Verfahren mit denen nanokristalline Materien im Bulk hergestellt werden können. Zu diesen Verfahren zählen neben der in dieser Arbeit verwendeten Hochdruck-Torsion Verformung, „high pressure torsion“ (HPT), auch das Pressen eines Materials durch zwei Kanäle, die sich unter einem Winkel treffen, „equal channel angular pressing“ (ECAP) und das wiederholte Walzen „accumulative roll bonding“ (ARB). Ein weiteres Verfahren, bei dem das Material aber nicht im Bulk hergestellt werden kann ist das Kugelmahlen [Koch06].

1.4.2 Anwendungsmöglichkeiten von nanokristallinem FeAl

Intermetallisches FeAl hat ein großes Potential für industrielle Anwendungen bei mittleren bis hohen Temperaturen. FeAl besitzt nicht nur gute mechanische Eigenschaften und eine niedrige Dichte, es zeigt auch eine ausgezeichnete Widerstandsfähigkeit gegenüber Korrosion- und Oxidation. Außerdem ist diese Legierung äußerst billig und die Rohstoffe Fe und Al sind in großen Mengen vorrätig. In der Praxis wird aber nur Stahl eingesetzt. FeAl wird nicht angewendet, da es bei Raumtemperatur sehr brüchig ist und bei höheren Temperaturen einen niedrigen Kriechwiderstand besitzt [Sundar03, Westbrook00b]. Durch Verwendung von nanokristallinem FeAl können diese Probleme gelöst werden. Vorallem nanokristallines FeAl im Bulk ist daher auch für praktische Anwendungen von großem Interesse [Morris96].

1.5 Bisherige Ergebnisse

Ein Großteil der Arbeiten über die Erzeugung einer nanokristallinen Struktur mittels HPT widmen sich Reinmetallen und Legierungen [Zhilyaev08]. Unter intermetallische Legierungen wurde vorallem die Formgedächtnislegierung NiTi untersucht [Peterlechner09]. Interessante Ergebnisse gibt es auch zu einer Reihe von intermetallischen Legierungen mit L_{12} Strukturen wie z.B. Cu_3Au [Rentenberger08] und Ni_3Al [Rentenberger05].

Die Erzeugung von nanokristallinem FeAl mittels HPT ist zum ersten Mal Mangler gelungen [Mangler09], es gibt aber eine Reihe von Untersuchungen zu nanokristallinem FeAl, das mittels Kugelmahlen hergestellt wurde [Gialanella98].

2 Experimentelle Durchführung

“If the experiment works, you must be using the wrong experiment. An experiment has a tendency to fail.”

- Anonymous

2.1 Herstellung des Rohmaterials

Fe-45at.%Al wurde aus hochreinem Fe (99.99%) und hochreinem Al (99.9997%) in der kalten Rinne unter Argonatmosphäre zusammenlegiert. Einkristalle wurden, ebenfalls unter Argon Schutzgas, in Aluminium-Kokillen gezogen. Dabei wurde das Bridgman-Verfahren angewendet, als Zuggeschwindigkeit wurde 10 mm/h gewählt. Um einen maximalen Ordnungsgrad und eine minimale Leerstellenkonzentration zu gewährleisten, wurde der Fe-45at.%Al Einkristall eine Woche bei 400 °C ausgeheilt [Xiao95].

2.2 Hochdruck-Torsions-Verformung

2.2.1 Darstellung der HPT-Verformung

Bei der Hochdruck-Torsions-Verformung (HPT-Verformung) [Zhilyaev08] wird eine scheibenförmige Probe zwischen zwei Stempeln (die eine Vertiefung haben) belastet und damit baut sich ein quasi-hydrostatischer Druck auf. Die beiden Stempel werden gegeneinander verdreht und es kommt dabei zu einer plastischen Verformung (vgl. Abbildung 2.1). Der Verformungsgrad ist abhängig von der Dicke der Probe d und der Anzahl der Umdrehungen N . Außerdem nimmt der Schergrad auf der Probe mit dem Radius R zu. Bei der HPT-Verformung können Schergrade bis 100 000 % erreicht werden. Der Schergrad berechnet sich aus

$$\gamma = \frac{2\pi NR}{d}.$$

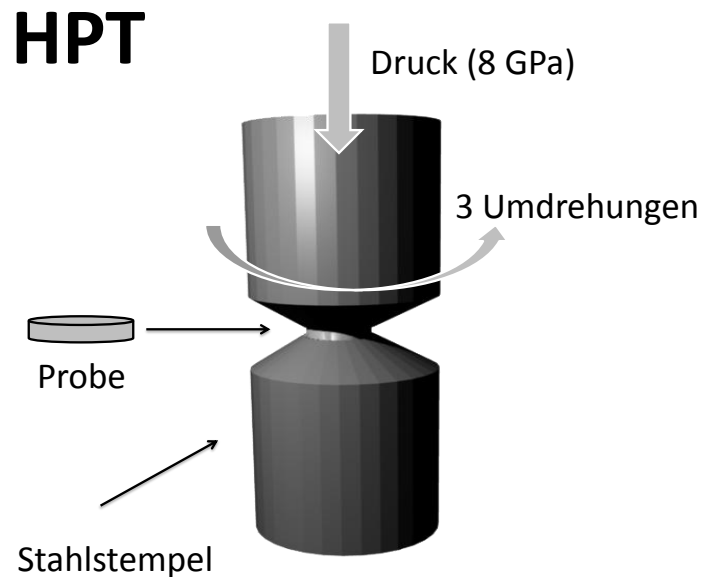


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des HPT-Verfahrens. Eine münzgroße Probe wird zwischen zwei Stahlstempeln, die eine Vertiefung haben, mit hohem Druck zusammengepresst. Die Stempel werden gegeneinander verdreht, womit es zu einer Verformung der Probe kommt.

2.2.2 Durchführung der HPT-Verformung

Aus dem Einkristall, der ca. 3 cm lang war und einen Durchmesser von 10 mm besaß, wurden funkenerosiv 0,8 mm dicke Scheiben heruntergeschnitten. Aus diesen Scheiben wurden die HPT-Proben mit einem Durchmesser von 8 mm funkenerosiv herausgestanzt. Die so erhaltenen Proben wurden noch sandgestrahlt, um Verunreinigungen auf der Probe zu entfernen, und vor allem um sicherzustellen, dass die Probe bei der HPT-Verformung nicht rutscht. Zusätzlich wurden die Proben auf der Unterseite und Oberseite mit einem Fineliner markiert (siehe 2.2a). Damit konnte nach der Verformung sofort festgestellt werden, ob die Probe gerutscht war.

Die HPT-Verformung wurde bei einem Druck von 8 GPa durchgeführt. Die Proben wurden mit einer Geschwindigkeit von 0,2 Umdrehungen pro Minute verformt. Das entspricht einer maximalen Verformungsgeschwindigkeit $\dot{\gamma} \approx 0,1$. Es wurden 2 bis 3 Umdrehungen gemacht, um sicherzugehen, dass die später untersuchten TEM-Proben sicher homogen nanokristallin waren. Abbildung 2.3 zeigt den radiabhängigen Schergrad γ nach 3 Umdrehungen bei einer Dicke von 0,8 mm.

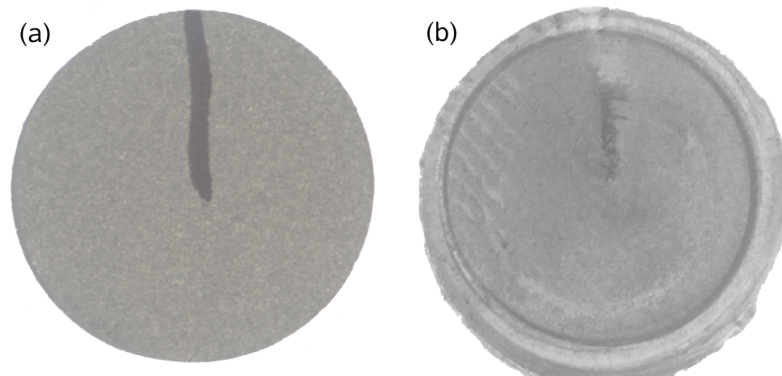


Abbildung 2.2: Probe vor der HPT-Verformung (a) und nach der HPT-Verformung (b). Die Proben haben einen Durchmesser von 8 mm und eine Dicke von 0.8 mm vor der HPT-Verformung und von ungefähr 0.76 mm nach der HPT-Verformung. Die Markierung ist auch nach der HPT-Verformung gut erkennbar.

Während der Verformung wurde das Drehmoment aufgezeichnet (siehe Abbildung 2.4). Die Kurve sättigt bei $\gamma \approx 50$, ab da ist die Probe homogen nanokristallin (bis auf einen kleinen Bereich in der Mitte der HPT-Probe). Die Drehmoment-Kurve gibt auch zusätzlich Auskunft darüber, ob der Verformungsvorgang erfolgreich war. Abbildung 2.2b zeigt eine HPT-Probe nach der Verformung. Es wird aufgrund des hohen Drucks während des Verformungsprozesses beim Belasten ein kleiner Anteil des Materials aus der Vertiefung, in der sich die Probe befindet, hinaus gepresst. Da FeAl aber sehr hart ist, ist dieser Anteil gering und es ist eine Dickenreduktion von ca. 5% feststellbar.

2.3 Herstellung der durchstrahlbaren Proben

Für die Untersuchungen mit dem TEM wurden Scheiben mit einem Durchmesser von 2,3 mm aus dem äußeren Rand der HPT-Scheibe funkenerosiv gestanzt (siehe Abbildung 2.5c). In der Kurve des radialabhängigen Schergrads (Abbildung 2.3) ist der Bereich, aus dem die TEM-Proben gestanzt wurden, schraffiert. Die untersuchten TEM-Proben haben einen Schergrad von ungefähr $\gamma \approx 65 \pm 10$, einige etwas mehr, einige etwas weniger. Die TEM-Proben wurden in radialer Richtung der HPT-Probe funkenerosiv markiert, um später bei den TEM-Untersuchungen die Scherrichtung feststellen zu können (siehe Abbildung 2.5a). Danach wurden die Proben mittels Siliziumkarbit-Schleifpapier auf ca. 0,15 mm abgedünnt.

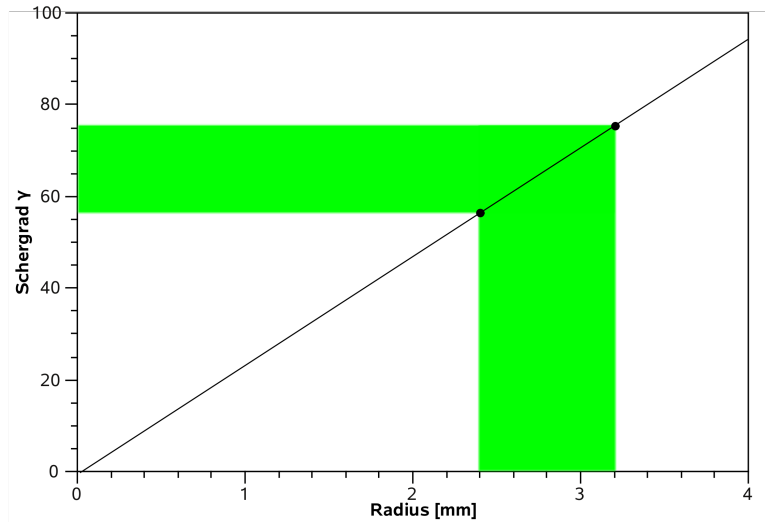


Abbildung 2.3: Radialabhängiger Schergrad einer HPT verformten Probe (3 Umdrehungen bei einer Dicke von 0,8 mm). Der Bereich, in dem die TEM Untersuchungen gemacht wurden, ist schraffiert.

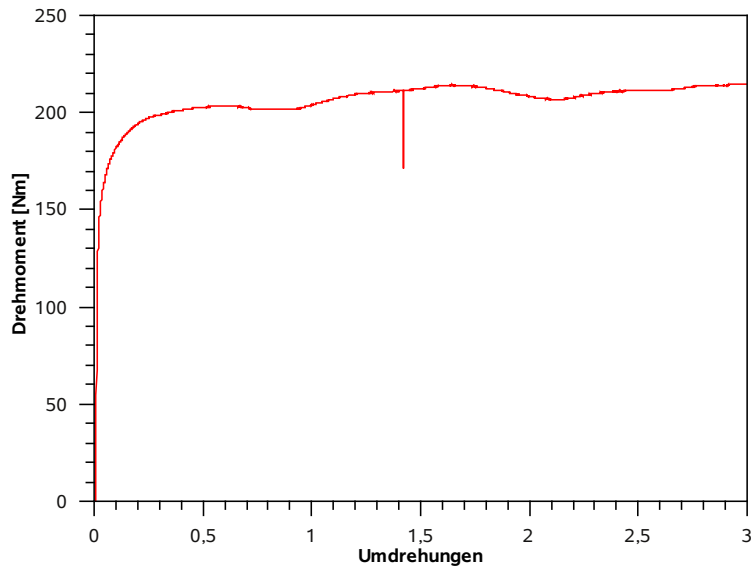


Abbildung 2.4: Drehmomentkurve während der HPT-Verformung. Die Kurve sättigt bei einer halben Umdrehung. Die Variation der Kurve die danach zu sehen ist kommt daher, dass die beiden Stempel nicht ganz auf Achse liegen. Der kurze Einbruch in der Kurve kommt davon, dass die Stahlstempel sich kurz berührt haben und dadurch ganz kurz verschleißt wurden.

Mit einem Gerät des Typs Struers Tenupol 3 wurden die TEM-Proben elektrochemisch abgedünnt, wobei als Elektrolyt Methanol mit 33% Salpetersäure bei -25 °C verwendet wurde [Yoshimi98]. Das Gerät wurde so eingestellt, dass beim ersten Auftreten eines Lochs der Poliervorgang beendet wurde. Ein gewöhnlicher Vorgang dauerte ungefähr 5 min. Die Spannung wurde konstant auf 4 V eingestellt und der Stromfluss betrug meist ungefähr 50 mA. Abbildung 2.5b zeigt eine schematische Darstellung einer präparierten TEM-Probe. Im dünnen Bereich tritt ein Loch auf und um das Loch ist die Probe hinreichend dünn ($\approx 100\text{ nm}$), um TEM-Untersuchungen durchzuführen.

2.4 Transmissionselektronenmikroskopie¹

2.4.1 Aufbau eines TEM

Für die Untersuchungen wurde das Elektronenmikroskop Philips CM 200T verwendet. In einem Elektronenmikroskop werden anstelle von Licht Elektronen zur Abbildung verwendet. Die Wellenlänge eines Elektrons ergibt sich aus der de Broglie-Wellenlänge,

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}},$$

wobei v die Geschwindigkeit des Elektrons darstellt. Da schnelle Elektronen deutlich kleinere Wellenlängen als Licht haben, erreicht man somit höhere Auflösungen. Die Auflösungsgrenze liegt aufgrund von Linsenaberrationen jedoch deutlich unterhalb der Wellenlänge. Der schematische Aufbau eines Elektronenmikroskops ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Die Entstehung des vergrößerten Abbilds der Probe ist in Abbildung 2.6a dargestellt.

Den Elektronenstrahl erhält man mit einer LaB_6 -Kathode, die im glühenden Zustand Elektronen erzeugt, welche durch den Wehnelt-Zylinder gebündelt werden und Richtung Anode auf sehr hohe Geschwindigkeiten beschleunigt werden. Beim Hochregeln der Hochspannung muss dabei stets auf ein gutes Vakuum geachtet werden, um Funkenüberschläge zu vermeiden. Auch beim Aufheizen des Glühfadens nach dem Hochregeln der Hochspannung muss langsam vorgegangen werden, um den Glühfaden nicht zu beschädigen. Das Hochheizen wurde immer bis zur

¹ Eine detaillierte Einführung in die Transmissionselektronenmikroskopie bieten z.B. [DeGraef03, Williams96]

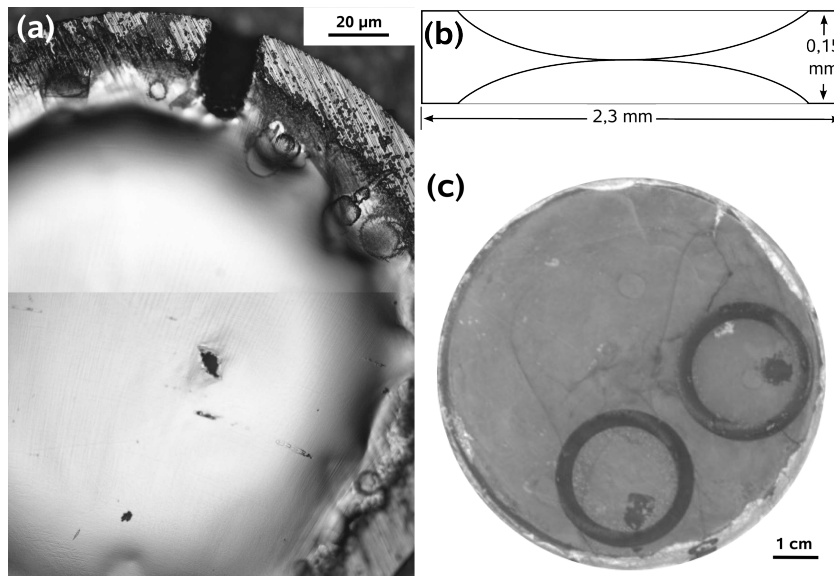


Abbildung 2.5: (a) Lichtmikroskopische Aufnahme einer präparierten TEM-Probe. Am Rand der Probe ist die radiale Markierung zu erkennen. Um das Loch ist die Probe hinreichend dünn, um TEM-Untersuchungen durchzuführen. (b) Schematische Darstellung einer präparierten TEM-Probe. (c) Orte der HPT-Probe, aus denen die TEM-Proben herausgestanzt wurden.

Sättigung des Abbildes des Glühfadens durchgeführt.

Statt Linsen werden im Elektronenmikroskop Spulen verwendet. Die Vergrößerung beruht auf der Lorenzkraft, die auf die bewegten Elektronen wirkt. Mit den Linsenströmen kann man die Brennweite dieser Linsen variieren. Es entsteht aber neben der Vergrößerung durch die schraubenförmige Bahn der Elektronen auch eine Drehung des Bildes.

Wie bei optischen Linsen kommt es bei den magnetischen Linsen zu Fehlern. Der Kondensorstigmatismus wird mit speziellen Ablenkspulen korrigiert. Der Fehler, der die größte Rolle spielt, ist die sphärische Aberration. Erst in letzter Zeit wurde ein C_s -Korrektor entwickelt, der diesen Fehler korrigiert, dieser war aber in dieser Arbeit verwendeten Gerät nicht vorhanden. Der Linsenfehler beträgt

$$g_s = C_s \cdot \alpha^3,$$

wobei C_s eine Konstante der sphärischen Aberration und α der Aperturwinkel ist.

Die Auflösungsgrenze durch die Wellennatur der Elektronen nach Abbe ergibt

$$g_b = \frac{0,61\lambda}{\sin \alpha}.$$

Das Minimum dieser Summe ergibt das Auflösungsvermögen des Mikroskops, das für das verwendete Gerät bei ca. 2 Å liegt (moderne Hochauflösungstransmissionselektronenmikroskope mit C_s -Korrektoren erreichen Werte bis 0,5 Å).

Der Elektronenstrahl passiert als erstes ein Ablenkensystem, mit dem eine Verkipfung und Verschiebung des Strahls eingestellt werden kann. Die Kondensorlinse fokussiert den Elektronenstrahl auf die Probe. Im Kondensator ist ein Blendenhalter eingebaut, der vier Blenden mit unterschiedlichen Lochdurchmessern aufnimmt. Die Position der Kondensorblende muss genau justiert werden und soll, um Linsenfehler zu minimieren, auf der optischen Achse (der Objektivlinse) liegen.

Die Probe wird auf einem Probenhalter mittels einer Schleuse in das Mikroskop eingeführt. Die Probe kann verschoben werden, um eine geeignete Stelle der Probe auszuwählen, und je nach Halter einfach oder doppelt verkippt werden. Die Höhe der Probe lässt sich ebenfalls einstellen. Die Probe muss stets auf der euzentrischen Höhe liegen, der Höhe auf der sich das Zentrum des Bildes bei Verkipfung nicht verschiebt. Die Objektivlinse erzeugt das erste vergrößerte Zwischenbild des Objekts.

In der hinteren Brennebene der Objektivlinse liegt die Kontrastblende. Sie erlaubt einzelne abgebeugte Strahlen für eine Abbildung auszuwählen. Man erkennt nach Einführung dieser Blende einen deutlichen Beugungscontrast. Bei ausgefahrener Kontrastblende können alle in der Probe abgebeugten Strahlen miteinander interferieren und so ein Bild höchster Auflösung erzeugen.

In der Bildebene der Objektivlinse liegt eine weitere Blende, die Feinbereichsblende. Mit ihr wird ein Bereich ausgewählt, von dem ein Beugungsbild erhalten werden soll, sie erlaubt Bereiche von ca. 1 µm auszuwählen. Es folgt die Zwischenlinse, die das Bild der Objektivlinse erneut vergrößert. Durch Projektivlinsen wird ein sehr stark vergrößertes Bild auf einem Leuchtschirm erzeugt. Es wird mit Hilfe eines Binokular betrachtet oder auf eine Filmplatte bzw. auf eine Kamera geworfen.

2.4.2 Beugung

Für den Beugungsmodus wird die Zwischenlinse auf die Brennebene der Objektivlinse fokussiert, daher erhält man am Schirm das Beugungsbild (siehe Abbildung

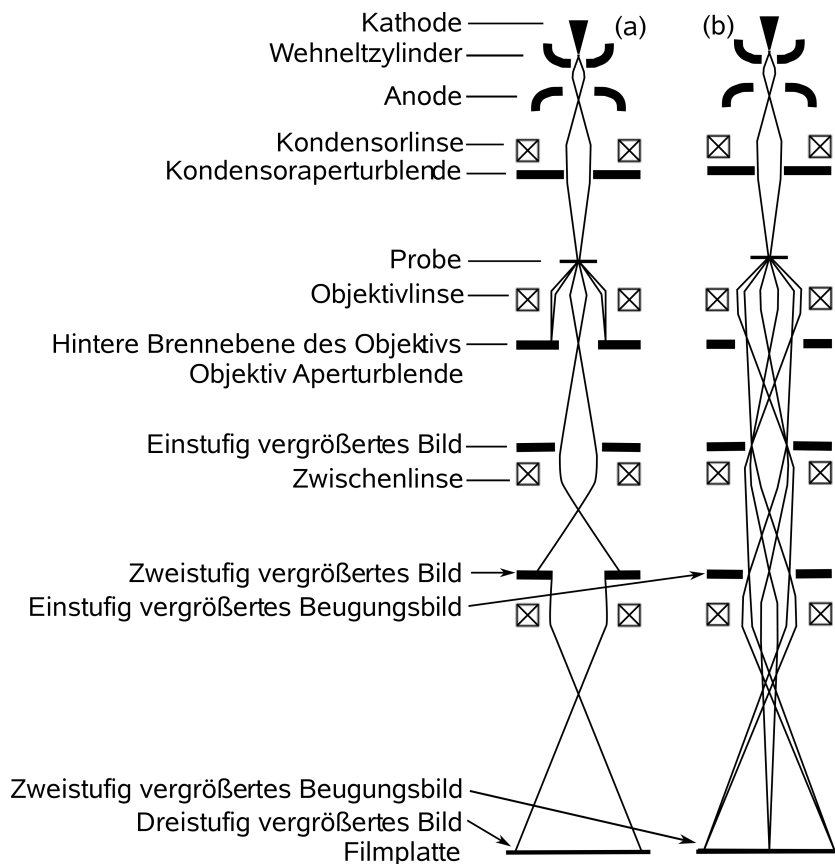


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Transmissionselektronenmikroskops. (a) Im Bildmodus wird ein vergrößertes Abbild der Probe auf der Filmplatte abgebildet. (b) Im Beugungsmodus wird die hintere Brennebene der Objektivlinse vergrößert auf die Filmplatte abgebildet. Man sieht ein Beugungsbild.

2.6b). Bei dem Auftreffen der Elektronen auf das extrem dünne Präparat kann es zu verschiedenen Wechselwirkungen kommen. In dieser Arbeit werden zumeist nur Elektronen betrachtet die elastisch an den Atomkernen gestreut werden.

Kristalline Proben erlauben nur Streuwellen in ganz bestimmte Richtungen, die durch die Bragg'sche Gleichung

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda$$

gegeben sind (siehe Abbildung 2.7). Man spricht in diesem Zusammenhang von der Beugung des Elektronenstrahls an den Netzebenen eines Kristalls. Der Netzebe-

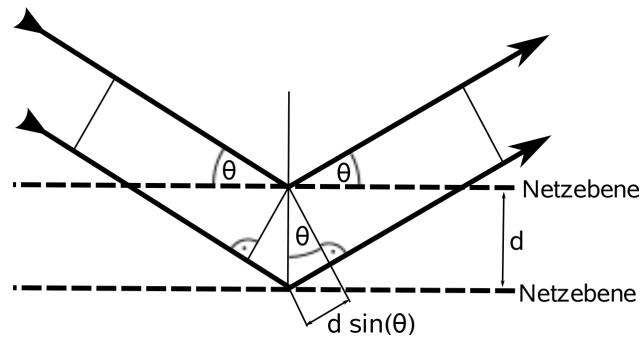


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Beugung an Netzebenen.

nenabstand ergibt sich für ein kubisches Gitter mit Gitterkonstante a zu

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}},$$

wobei h, k, l die Millerschen Indices sind.

Für kleine Beugungswinkel 2θ kann man den Sinus des Winkels sowie den Tangens des Winkels durch den Winkel selbst annähern und erhält damit

$$n \cdot \lambda = d_{hkl} \cdot 2\theta = 2 \frac{g}{2L} \quad \text{dh.} \quad \lambda L = g \cdot d_{hkl}.$$

L stellt dabei die Kameralänge dar und g den Abstand des Beugungspunkts zum Mittelpunkt (siehe Abbildung 2.8).

2.4.3 Kontrastierung

Wieder werden nur kristalline Objekte und der Beugungscontrast betrachtet. Wie bereits angesprochen, kann man mit der Kontrastblende verschiedene abgebeugte Strahlen für eine Abbildung auswählen. Bei der Hellfeldabbildung wählt man den durchgehenden Zentralstrahl aus, bei der Dunkelfeldabbildung einen abgebeugten Strahl (siehe Abbildung 2.9). Zur Verbesserung der Abbildungsqualität wird beim Dunkelfeld jedoch nicht die Blende verschoben um den abgebeugten Strahl auszuwählen, sondern der einfallende Elektronenstrahl gekippt (Abb. 2.9c), da bei achsenfernen Strahlen die Linsenfehler sehr groß werden.

Die Intensität des durchgehenden und der abgebeugten Strahlen hängt von der lokalen Dicke des Kristalls und der Orientierung des Kristallgitters relativ zur Ein-

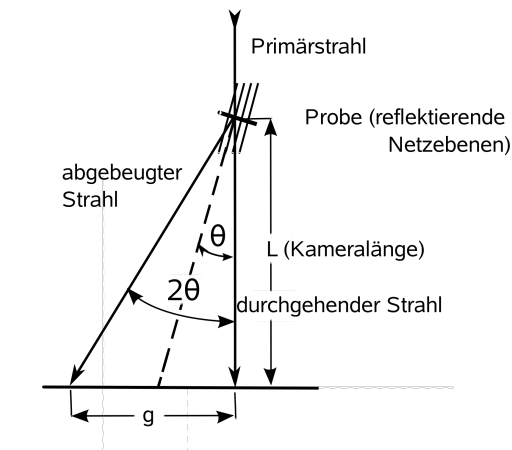


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Entstehung des Beugungsbilds im TEM.

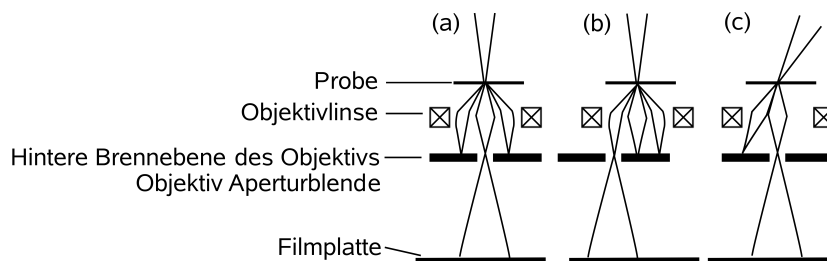


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Methoden der Kontrastierung im TEM. (a) Beim Hellfeldbild wird der durchgehende Strahl ausgewählt. (b) Beim Dunkelfeldbild wird ein abgebeugter Strahl ausgewählt. (c) Zur Verbesserung der Bildqualität wird beim Dunkelfeld nicht die Blende verschoben sondern der einfallende Strahl gekippt.

fallsrichtung ab. Auch Kristallfehler führen zu lokalen Verzerrungen des Kristallgitters und damit zu einer lokalen Änderung der Orientierung des Kristallgitters, die zu Helligkeitsunterschieden führt, die man Bildkontrast nennt.

2.4.4 Durchführung der TEM-Untersuchungen

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem TEM des Typs Philips CM 200T durchgeführt. Es wurde stets mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV gearbeitet. Hellfeld- und Dunkelfeldbilder wurden unter Verwendung der Objektiv-Aperturblende 2 (Durchmesser 20 μm) aufgenommen. Die Bilder wur-

den auf analoge Filme belichtet und mit einem Scanner digitalisiert. Für die Wahl der Belichtungszeit wurde bei Hellfeldbildern die automatische Belichtungsmessung verwendet. Dunkelfeldbilder wurden typischerweise um 10 s belichtet. Abbildung 2.10a zeigt ein typisches Dunkelfeldbild und 2.10b ein typisches Hellfeldbild von nanokristallinem FeAl. Vor allem beim Hellfeldbild kann man erkennen, dass der Kontrast der Körner aufgrund ihrer Überlappung und der inhomogenen Defektdichte sehr komplex ist [Rentenberger04]. Eine genaue Analyse ist daher äußerst schwierig. Aus den Dunkelfeldbildern ist es möglich, die ungefähre Größe der kohärenten Streuvolumina abzuschätzen.

Des Weiteren wurden Beugungsbilder mittels Feinbereichsbeugung aufgenommen. Für den selektierten Bereich wurde die Kontrastaperturblende SA-2 verwendet, die im Bild einen Bereich mit Durchmesser von $1,2\ \mu\text{m}$ auswählt. Es wurde stets eine Kameralänge von $0,96\ \text{mm}$ verwendet. Bei nanokristallinem FeAl hat sich als optimale Belichtungszeit für Beugungsbilder $0,22\ \text{s}$ herausgestellt. Abbildung 2.11a zeigt ein typisches Beugungsbild von nanokristallinem FeAl, das bis $220\ ^\circ\text{C}$ ausgeheilt wurde, um die Überstruktur sehen zu können. Da im nanokristallinen Material alle möglichen Kristallorientierungen auftreten, sieht man beim Beugungsbild durchgehende Ringe. Zur Indizierung des Beugungsbilds werden die in Abschnitt

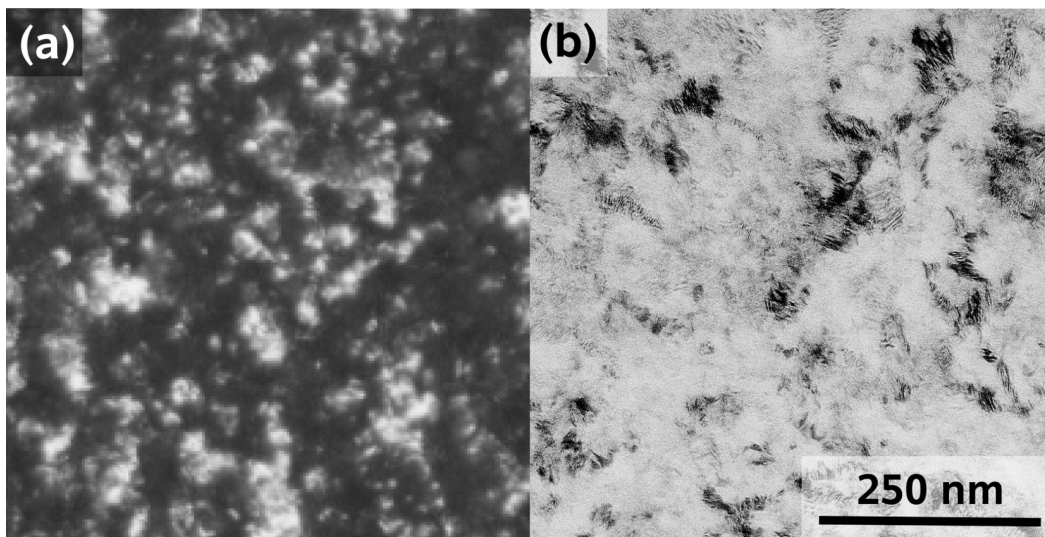


Abbildung 2.10: Typisches Dunkelfeld- (a) und Hellfeldbild (b) von nanokristallinem FeAl die mit gleicher Vergrößerung aufgenommen wurden.

2.4.2 hergeleiteten Formeln verwendet.

$$\lambda L = g_{hkl} d_{hkl}$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Die Gitterkonstante von FeAl beträgt 0,2897 nm und die Wellenlänge der Elektronen beträgt bei 200 kV $\lambda=2,5079$ pm. Die Ebenenabstände d_{hkl} , die reziproken Ebenenabstände d_{hkl}^{-1} und die Radii der Ringe g_{hkl} sind in Tabelle 2.11b dargestellt. Zur klareren Darstellung wurde von den Beugungsbildern auch noch ein Ringintegral gemacht

$$I(g) = \int_0^{2\pi} I(g, \phi) d\phi,$$

wobei $I(r, \phi)$ die aus dem Beugungsbild ausgelesene Intensität darstellt. Aus dem Ringintegral (siehe Insert Abbildung 2.11a) ist es leichter als direkt im Beugungsbild die Intensität der Überstruktureflecke (und damit den Ordnungsgrad) bzw. die Breite der Reflexe (und damit die Größe der kohärenten Streuvolumen) abzuschätzen.

Die Ringintegrale wurden mit der frei erhältlichen Software PASAD-Tools berechnet. Da Abweichungen vom korrekten Integrationszentrum im Beugungsbild zu künstlicher Verbreiterung der Reflexe oder sogar zu Doppelreflexen führen, wird das Zentrum vom Programm automatisch pixelgenau bestimmt. Der Hintergrund, der durch inelastisch und thermisch gestreute Elektronen zustande kommt, wird automatisch mittels eines kubischen Splines angenähert und abgezogen. Im hintergrundkorrigierten Profil werden durch einen Fit von überlagerten Voigt-Funktionen Position, Fläche und Breite der einzelnen Reflexen bestimmt. Für weitere Informationen zu der Software ist auf die Homepage <https://www.univie.ac.at/pasad> verwiesen.

2.5 Dynamische Differenzkalorimetrie

2.5.1 Funktionsweise der DSC

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) [Hoehne96] ist ein Verfahren zur Bestimmung der von einer Probe abgegebenen (exothermen) oder aufgenommenen (endothermen) Wärmemenge bei einem vorgegebenen Temperaturprogramm $T(t)$. Dabei unterscheidet man zwischen isothermen Messungen (Messungen bei konstan-

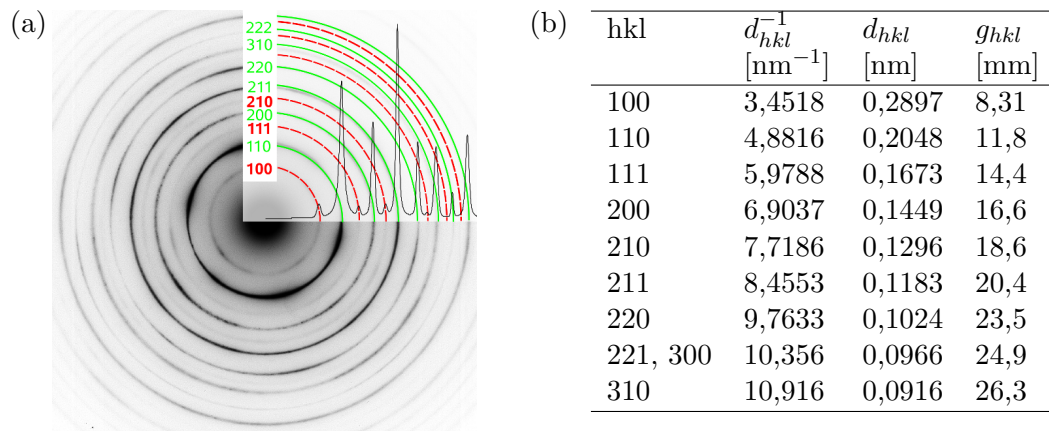


Abbildung 2.11: (a) Beugungsbild von nanokristallinem FeAl, das bis 220 °C ausgeheilt wurde. Im Insert ist das hintergrundkorrigierte Ringintegral dargestellt. Die Ringe sind indiziert, wobei Matrixreflexe mit durchgehenden und Überstrukturreflexe mit strichlierten Ringen überlagert sind. (b) Tabelle der Ebenenabstände d_{hkl} und Ringradien g_{hkl} bei einer Kameralänge von $L = 960$ mm, die zur Indizierung des Beugungsbild verwendet wurden.

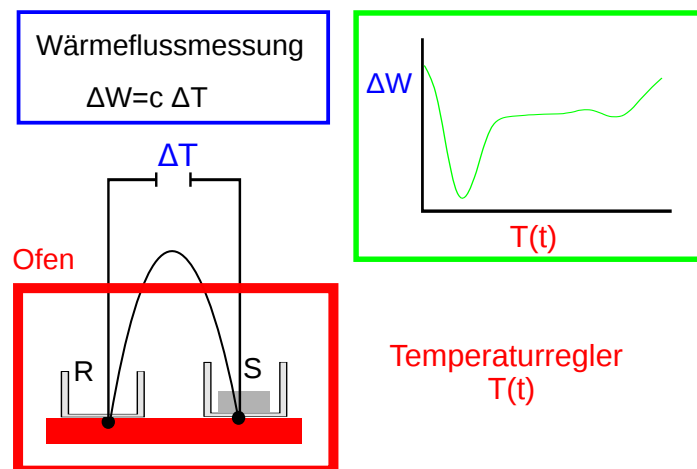


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Funktionsweise einer Wärmestrom DSC. Ein Ofen wird mit dem vorgegebenen Temperaturprogramm $T(t)$ geheizt. Es wird die Temperaturdifferenz ΔT zwischen einer Referenzprobe und einer Probe gemessen. Da das Gerät eine definierte Wärmeleitstrecke zwischen Probe und Referenzprobe besitzt, ist die Temperaturdifferenz proportional zum Wärmestrom ΔW .

ter Temperatur) und isochronen Messungen (Messungen bei konstanter Aufheizrate bzw. Abkühlrate). Man misst immer Wärmestromdifferenzen zwischen einer Probe und einer Vergleichsprobe, im Normalfall zwischen einem Tiegel mit der Probe und einem leeren Tiegel. Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau der Dynamischen Wärmestrom Differenzkalorimetrie (Wärmestrom DSC). Ein Ofen wird mit dem vorgegebenen Temperaturprogramm geheizt. Zwei Probenbehälter sind symmetrisch zum Mittelpunkt positioniert, ein leerer Tiegel als Referenzprobe und ein Tiegel mit der Probe. Dabei werden die Tiegel auf gut wärmeleitende Scheiben aufgesetzt, in der auch die Thermoelemente integriert sind. Gemessen wird die Temperaturdifferenz ΔT . Da das Gerät eine definierte Wärmeleitstrecke zwischen Probe und Referenzprobe besitzt, ist die Temperaturdifferenz proportional zum Wärmestrom. Kalibriert man das Gerät, kann man daher die Wärmemengen bestimmen. Neben der Wärmestrom-DSC gibt es auch noch die leistungskompensierte DSC, bei der beide Tiegel beheizbar sind und beide auf gleicher Temperatur gehalten werden, wobei direkt die Differenz der benötigten Wärmemengen gemessen wird.

2.5.2 Durchführung der DSC-Messungen

Für die DSC-Messungen wurde ein Gerät des Typs Netzsch DSC 204 Phoenix verwendet. Als Kontroller für das DSC diente ein Netzsch TASC 414/4 und für die Kühlung mit flüssigem bzw. gasförmigem Stickstoff ein Netzsch CC200 L. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte mit einem Netzsch Kalibrierungssatz mit den Elementen Zn, Bi, Sn, In und Hg. Die DSC Proben wurden zwei mal von Raumtemperatur auf 500 °C mit einer Geschwindigkeit von 20 K/min aufgeheizt und danach mit 10 K/min abgekühlt. Die langsamere Kühlrate wurde nur gewählt, da es bei schnelleren Kühlraten beim Gerät zu Problemen gekommen war. Das Temperaturprogramm ist in Abbildung 2.13b dargestellt und der von der DSC gemessene Wärmefluss bei nanokristallinem FeAl in Abbildung 2.13a. Am Anfang des Aufheizens und des Abkühlens kommt es immer zu einer Einschwingphase, die daher für das Ergebnis weggeschnitten wurde. Die zweite Aufheizkurve wurde als Basislinie verwendet (da beim zweiten Aufheizvorgang bereits alle irreversiblen Umwandlungen geschehen waren) und von der ersten Aufheizkurve abgezogen. Das Abziehen der Basislinie ist auch deshalb wichtig da, wie auch in Abbildung 2.13a zu sehen ist, der Nullpunkt bei der Aufheizkurve und der Abkühlkurve nie bei 0 liegt. Außerdem kann man auch erkennen, dass die Basislinie nicht ganz konstant

ist. Abbildung 2.14 zeigt die basislinienkorrigierte DSC-Kurven von nanokristallinem FeAl (gegen die Temperatur aufgetragen). Es wurden mehrere Messungen an nanokristallinen Proben durchgeführt, wobei sich die Reproduzierbarkeit der DSC-Messung zeigt. Um ein gutes Signal/Rauschverhältnis zu erzielen wurden Proben mit einer Mindestmasse von 10 mg verwendet.

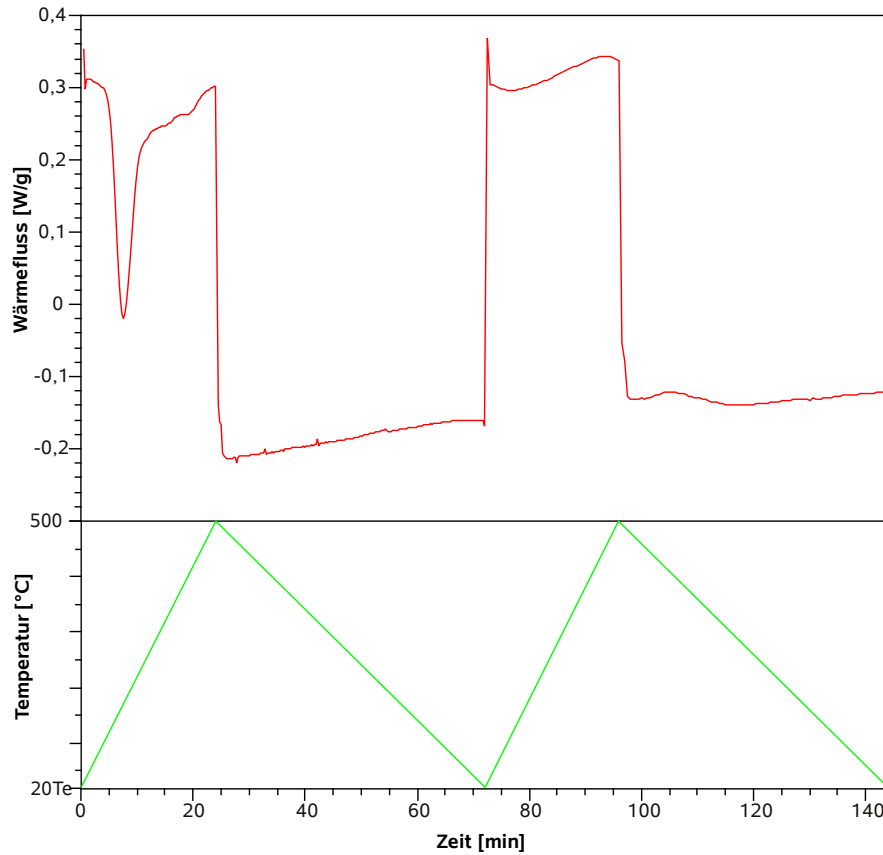


Abbildung 2.13: Volle DSC Messung von nanokristallinem FeAl. Beim ersten Aufheizvorgang von 20 °C auf 500 °C mit einer Heizrate von 20 K/min zeigen sich die exothermen Peaks. Danach wird mit einer Kühlrate von 10 K/min auf 20 °C abgekühlt. Das DSC-Signal zeigt keine Peaks. Danach wird wieder auf 500 °C mit einer Heizrate von 20 K/min aufgeheizt. Da alle Umwandlungen abgeschlossen sind, kann diese Wärmeflusskurve als Basislinie verwendet werden. Es treten keine Peaks auf, aber die Basislinie ist nicht ganz konstant. Danach wird wieder mit einer Kühlrate von 10 K/min auf 20 °C abgekühlt. Es zeigt sich erneut kein signifikanter Peak.

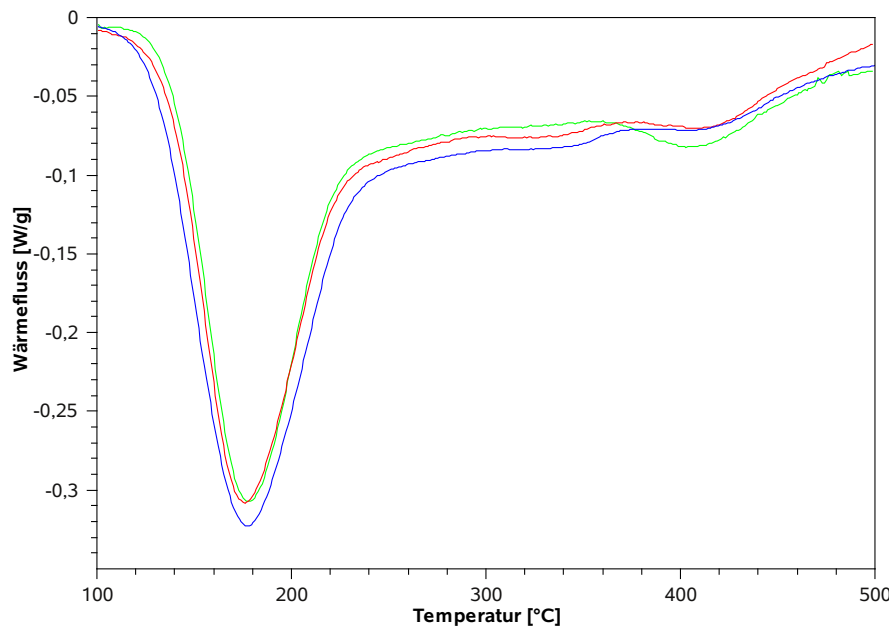


Abbildung 2.14: Verschiedene basislinienkorrigierte DSC-Kurven von nanokristallinem FeAl (gegen die Temperatur aufgetragen). Es zeigt sich, dass die DSC-Kurven von nanokristallinem FeAl sehr gut reproduzierbar sind.

3 Experimentelle Ergebnisse

*“A theory is something nobody believes, except the person who made it.
An experiment is something everybody believes, except the person who
made it.”*

- A. Einstein

3.1 Transmissionselektronenmikroskopie

In der DSC-Kurve einer durch HPT erzeugten nanokristallinen FeAl-Probe (Abbildung 3.1) sind 3 exotherme Peaks erkennbar. Um festzustellen welche Vorgänge bei den einzelnen Peaks passieren, wurden TEM-Untersuchungen von einer HPT-verformten Probe und von HPT-verformten Proben, die bis 170 °C, 220 °C, 370 °C und 500 °C ausgeheilt wurden, gemacht. Die thermische Behandlung erfolgte in der DSC mit derselben Heizrate wie bei jener Probe deren Kurve in Abbildung 3.1 gezeigt wird. Die Stellen, an denen TEM gemacht wurden, sind in der DSC-Kurve mit Pfeil gekennzeichnet.

Zuerst wurde eine Fe-45at.%Al-Probe 2,2 Umdrehungen verformt. Der im TEM betrachtete Bereich besitzt einen Schergrad von $\gamma = 63 \pm 7$. Daher ist die Probe homogen nanokristallin. Abbildung 3.2a zeigt ein Hellfeldbild der Probe. Die Körner sind nicht klar definiert, da die hohe Dichte von Defekten zu lokalen Orientierungsänderungen führt, die den Kontrast der Körner stark beeinflussen. Es ist anzunehmen, dass sehr viel Volumen in den Korngrenzen liegt. Von der Form scheinen die Körner sehr isotrop. Im Beugungsbild (Abbildung 3.2b) ist keine starke Textur zu erkennen; man sieht schöne durchgehende Ringe, da die Körner sehr klein sind und daher im Bereich, von dem das Beugungsbild gemacht wurde (Durchmesser 1,2 μm), Körner mit allen Orientierungen vorkommen. Die Ringe sind sehr breit, da die kohärenten Streuvolumina sehr klein sind. Aus der Scherrer-Formel ergibt sich, dass der Median des Durchmessers der kohärenten Streuvolumina (D_{med}) indirekt

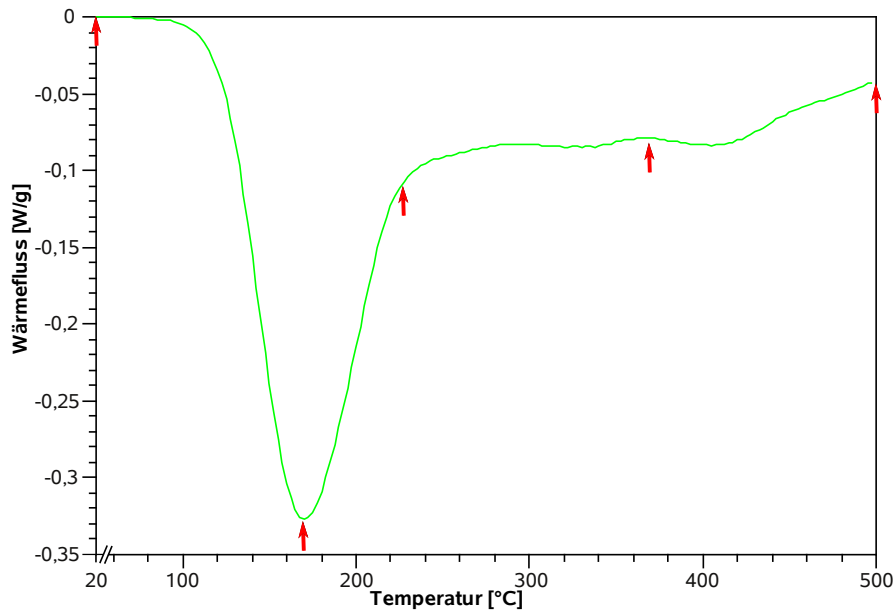


Abbildung 3.1: Basislinienkorrigierte DSC-Kurve einer nanokristallinen FeAl-Probe nach HPT-Verformung bei einer Heizrate von $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Es zeigen sich 3 exotherme Peaks. Um die Prozesse zu analysieren, die zu den exothermen Peaks führen, wurde TEM von Proben gemacht, die bis zu verschiedenen Temperaturen ausgeheilt wurden (im Bild mit Pfeilen eingezeichnet).

proportional zur Halbwertsbreite eines Rings (Δg) ist

$$D_{med} = 0.443 \cdot (\Delta g)^{-1}.$$

Des weiteren sieht man aus dem Beugungsbild, dass die Probe vollständig ungeordnet ist, d.h. die langreichweitige chemische Ordnung wurde durch die Verformung zerstört. Denn Überstruktureflecke (in Abbildung 3.2b fett eingezeichnet), wie z.B. der 100-Reflex, treten nicht auf.

Als nächstes wurde eine FeAl-Probe mit dem TEM untersucht, die ebenfalls bis zum Schergrad $\gamma = 63 \pm 7$ verformt wurde und danach in der DSC bis 170°C ausgeheizt wurde. Dafür wurde die Probe mit einer Heizrate von $20\text{ K}/\text{min}$ bis 170°C ausgeheizt und dann mit einer Kühlrate von $20\text{ K}/\text{min}$ wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Betrachtet man das Hellfeldbild (Abbildung 3.3a im Vergleich zu Abbildung 3.2a), so zeigt sich, dass durch das Aufheizen keine deutliche Veränderung der Körner festzustellen ist. Im Beugungsbild (Abbildung 3.3b) ist hingegen zu

erkennen, dass sich Ordnung eingestellt hat. Am deutlichsten erkennt man die Änderung am Ringintegral im Insert. Beim 100-Überstruktureflex ist bereits deutlich ein Peak erkennbar.

Weiters wurde eine FeAl-Probe mit dem TEM untersucht, die ebenfalls bis zu einem Schergrad von $\gamma = 63 \pm 7$ verformt wurde und danach in der DSC bis 220 °C ausgeheilt wurde. Dafür wurde die Probe mit einer Heizrate von 20 K/min bis 220 °C aufgeheizt und dann mit einer Kühlrate von 20 K/min wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Betrachtet man das Hellfeldbild (Abbildung 3.4a) so zeigt sich, dass durch das Aufheizen noch immer keine deutliche Veränderung der Körner festzustellen ist. Man erkennt aber am Beugungsbild (Abbildung 3.4b), dass der Ordnungsgrad weiter angewachsen ist. Am deutlichsten erkennt man das am Ringintegral im Insert. Die Fläche unter dem 100-Überstruktureflex ist bereits deutlich größer als bei der bis 170 °C ausgeheilten Probe.

Im kinetischen Fall ist der Ordnungsgrad proportional zur Wurzel des Verhältnisses der Intensitäten von Überstruktur zu Matrixreflex

$$S \propto \frac{I_{100}}{I_{200}}.$$

Das gilt zwar im Fall der dynamischen Elektronenbeugung nicht genau, aber man kann die Fläche des Überstruktureflexes als Indikator für den Ordnungsgrad heranziehen. Das gilt vor allem für nanokristalline Proben, wo man durch die Kleinheit der Körner und Mittelung über die verschiedenen Orientierungen (die durch die große Variation der Kristallorientierungen gegeben ist), nah am kinematischen Fall ist. Wie man aus den TEM Aufnahmen erkennen kann, kommt es zwischen Raumtemperatur und 220 °C nur zu Ordnungseinstellung. Der erste Peak in der DSC-Kurve kann daher als Ordnungseinstellungspike interpretiert werden.

Als nächstes wurde eine FeAl-Probe mit dem TEM untersucht, die bis zu einem Schergrad $\gamma = 67 \pm 7$ verformt wurde und danach in der DSC bis 370 °C ausgeheilt wurde. Dafür wurde die Probe mit einer Heizrate von 20 K/min bis 370 °C aufgeheizt und dann mit einer Kühlrate von 20 K/min wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Betrachtet man das Hellfeldbild (Abbildung 3.5a) so zeigt sich, dass durch das Ausheilen bis 370 °C nun bereits die meisten Versetzungen ausgeheilt wurden. Im Beugungsbild (Abbildung 3.5b) ist zu erkennen, dass die Peaks deutlich schärfer sind als bei der bis 220 °C ausgeheilten Probe, d.h. dass die kohärenten Streuvolumina deutlich angewachsen sind. Auch der Ordnungsgrad ist weiter ange-

wachsen, wie man am Ringintegral im Insert erkennen kann. Das deutet darauf hin, dass der Ordnungseinstellungspeak nicht symmetrisch ist sondern zu den höheren Temperaturen hin ausgedehnt ist. Weiters kann man folgern, dass der zweite Peak in der DSC-Kurve der Ausheilung der Versetzungen zuzuschreiben ist.

Zuletzt wurde noch eine FeAl-Probe mit dem TEM untersucht, die bis zum Schergrad $\gamma = 63 \pm 7$ verformt wurde und danach in der DSC zwei mal bis 500 °C ausgeheilt wurde. Dafür wurde die Probe mit einer Heizrate von 20 K/min bis 500 °C aufgeheizt und dann mit einer Kühlrate von 10 K/min wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und danach nochmal bis 500 °C aufgeheizt und wieder abgekühlt. Die zweite Aufheizkurve wurde als Basislinie für die DSC Kurve verwendet. Betrachtet man das Hellfeldbild (Abbildung 3.6a), so zeigt sich, dass durch das Ausheilen bis 500 °C nun bereits die Körner deutlich angewachsen sind (die Punkte auf der Probe stellen nur eine Verschmutzung an der Oberfläche dar). Die Körner sind nun komplett frei von Versetzungen, es ist daher anzunehmen, dass der Peak in der DSC-Kurve, der vom Ausheilen der Versetzungen kommt, sehr breit ist. Im Beugungsbild (Abbildung 3.6b) zeigen sich nun keine kontinuierlichen Ringe mehr, da innerhalb des Bereichs, von dem das Beugungsbild gemacht wurde, nicht mehr genug Körner vorhanden sind. Man kann aus dieser Probe folgern, dass der dritte Peak in der DSC-Kurve vom Kornwachstum kommt. Die DSC-Kurve erreicht bei 500 °C noch nicht das Ursprungsniveau, da noch immer Kornwachstum stattfindet.

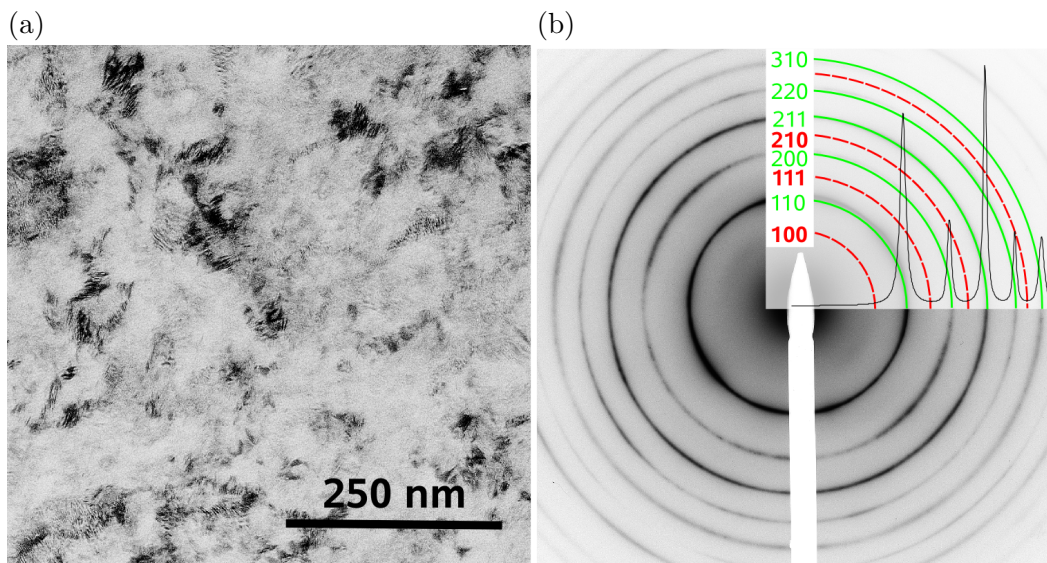


Abbildung 3.2: (a) Hellfeldbild einer nanokristallinen FeAl-Probe nach HPT-Verformung. Die Körner sind nicht klar definiert und scheinen fragmentiert. Die Überlappung von Körnern führt zu einem komplexen Kontrast. (b) Dazugehöriges Beugungsbild. Die Peaks im Ringintegral (siehe Insert) sind aufgrund der kleinen Ausdehnung der kohärenten Streuvolumina sehr breit. Die Probe ist vollständig entordnet, Überstruktureflexen (strichliert eingezeichnet) wie z.B. der 100-Reflex sind nicht erkennbar. Das wird vor allem im Ringintegral im Insert erkennbar.

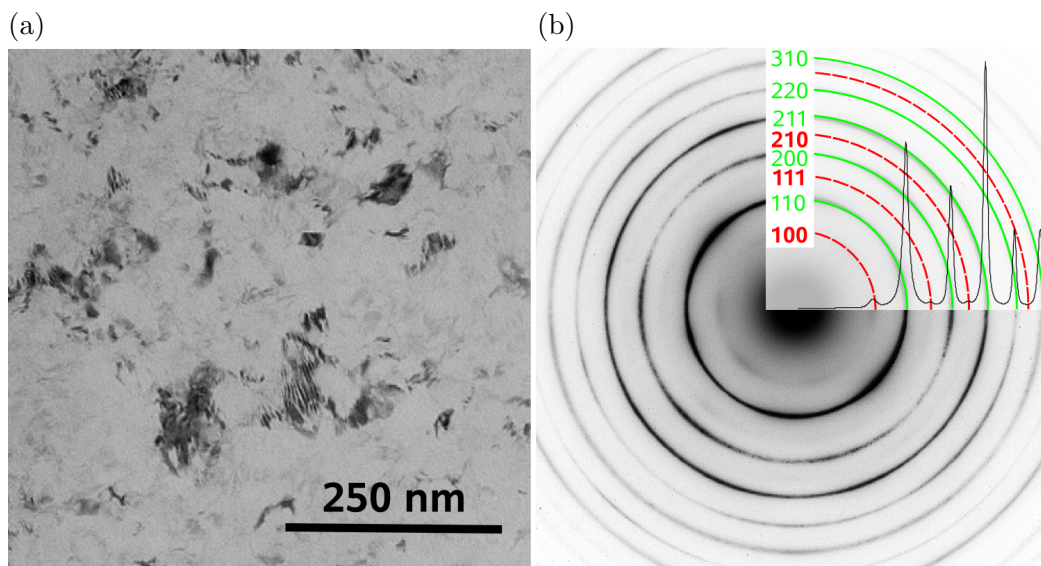


Abbildung 3.3: (a) Hellfeldbild einer nanokristallinen FeAl-Probe nach HPT-Verformung und anschließender thermischer Behandlung bis 170 °C. Die Körner sind nicht klar definiert und scheinen fragmentiert. Die Überlappung von Körnern in Strahlrichtung führt zu einem komplexen Kontrast. (b) Dazugehöriges Beugungsbild. Die Peaks im Ringintegral (siehe Insert) sind aufgrund der kleinen Ausdehnung der kohärenten Streuvolumina sehr breit. Die Probe ist teilweise geordnet, wie man an den Überstruktureflexe (strichliert eingezeichnet) erkennen kann.

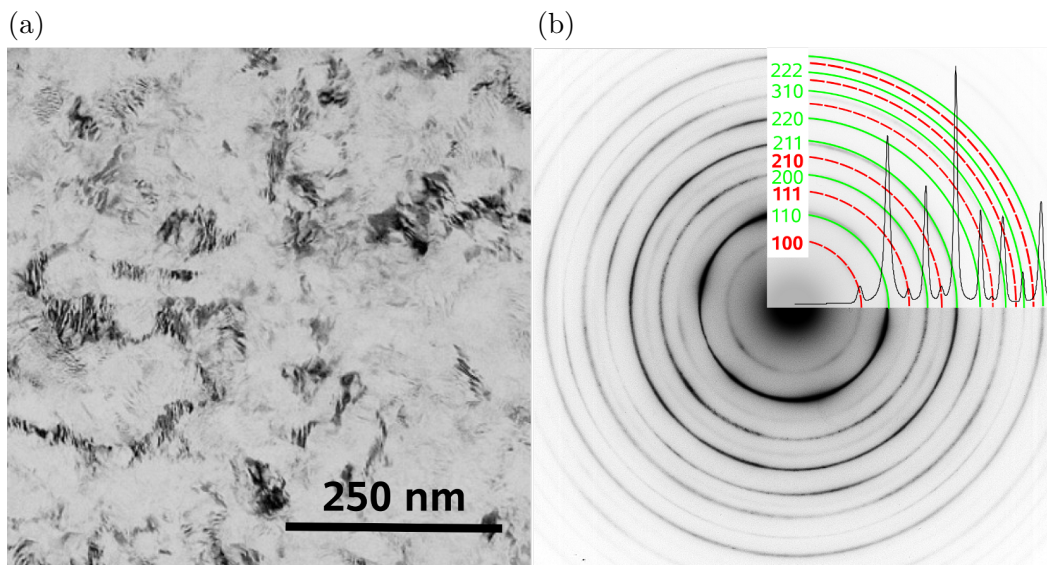


Abbildung 3.4: (a) Hellfeldbild einer nanokristallinen FeAl-Probe nach HPT-Verformung, die bis 220 °C ausgeheilt wurde. Die Körner sind nicht klar definiert und scheinen fragmentiert. Die Überlappung von Körnern in Strahlrichtung führt zu einem komplexen Kontrast. (b) Dazugehöriges Beugungsbild. Die Peaks im Ringintegral (siehe Insert) sind aufgrund der kleinen Ausdehnung der kohärenten Streuvolumina sehr breit. Die Probe ist bereits stärker geordnet als die Probe, die bis 170 °C ausgeheilt wurde (siehe Abbildung 3.3), wie man an den Überstrukturreflexe (strichliert eingezeichnet) erkennen kann.

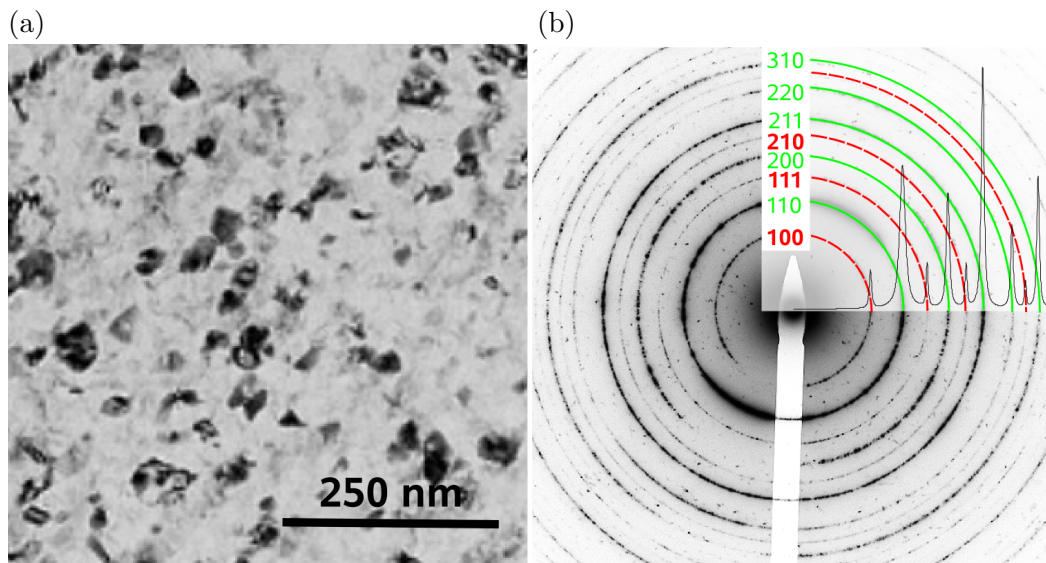


Abbildung 3.5: (a) Hellfeldbild einer nanokristallinen FeAl-Probe nach HPT-Verformung, die bis 370 °C ausgeheilt wurde. Die Korngrenzen sind klar definiert und die Versetzungen innerhalb der Körner sind bereits zum großen Teil ausgeheilt. Von der Form sind die Körner sehr isotrop. (b) Dazugehöriges Beugungsbild. Die Peaks im Ringintegral (siehe Insert) sind deutlich schärfer als bei der Probe die bis 220 °C ausgeheilt wurde (siehe Abbildung 3.4). Die Probe ist sehr gut geordnet, wie man an den Überstrukturefflexen (strichliert eingezeichnet) erkennen kann.

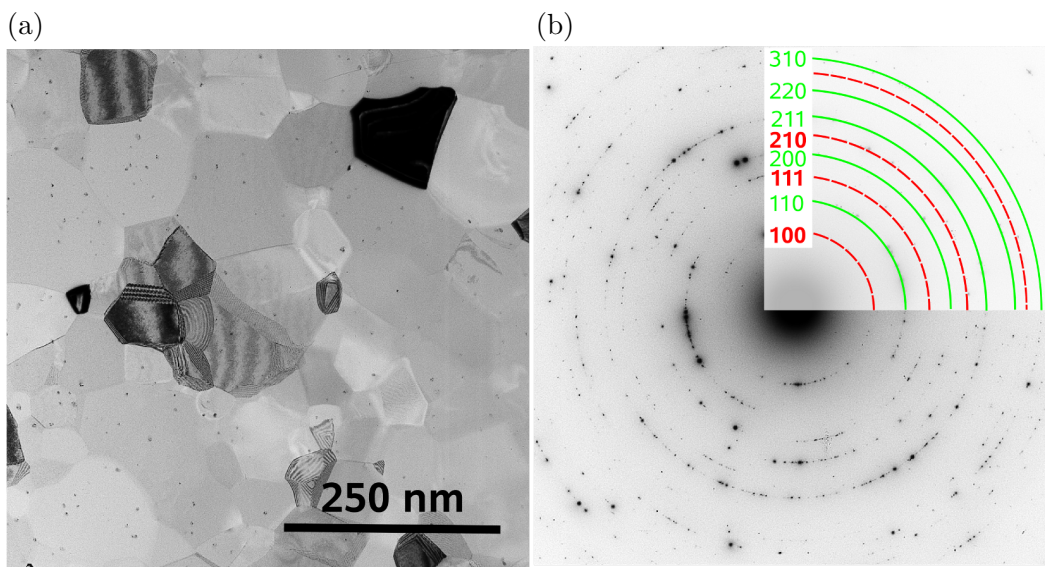


Abbildung 3.6: (a) Hellfeldbild einer nanokristallinen FeAl-Probe nach HPT-Verformung, die zwei mal bis 500 °C ausgeheilt wurde. Die Korngrenzen sind sehr scharf. Die Körner sind versetzungsfrei und sehr isotrop. Die Korngröße ist bereits deutlich angewachsen. (b) Das dazugehörige Beugungsbild zeigt keine kontinuierlichen Ringe mehr.

Wie durch die TEM-Untersuchungen festgestellt wurde, kommt es bis 370 °C noch zu keinem Kornwachstum und es liegen kleine geordnete relativ gereinigte Körner vor. Um die Korngrößenverteilung in HPT-verformtem nanokristallinem FeAl zu untersuchen, wurde ein Dunkelfeldbild genommen und mit dem frei erhältlichen Bildverarbeitungsprogramm ImageJ segmentiert und ausgemessen. Abbildung 3.7 zeigt ein Histogramm der Korngrößenverteilung. Die Korngröße ist log-normal verteilt und der mittlere Durchmesser der der Körner beträgt 34 nm.

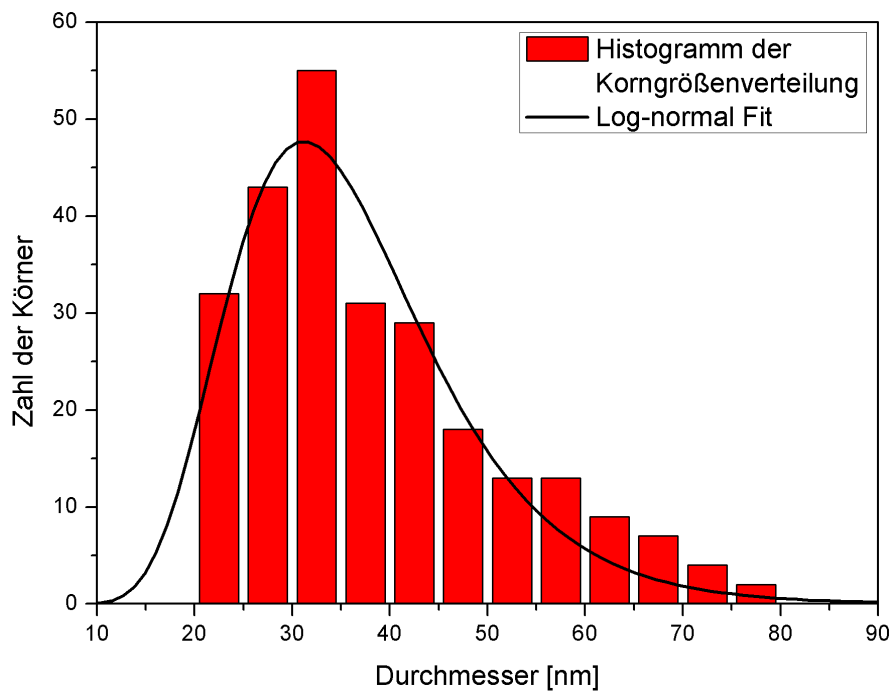


Abbildung 3.7: Histogramm der Korngrößenverteilung in einer nanokristallinen FeAl-Probe nach HPT-Verformung, die bis 370 °C ausgeheilt wurde. Es zeigt sich, dass die Korngrößenverteilung einer log-normal-Verteilung folgt.

3.2 DSC

Im Kapitel 3.1 wurden TEM-Aufnahmen von nanokristallinen FeAl-Proben nach HPT-Verformung, die bis 170 °C, 220 °C, 370 °C und zweimal bis 500 °C ausgeheilt wurden, aufgenommen, um die Peaks der DSC-Kurve interpretieren zu können. Es hat sich gezeigt, dass der erste exotherme Peak von der Ordnungseinstellung verursacht wird. Die abgeschätzte Form des Ordnungseinstellungspeaks ist in der DSC-Kurve (siehe Abbildung 3.8) in rot eingezeichnet. Der zweite exotherme Peak wird vom Ausheilen der Versetzungen verursacht. Er scheint sehr breit, eine Abschätzung ist in Abbildung 3.8 in grün strichliert eingezeichnet. Der dritte exotherme Peak kommt vom Korngrößenwachstum. Eine Abschätzung des Peaks ist in blau punktiert eingezeichnet.

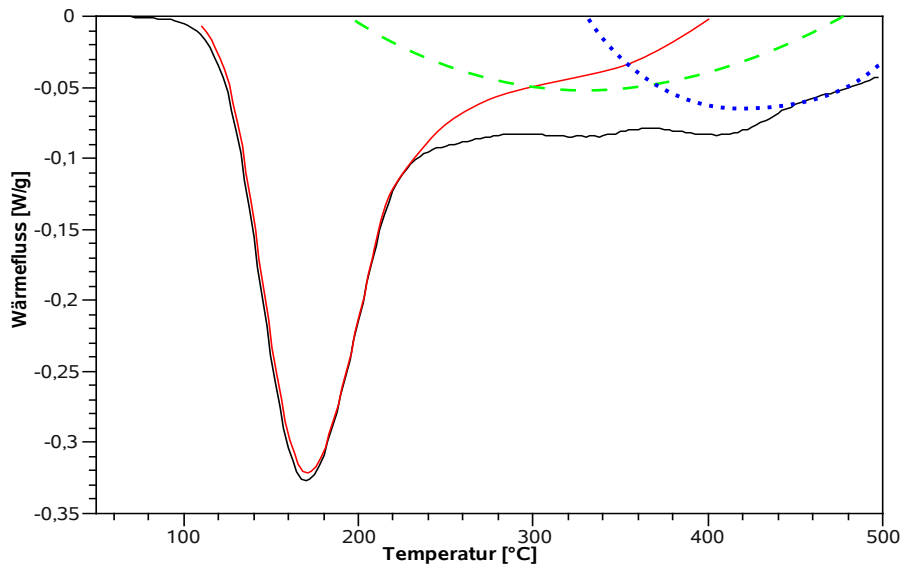


Abbildung 3.8: Basislinienkorrigierte DSC-Kurve einer nanokristallinen FeAl-Probe nach HPT-Verformung. Es zeigen sich drei exotherme Peaks. Der erste exotherme Peak wird von der Ordnungseinstellung verursacht (die abgeschätzte Peakform ist in rot eingezeichnet). Der zweite exotherme Peak wird vom Ausheilen der Versetzungen verursacht (die abgeschätzte Peakform ist in grün strichliert eingezeichnet). Der dritte exotherme Peak kommt vom Korngrößenwachstum (die abgeschätzte Peakform ist in blau punktiert eingezeichnet).

4 Modellierung der Ordnungseinstellung

“Give me four parameters and I can fit an elephant, give me five and I can make him wiggle his trunk.”

- J. v. Neumann

4.1 Kinetik der Leerstellenwanderung

In einem Festkörper tritt immer Diffusion auf, d.h. dass Atome oder Leerstellen im Kristall Platz wechseln [Foell08]. Der elementarste Vorgang ist der Platzwechsel zwischen einem Atom und einer Leerstelle, also der Sprung eines Atoms. Abbildung 4.1 zeigt den Verlauf der Enthalpie für ein Atom beim Sprung in die Leerstelle. Das Atom besitzt ein Energieminimum, wenn es sich auf einem Gitterplatz befindet. Beim Sprung muss es aber eine energetisch ungünstige Position passieren, d.h. eine Energiebarriere überspringen. Bei einem Festkörper, der sich nicht am absoluten Nullpunkt befindet, oszillieren alle Atome um die Gleichgewichtspostion. Die mittlere Schwingungsfrequenz der Atome (ν_0), auch Anlauffaktor genannt, ist näherungsweise gleich der Debye-Schwingungsfrequenz ($\approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$). Mit dieser Frequenz stößt das Atom an die Energiebarriere ΔE und es kann die Energiebarriere nur dann überwinden, wenn es eine Energie größer als ΔE besitzt. Der Boltzmannfaktor gibt die Wahrscheinlichkeit P an, dass ein Teilchen die Energie E besitzt

$$P(T, E) = \exp\left(-\frac{E}{k_B \cdot T}\right),$$

wobei k_B die Boltzmannkonstante darstellt. Insgesamt erhalten wir daher für die erfolgreichen Sprünge des Atoms die Sprungrate

$$\nu = \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}\right).$$

Anstatt viele Sprünge von verschiedenen Atomen zu betrachten, spricht man von der Wanderung der Leerstellen durch den Festkörper. Die zu überwindende Ener-

giebarriere wird daher Leerstellenwanderungsenthalpie (H_V^M) genannt

$$\nu = \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{H_V^M}{k_B \cdot T}\right).$$

Andere Diffusionsprozesse wie der direkte Platzwechsel zweier benachbarter Atome sind im Festkörper äußerst unwahrscheinlich.

4.2 Kinetik der Ordnungseinstellung

Betrachtet man die binäre Legierung FeAl, so kommt zusätzlich noch dazu, dass die Höhe der Sprungbarriere von der lokalen Umgebung der Leerstelle abhängt und diese hängt wiederum vom Ordnungsgrad S ab. Nach der mean-field-Theorie nach Girifalco [Girifalco64] ergibt sich für die mittlere Leerstellenwanderungsenthalpie

$$H_V^M = H_{V,S=0}^M + a \cdot S^2.$$

Bei FeAl bedeutet Unordnung, dass ein Fe-Atom auf einem Al-Gitterplatz sitzt oder umgekehrt. Da das falsch sitzende Atom nicht direkt mit einem Nachbarn Platz tauschen kann, wird eine Leerstelle benutzt, die mit diesem Atom Platz tauscht und es damit auf den richtigen Gitterplatz befördert (siehe Abbildung 4.2). Die Sprungrate ν wurde im Kapitel 4.1 bestimmt. Da für diesen Platzwechsel eine Leerstelle benötigt wird, muss die Sprungrate noch mit der Leerstellenkonzentration c_V multipliziert werden. Um Ordnung zu schaffen, muss eine Leerstelle aber erst ein Atom antreffen, das am falschen Gitterplatz sitzt. Der Anteil der falsch sitzenden Atome ist nach der in Kapitel 1.2.2 hergeleiteten Formel für den Ordnungsparameter $S = 2p_{\alpha,\alpha} - 1$ [Reimann02]

$$p_{\alpha,\beta} = 1 - p_{\alpha,\alpha} = \frac{1}{2}(1 - S).$$

Insgesamt erhält man daher (bei Vernachlässigung des Faktors $\frac{1}{2}$) für die Rate der Ordnungssprünge und daher für die Ordnungseinstellungsrate $\frac{dS}{dt}$

$$\frac{dS(t)}{dt} = (1 - S) \cdot c_V \cdot \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{H_{V,S=0}^M + a \cdot S(t)^2}{k_B \cdot T(t)}\right).$$

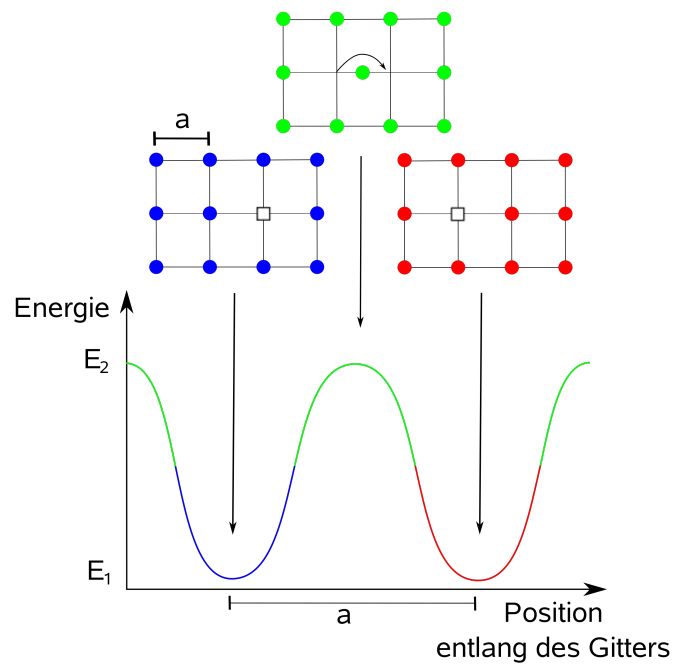


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Platzwechsels eines Atoms und einer Leerstelle (□). Das Atom befindet sich auf einer Gitterposition, in der es sich in einem energetischen Minimum befindet. Beim Sprung muss es aber eine energetisch ungünstige Position passieren, dh. eine Energiebarriere überspringen. Nach dem Sprung befindet sich das Atom wieder auf einer Gitterposition und daher wieder in einem energetischen Minimum und der Platzwechsel ist erfolgt.

Bei dieser Gleichung werden die Rücksprünge auf die falschen Gitterplätze nicht berücksichtigt. Diese sind unwahrscheinlicher, da sie energetisch ungünstiger sind, treten aber auf. Es werden nur Sprünge betrachtet, die zu einer Erhöhung der Ordnung und somit zum Freiwerden von Energie führen.

4.3 Das Ordnungseinstellungsmodell

4.3.1 Beschreibung des Modells

In Kapitel 4.2 wurde das von Reimann [Reimann02] verwendete Ordnungseinstellungsmodell hergeleitet. Die im Modell enthaltenen Parameter wurden bestimmt, indem durch Röntgen direkt Ordnungsgrade bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurden und an das Modell angepasst wurden. Diese Methode ist aber sehr

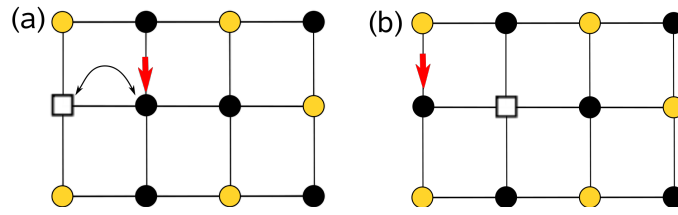


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Ordnungseinstellung über Leerstellenwanderung. (a) Ein Atom sitzt auf dem falschen Gitterplatz (mit Pfeil markiert). (b) Eine Leerstelle (\square) tauscht mit dem Atom Platz und das Atom sitzt jetzt am richtigen Gitterplatz.

aufwändig, da viele Röntgenmessungen benötigt werden. Außerdem ist die Auswertung des Ordnungsgrads bei Röntgen mit einer großen Unsicherheit behaftet. So konnte z.B. die Leerstellendichte nicht genau bestimmt werden, sondern musste postuliert werden. In dieser Arbeit soll eine DSC-Messung verwendet werden. Bei der DSC wird nicht der Ordnungsgrad gemessen, sondern der Wärmefluss, der bei der Ordnungseinstellung entsteht. Nimmt man an, dass bei jedem Sprung von einem falschen Platz zu einem richtigen Gitterplatz die selbe Energie frei wird, erhält man für den zeitabhängigen Wärmefluss (W)

$$W(t) = c \cdot \frac{dS(t)}{dt}.$$

Die DSC-Messungen wurden immer bei konstanter Heizrate ($T = h \cdot t$ also $\frac{dT(t)}{dt} = h$) durchgeführt, damit transformiert sich die Gleichung zu

$$W(T) = c \cdot h \cdot \frac{dS(T)}{dT}.$$

Das Ordnungseinstellungsmodell transformiert sich zu

$$h \cdot \frac{dS(T)}{dT} = (1 - S(T)) \cdot c_v \cdot \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{H_{V,S=0}^M + a \cdot S(T)^2}{k_B T}\right).$$

4.3.2 Rechtfertigung der Proportionalität

Es muss noch geklärt werden, ob es zulässig ist, die Ordnungseinstellung proportional zum Wärmestrom zu setzen. Geht man erneut vom einfachen Modell der Leerstellenprünge aus, so wird bei jedem Ordnungssprung eine gewisse Energie

frei, da es zB. für ein Fe-Atom energetisch günstiger ist, auf einer Fe-Gitterposition zu sitzen als auf einer Al-Gitterposition. In erster Näherung ist die Energie bei jedem Sprung gleich. Bei genauerer Betrachtung hängt die freiwerdende Energie aber auch vom Ordnungsgrad ab. Geht man von einem vollständig entordneten Material aus, so ist die neue Umgebung eines Atoms nach dem Sprung energetisch nicht deutlich günstiger als vor dem Sprung. Sitzt hingegen nur noch ein Atom in der Umgebung auf dem falschen Gitter, so erreicht es mit dem Sprung eine energetisch deutlich günstigere Lage.

Wie aber bereits in Arbeiten über andere intermetallische Verbindungen wie Ni_3Al oder Cu_3Au [Rentenberger05, Rentenberger08] festgestellt wurde und wie man auch für FeAl vermuten würde, liegt die verformungsinduzierte Unordnung nicht statistisch verteilt vor, sondern in Form von Antiphasengrenzflächen (vgl. Abbildung 1.4b). Wie in Abbildung 4.3 dargestellt, verschiebt eine Leerstelle beim Diffundieren durch den Festkörper die Antiphasengrenzflächen. Ordnung wird geschaffen, da die Antiphasengrenzflächen sich anihilieren oder in eine Korngrenze geschoben werden. In der direkten Umgebung einer Leerstelle sieht es aber immer gleich aus, egal welcher Ordnungsgrad vorliegt. Es ist daher durchaus berechtigt, die Ordnungseinstellung proportional zum Wärmestrom zu setzen

$$W(t) = c \cdot \frac{dS(t)}{dt}.$$

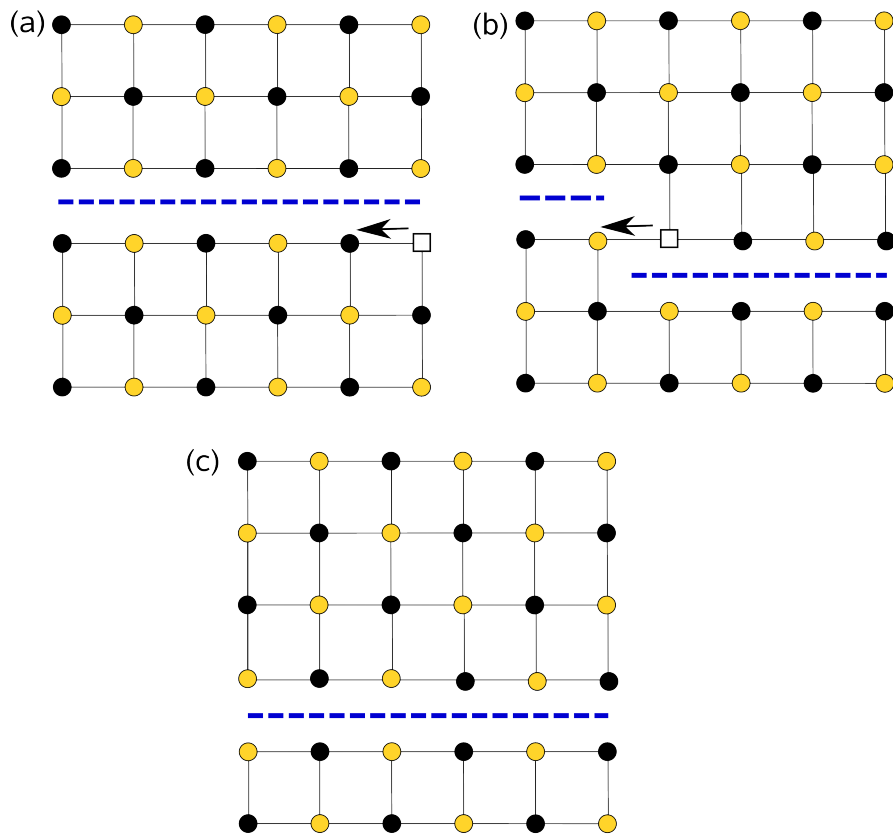


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Ordnungseinstellung über die Verschiebung von Antiphasegrenzflächen. (a) Zeigt eine Antiphasegrenzfläche. (b) Eine Leerstelle wandert durch und vertauscht die an der Antiphasegrenzfläche falsch sitzenden Atome. (c) Die Antiphasegrenzfläche wurde um eine Atomreihe nach unten verschoben.

4.3.3 Parameter

Zusammengefasst lautet das Ordnungseinstellungsmodell:

$$h \cdot \frac{dS(T)}{dT} = (1 - S(T)) \cdot c_v \cdot \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{H_{V,S=0}^M + a \cdot S(T)^2}{k_B \cdot T}\right),$$

$$W(T) = c \cdot h \cdot \frac{dS(T)}{dT}.$$

Die Differentialgleichung wurde für verschiedene Parameterwerte mit dem Programm MAPLE® gelöst. Um das Modell anfänglich zu untersuchen wurden die Parameterwerte aus der Arbeit von Reimann [Reimann02] verwendet. Als Heizrate wurde immer $h = 20$ K/min verwendet. Der Proportionalitätsfaktor c wurde durch die Anpassung des Modells mit den gegebenen Parameterwerten in die DSC-Kurve bestimmt. Die Variablen und Parameter dieses Modells sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Variable		
W	Wärmestrom	
S	Ordnungsgrad	
T	Temperatur	
Konstante		Wert
k_B	Boltzmannkonstante	$8,6 \cdot 10^{-5}$ eV
ν_0	Anlauffrequenz (konstant gesetzt)	10^{13} s ⁻¹
Parameter		Wert
c	Proportionalitätsfaktor	68 Ws/g
h	Heizrate	20 K/min
c_v	Leerstellenkonzentration	10^{-2}
$H_{V,S=0}^M$	Leerstellenwanderungsenthalpie $S = 0$	1,1 eV
a	Abhängigkeit der Leerstellenwanderungsenthalpie von S^2	0,6 eV

4.3.4 Veränderung bei Parametervariation

Es soll nun der Einfluss, den die Parameter auf das Modell haben, untersucht werden. Dafür wurden jeweils vier der fünf Parameter entsprechend den Werten in der Tabelle festgehalten und einer variiert. Die Variation des Proportionalitätsfaktors ändert nichts am Verhalten der Ordnungseinstellung sondern führt nur zu einer

Skalierung der in der DSC gemessenen Wärmeflussmenge (W).

Betrachtet man die Abhängigkeit der Ordnungseinstellung $S(T)$ von der Heizrate h (siehe Abbildung 4.4a), so zeigt sich, dass bei schneller Heizrate die Ordnungseinstellung verzögert ist, d.h. die Kurve ist zu höheren Temperaturen verschoben. Außerdem ist die Ordnungseinstellung bei schnelleren Heizraten auch verlangsamt, d.h. es kommt zu einer Verlagerung von mehr Ordnungseinstellung zu höheren Temperaturen. Dieses Verhalten ist sinnvoll, da bei schneller Heizrate die Probe bei einer gegebenen Temperatur kürzer verweilt und damit weniger Ordnungseinstellung passiert. Abbildung 4.4b zeigt die Abhängigkeit der Wärmeflussmenge von der Heizrate. Zusätzlich zur Verzögerung und Verlangsamung der Ordnungseinstellung verringert sich bei niedrigeren Heizraten die Fläche unter der DSC-Kurve. Würde man die Kurven gegen die Zeit auftragen, wäre die Fläche unter jeder Kurve gleich. Durch die Umskalierung auf Temperatur werden aber die DSC-Kurven mit den niedrigeren Heizraten stärker gestaucht.

Als nächstes wird die Abhängigkeit der Ordnungseinstellung $S(T)$ von der Leerstellenkonzentration c_V untersucht (siehe Abbildung 4.5a). Da die Leerstellenkonzentration gleich einget wie die Heizrate h , zeigt sich hier, dass es bei niedrigeren Leerstellenkonzentrationen zu einer verzögerten und verlangsamt Ordnungseinstellung kommt. Das ist ebenfalls plausibel, da bei einer geringen Leerstellendichte eine einzelne Leerstelle mehr Ordnungssprünge durchführen muss und damit einen weiteren Weg zurücklegen muss, damit es zur gleichen Ordnungseinstellung kommt. Das kann man auch bei der Abhängigkeit der Wärmeflussmenge von der Leerstellenkonzentration (siehe Abbildung 4.5b) erkennen. Hier tritt besonders deutlich hervor, dass die Wärmeeinstellung nicht nur verzögert, also verschoben, sondern auch verlangsamt ist. Die Verzögerung kann man deutlich an der Verschiebung des Minimums der Kurve erkennen. Aber selbst wenn man den verschobenen Beginn der Ordnungseinstellung berücksichtigt, tritt bei hohen Temperaturen, wo die Ordnungseinstellung eigentlich schon abgeschlossen sein sollte, noch Ordnungseinstellung auf. Im Gegensatz zur Abhängigkeit von der Heizrate besitzen in diesem Fall aber alle DSC-Kurven die gleiche Fläche. Die verschiedenen Höhen des Minimums treten wegen der verlangsamt Ordnungseinstellung auf, die dazu führt, dass einiges an Fläche zu den höheren Temperaturen verschoben wird.

Die Abhängigkeit der Ordnungseinstellung $S(T)$ von der Leerstellenwanderungsenthalpie bei $S = 0$ ($H_{V,S=0}^M$) ist in Abbildung 4.6a dargestellt. Wie man vor allem an der Wärmeflussmenge (siehe Abbildung 4.6b) erkennen kann, kommt es hier pri-

mär zu einer verzögerten, also verschobenen, Ordnungseinstellung und nur kaum zu einer verlangsamten Ordnungseinstellung, also einer Verlagerung von mehr Ordnungseinstellung zu höheren Temperaturen. Das ist ebenfalls physikalisch sinnvoll, da sich bei einer Erhöhung der Leerstellenwanderungsenthalpie die Sprungbarriere für die Ordnungssprünge erhöht. Die Leerstellen brauchen daher mehr Energie um Ordnungssprünge durchzuführen und damit, wie aus dem Boltzmannfaktor (siehe Kapitel 4.1) hervorgeht, eine höhere Temperatur. Für die Ordnungseinstellung muss daher eine höhere Temperatur vorliegen.

Zuletzt soll noch die Abhängigkeit der Ordnungseinstellung $S(T)$ vom Koeffizienten (a), der die quadratische Abhängigkeit der Leerstellenwanderungsenthalpie von der Ordnung beschreibt, bestimmt werden. Sie ist in Abbildung 4.7a dargestellt. Hier kommt es zu keiner Verzögerung also Verschiebung der Ordnungseinstellung, sondern nur zu einer Verlangsamung, also einer Verlagerung von mehr Ordnungseinstellung zu höheren Temperaturen. Das ist deshalb der Fall, da sich eine Änderung des Parameters a erst bei höheren Ordnungsgraden und damit erst bei höheren Temperaturen auswirkt.

4.4 Anpassung des Modells an die DSC-Kurven

4.4.1 Anpassung des Modells an eine DSC-Kurve

Die freien Parameter des Modells (c , c_V , $H_{V,S=0}^M$, a) wurden variiert, bis eine optimale Anpassung des Modells an die Daten erreicht wurde. Dabei wurde nur der Bereich bis ca. 220 °C berücksichtigt, da danach eine Überlagerung mit dem Versetzungspeak und dem Korngrößenpeak vorliegt (siehe Kapitel 3.2). Es wurde besondere Rücksicht auf die Breite und Position des ersten Peaks gelegt. Abbildung 4.8 zeigt die beste Anpassung. Für die Parameter wurden folgende Werte bestimmt:

Parameter		Wert
c	Proportionalitätsfaktor	66 Ws/g
c_V	Leerstellenkonzentration	$5 \cdot 10^{-3}$
$H_{V,S=0}^M$	Leerstellenwanderungsenthalpie $S = 0$	1,17 eV
a		0,55 eV

Die Leerstellendichte c_V konnte nur bis zu einer Genauigkeit von ungefähr $1-10 \cdot 10^{-3}$ bestimmt werden, da, wie auch in Abbildung 4.5 gesehen werden kann, der Einfluss von c_V nicht allzu groß ist. Es liegt auch eine gewisse Kreuzkorrelation mit

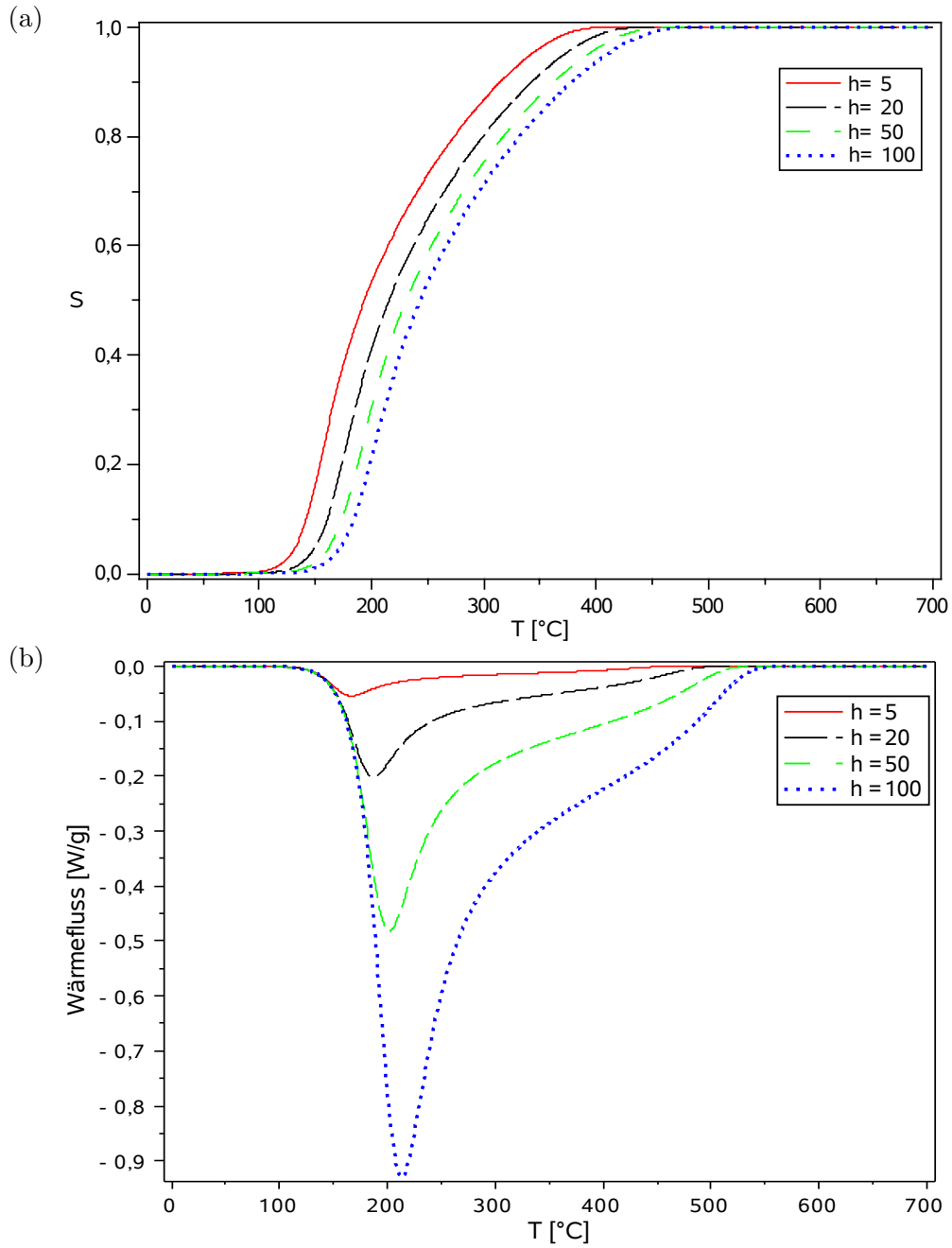


Abbildung 4.4: (a) Abhängigkeit der modellierten Ordnungseinstellung von der Heizrate (h) und (b) Abhängigkeit der modellierten DSC-Kurve von der Heizrate. Die verbleibenden 4 Parameter wurden festgehalten ($c=68$ Ws/g, $c_V=10^{-2}$, $H_{V,S=0}^M=1,1$ eV, $a=0,6$ eV).

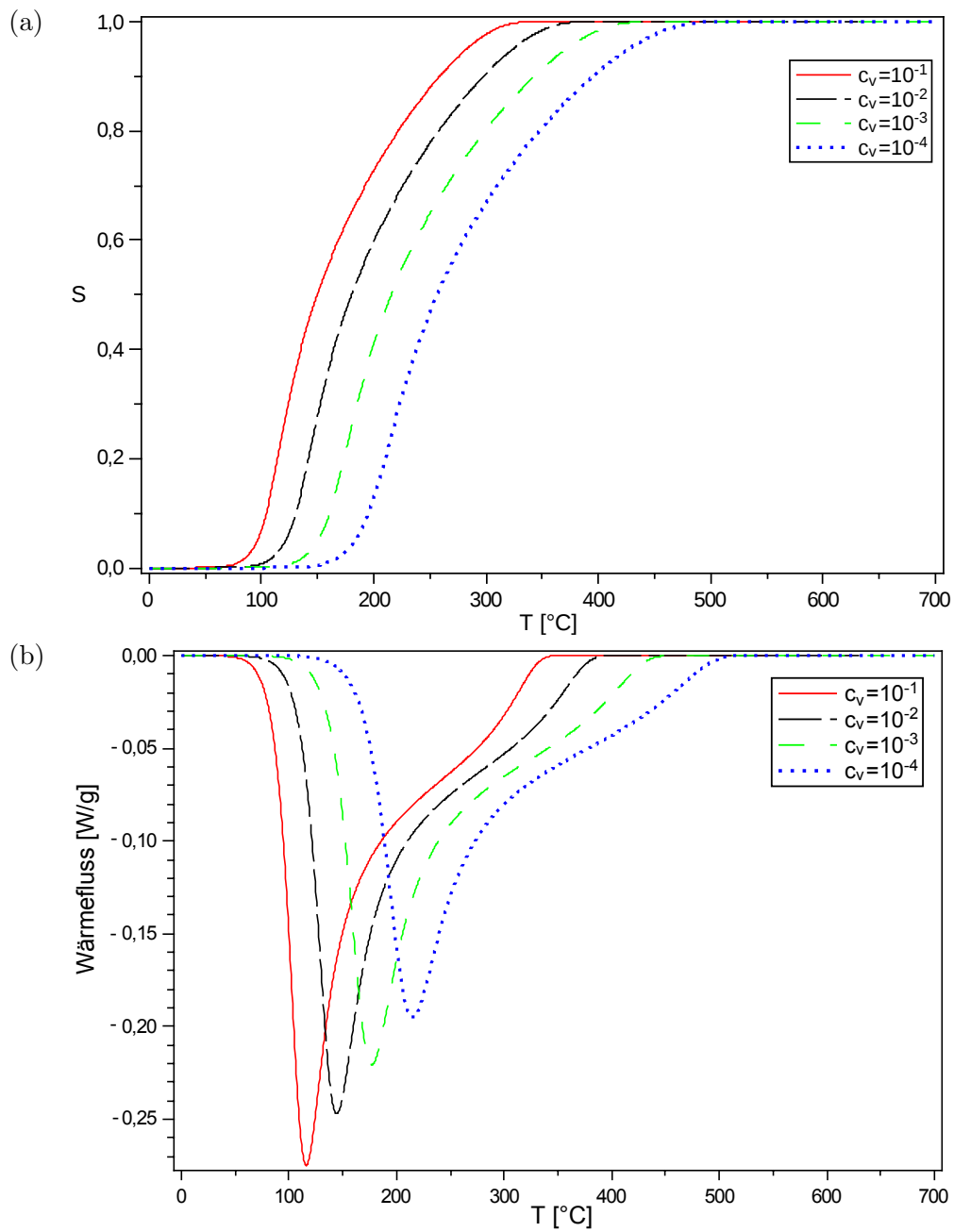


Abbildung 4.5: (a) Abhängigkeit der modellierten Ordnungseinstellung von der Leerstellendichte (c_V) und (b) Abhängigkeit der modellierten DSC-Kurve von der Leerstellendichte.

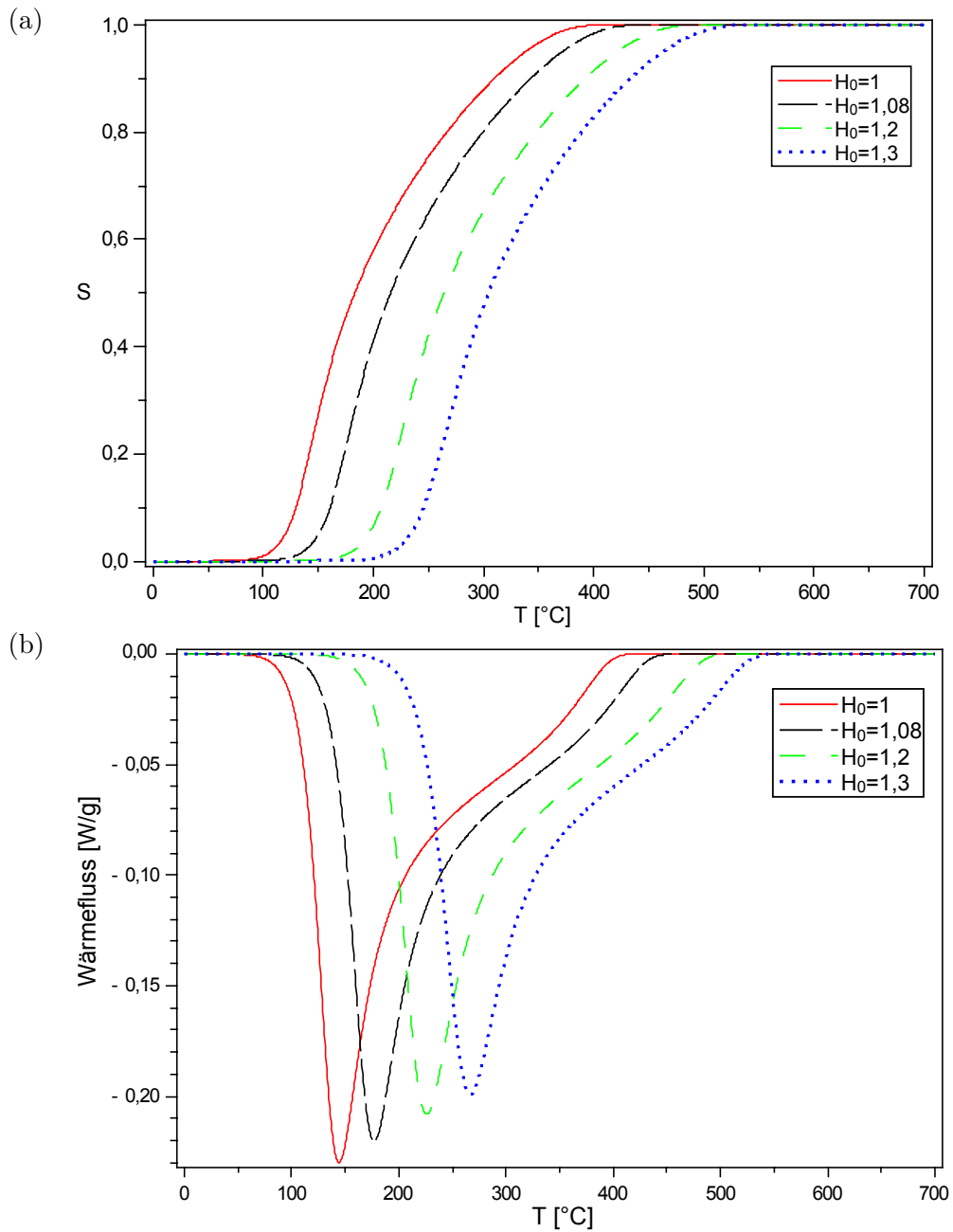


Abbildung 4.6: (a) Abhängigkeit der modellierten Ordnungseinstellung von der Leerstellenwanderungsenthalpie bei $S = 0$ ($H_{V,S=0}^M$) und (b) Abhängigkeit der modellierten DSC-Kurve von der Leerstellenwanderungsenthalpie. Die verbleibenden 4 Parameter wurden festgehalten ($c=68$ Ws/g, $h=20$ K/min, $c_V=10^{-2}$, $a=0,6$ eV).

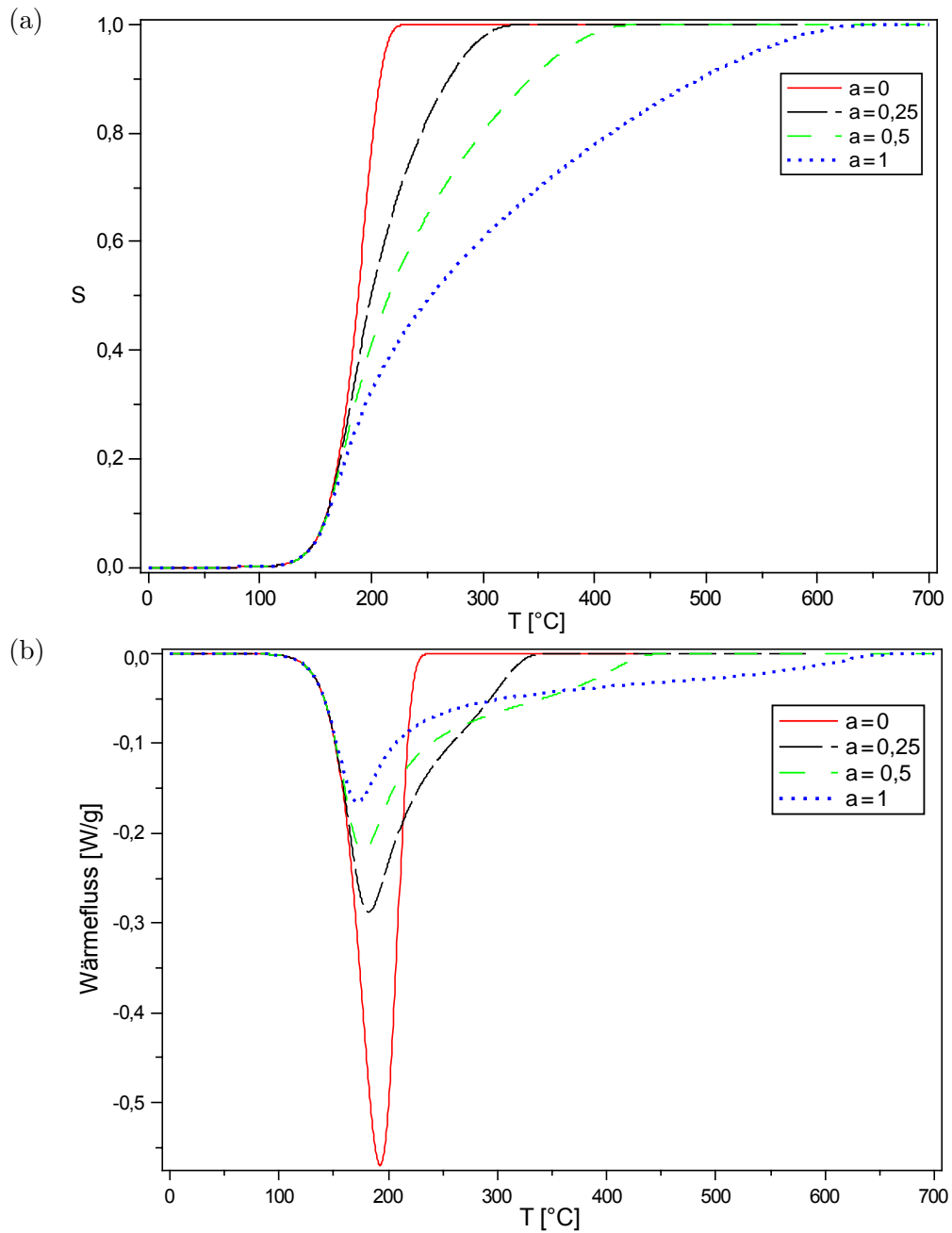


Abbildung 4.7: (a) Abhängigkeit der modellierten Ordnungseinstellung vom Koeffizienten a , der die quadratische Abhängigkeit der Leerstellenwanderungsenthalpie von der Ordnung beschreibt und (b) Abhängigkeit der modellierten DSC-Kurve vom Parameter a . Die verbleibenden 4 Parameter wurden festgehalten ($c=68$ Ws/g, $h=20$ K/min, $c_V=10^{-2}$, $H_{V,S=0}^M=1,1$ eV).

den Parametern $H_{V,S=0}^M$ und a vor, die aber zu keinem Artefakt führen konnte, da die Werte von c_V und $H_{V,S=0}^M$ beschränkt sind, wenn sie physikalisch sinnvoll sein sollen. Die Leerstellenänderungsenthalpie konnte äußerst genau bestimmt werden, da eine kleine Abweichung bereits eine beträchtliche Verschiebung des Peaks mit sich zieht (vgl. Abbildung 4.6). Die Genauigkeit liegt ungefähr bei $\pm 0,03$ eV. Auch die Bestimmung des Koeffizienten, der die quadratische Abhängigkeit der Leerstellenwanderungsenthalpie von der Ordnung beschreibt (a) war mit einer Genauigkeit von ungefähr $\pm 0,05$ möglich.

4.4.2 Anpassung des Modells an eine DSC-Kurve einer ausgeheilten Probe

Es wurde auch versucht das Modell auf eine bereits ausgeheilte Probe anzuwenden. Dafür wurde eine Probe in der DSC mit einer Heizrate von 20 K/min bis 185 °C aufgeheizt, 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten und danach mit einer Kühlrate von 20 K/min wieder abgekühlt. Von der thermisch behandelten Probe wurde eine DSC-Kurve aufgenommen. Bei einer ausgeheilten Probe liegt bereits eine gewisse Ordnung vor. Zur Differentialgleichung muss daher eine Anfangsbedingung hinzugefügt werden und das neue Modell lautet:

$$h \cdot \frac{dS(T)}{dT} = (1 - S(T)) \cdot c_v \cdot \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{H_{V,S=0}^M + a \cdot S(T)^2}{k_B \cdot T}\right),$$

$$S(0) = S_0,$$

$$W(T) = c \cdot h \cdot \frac{dS(T)}{dT}.$$

Die Parameter des Modells wurden bereits in Kapitel 4.4.1 bestimmt. Als einziger freier Parameter bleibt S_0 über. Durch die Anpassung des Modells an die DSC-Kurve (siehe Abbildung 4.9) wurde der am Anfang vorliegende Ordnungsgrad S_0 zu 0,45 bestimmt. (Die Anpassung wurde über die Steigung des Abfalls der DSC-Kurve vorgenommen.) Dieser Wert ist deutlich höher als der Wert den man nach dem in Kapitel 4.4.1 angepassten Modell erwarten würde ($S(185 \text{ °C})=0,20$), da die Probe bei 185 °C 10 Minuten gehalten wurde. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem Modell und der DSC-Kurve, bis auf eine Verschiebung um ca. 30 K. Diese Verschiebung lässt sich dadurch verstehen, dass bei der bis 185 °C ausgeheilten Probe nicht nur der Ordnungsgrad angestiegen ist, sondern auch Leerstellen ausgeheilt sind. Eine niedrigere Leerstellendichte führt zu einer

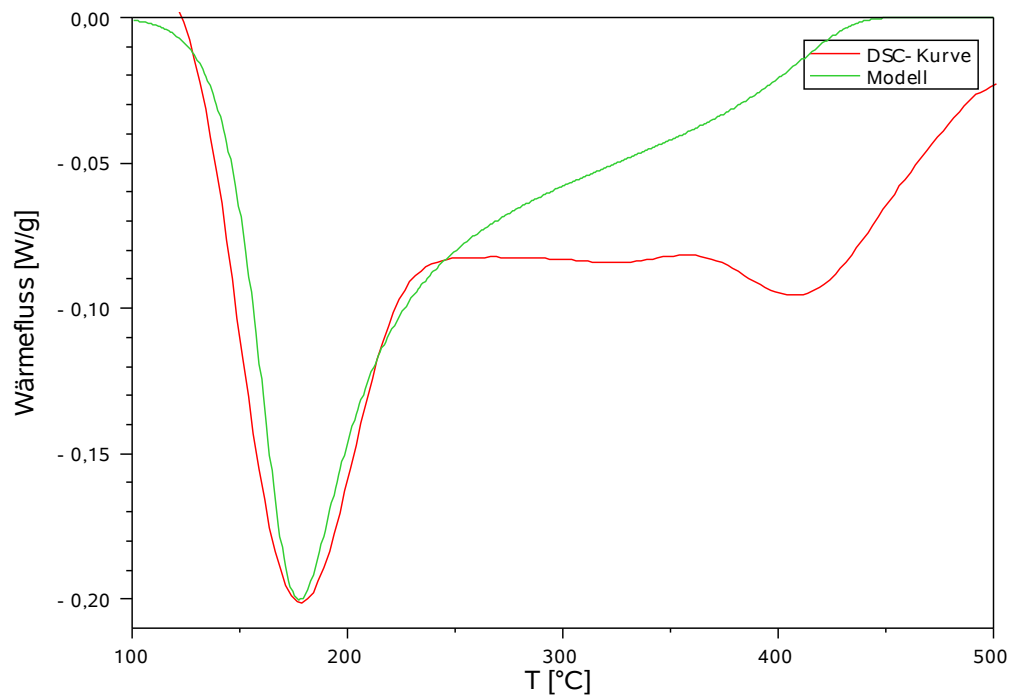


Abbildung 4.8: Anpassung des Ordnungseinstellungsmodells an eine DSC-Kurve von nanokristallinem FeAl. Für die Anpassung wurde nur der erste Peak herangezogen, da es bei den hinteren Peaks zu einer Überlagerung des Wärmeflusses aufgrund von Ordnungseinstellung mit dem Wärmefluss aufgrund des Ausheilens von Defekten und des Kornwachstums kommt.

verschobenen Ordnungseinstellung, wie auch in Abbildung 4.5 zu sehen ist. Die Verschiebung um ca. 30 K kann durch ein Absinken der Leerstellendichte um eine Zehnerpotenz erklärt werden. Das würde bedeuten, dass die Leerstellendichte bei der bis 185 °C ausgeheilten Probe ca. $5 \cdot 10^{-4}$ beträgt.

4.4.3 Vergleich der Parameterwerte mit Literaturwerten

Im folgenden sollen die in dieser Arbeit bestimmten Werte mit Werten aus der Literatur verglichen werden.

Für Metalle sind nahe der Schmelztemperatur Leerstellendichten um 10^{-4} typisch. Bei FeAl können nahe der Schmelztemperatur Leerstellendichten um $5 \cdot 10^{-3}$

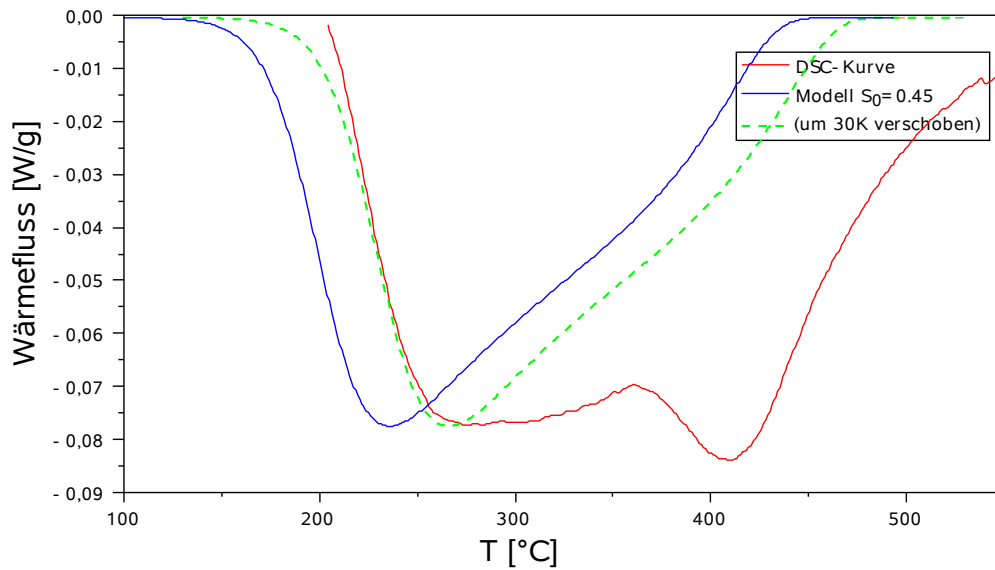


Abbildung 4.9: Anpassung des Ordnungseinstellungsmodells an eine DSC-Kurve von nanokristallinem FeAl, das bis 185 °C ausgeheilt wurde. Die angepasste Kurve deckt sich mit der DSC-Kurve, wenn sie um 30 K verschoben wird. Das ist dadurch zu erklären, dass die Leerstellenkonzentration bei der ausgeheilten Probe geringer ist. Für die Anpassung wurde nur der Beginn der DSC-Kurve herangezogen, da es bei höheren Temperaturen zu einer Überlagerung der Wärmeflüsse aufgrund von Ordnungseinstellung, Ausheilen von Defekten und Kornwachstum kommt.

aufzutreten [Jordan03]. Diese Messungen wurden für thermisch eingeschreckte Leerstellen gemacht. Für hochverformte Materialien sind Leerstellendichten $> 10^{-3}$ experimentell nicht zugänglich, da mit Positronenannihilation nur Leerstellendichten von etwa 10^{-6} bis maximal 10^{-3} messbar sind [Krause92]. Andere Methoden der Leerstellenmessung die für eingeschreckten Leerstellen eingesetzt werden können (wie die Messung der Dichtevariation) sind für hochverformte Materialien nicht anwendbar, da diese neben Leerstellen auch eine Reihe anderer Defekte enthalten, die nicht von einander trennbar sind und zusätzlich bei Temperaturänderung eine Änderung des Gitterparameters auftritt. Es gibt daher für HPT-verformte Materialien keine Messungen von Leerstellendichten, wobei aber vermutet wird, dass sich während der HPT-Verformung eine außergewöhnlich hohe Defektdichte bilden kann [Sauvage05]. Gerade unter diesem Gesichtspunkt ist die in dieser Arbeit beschriebene Methode sehr vielversprechend, da man indirekt über die Ordnungseinstellung Leerstellenkonzentrationen von HPT-verformten Materialien bestimmen kann.

Einen Überblick zu den Messmethoden und Daten der Leerstellenwanderungsenthalpie in FeAl gibt der Übersichtsartikel [Jordan03]. Im folgenden ist eine Tabelle mit Leerstellenwanderungsenthalpien (H_m^V) für B2 strukturiertes FeAl zusammengestellt:

Fe–	H_m^V (eV)	Methode	Referenz
39at.%Al	$1,7 \pm 0,2$	Positronenlebensdauer	[Wuerschum95]
39at.%Al	2,30	Härtemessung	[Morris98]
43at.%Al	1,6	Härtemessung	[Morris98]
45at.%Al	$1,0 \pm 0,1$	zeitdifferentielle Dilatometrie	[Schaefer99]
45at.%Al	1,72 ($1,17+0,55 \cdot S^2$)	Ordnungseinstellung mittels DSC	diese Arbeit
48at.%Al	1,8 ($1,1+0,7 \cdot S^2$)	Ordnungseinstellung mittels Röntgen	[Reimann02]

Die Literaturwerte streuen sehr stark. Der in dieser Arbeit bestimmte Wert deckt sich mit dem mittels Positronenlebensdauer bestimmten Wert [Wuerschum95] sehr gut. Außerdem deckt sich der Wert, bei Berücksichtigung der Messungenauigkeiten, auch mit dem Wert den Reimann aus der Anpassung des Ordnungseinstellungsmodells an mit Röntgen gemessene Ordnungsgrade erhalten hat [Reimann02] und mit dem von Morris aus dem Verlauf der Härtemessungen berechneten Wert [Morris98].

4.4.4 Abschätzen der Antiphasengrenzflächendichte

Der Wärmestrom kann proportional zur Ordnungseinstellung gesetzt werden

$$W(t) = c \cdot \frac{dS(t)}{dt}.$$

Für den Proportionalitätsfaktor ergibt sich aus der Anpassung des Modells an eine DSC-Kurve $c = 66 \frac{\text{J}}{\text{g}}$. Integriert man über den gesamten Wärmestrom erhält man

$$\int W(t)dt = \int c \cdot \frac{dS}{dt}dt = c.$$

Da angenommen werden kann, dass der Wärmestrom von der Eliminierung der Antiphasengrenzflächen kommt, kann man aus dieser Energie, falls man die Energie der Antiphasengrenzen kennt, die Antiphasengrenzflächendichte bestimmen.

Die Antiphasengrenzflächenenergie für die dominierenden $\{110\}$ -Antiphasengrenzflächen ist [Westbrook00a]

$$\gamma_{110} = 0,3 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}.$$

Damit erhält man unter Berücksichtigung von c für die Fläche der Antiphasengrenzen pro Gramm FeAl $220 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$. Die Dichte von FeAl beträgt $5,8 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$, womit man für die Fläche der Antiphasengrenzen pro Volumen $1,276 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$ erhält. Nimmt man kreisförmige Ordnungsdomänen an, so ergibt sich für das Verhältnis Oberfläche zu Volumen $\frac{3}{r}$. Man muss dieses Verhältnis noch halbieren, da jede Oberfläche für 2 Ordnungsdomänen als Oberfläche zählt. Damit erhält man insgesamt $\frac{3}{d} = 1,276 \cdot 10^9$ und damit für den Durchmesser einer Ordnungsdomäne

$$d = 2,35 \text{ nm}.$$

. Diese Zahl gilt natürlich nur wenn alle Ordnungsdomänen gleich groß sind und wenn alle Ordnungsdomänen perfekt kreisförmig sind, daher wird die wahre Ordnungsdomänengröße etwas größer sein. Ein Streubild (aufgenommen mit Elektronen oder Röntgen) einer derartigen Struktur, liefert aufgrund der Kleinheit der Ordnungsdomänen und der Ähnlichkeit der Streufaktoren von Fe und Al einen sehr breiten Ring geringer Intensität

Eine andere Art um die Antiphasengrenzflächendichte zu beschreiben ist über den Anteil der am falschen Platz sitzenden Atome. In einem Gramm FeAl befinden sich, wie sich über die Avogadrokonstante $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ berechnen lässt, $1,45 \cdot 10^{22}$ Atome. Andererseits befinden sich in einem Quadratmeter Antiphasengrenze (wie sich aus der Geometrie der $\{110\}$ -Ebenen und dem Gitterparameter $a = 0,2898 \text{ nm}$ berechnen lässt) $1,68 \cdot 10^{19}$ Atome. Damit gilt, dass insgesamt 25,5 % der Atome verschoben sind.

Diese Darstellung zeigt, dass der Verlust der Überstruktur bei extrem hoher Verformung durch eine Fragmentierung in nm-große Domänen beschrieben werden kann. Dies ist in struktureller Übereinstimmung mit TEM-Untersuchungen an HPT verformten Cu_3Au [Rentenberger08] Kürzlich durchgeführte TEM Untersuchungen an FeAl basierend auf Dunkelfeldaufnahmen von Überstruktureflexen bestätigen die Existenz von geordneten Nanodomänen und scheinen diese hier abgeschätzte Domänengröße zu unterstützen [Gammer11]. Der „entordnete“ Zustand ist daher strukturell unterschiedlich im Vergleich zu einem thermisch eingestellten Unordnungszustand.

4.5 Ausblick

Das Ordnungseinstellungsmodell erlaubt eine sehr gute Anpassung an die DSC-Kurven. Die Vereinfachungen, die im Modell getroffen wurden, waren offenbar physikalisch sinnvoll. Als problematisch hat sich aber die als konstant angenommene Leerstellendichte erwiesen, wie man bei der Anpassung des Ordnungseinstellungsmodells an die DSC-Kurve der bis 185 °C ausgeheilten Probe sehen kann (vgl. Abbildung 4.9). Das ist insofern einsichtig, als nach HPT durch die hohe Verformung eine Leerstellendichte vorliegt, die im Bereich der Leerstellendichte nahe des Schmelzpunkts liegt. Beginnen die Leerstellen zu wandern, so führen sie zu Ordnungseinstellung, aber treffen irgendwann auf eine Korngrenze, wo sie verschwinden. Es wäre daher allgemein günstig, die Leerstellenkonzentration als dynamisch anzusehen.

Wie bereits bei der Rechtfertigung der Proportionalität zwischen der Ordnungseinstellungsrates und dem Wärmestrom diskutiert, erfolgt die Ordnungseinstellung über das Anwachsen von Ordnungsdomänen, also dem Verschieben von Antiphasengrenzflächen (siehe Abbildung 4.3). Es wäre daher von Vorteil, die Ordnungseinstellung auch dementsprechend zu modellieren. Das in dieser Arbeit gewählte Ordnungseinstellungsmodell scheint zwar eine sehr gute Anpassung zu liefern, aber die physikalische Interpretierbarkeit des Parameters a , der die quadratische Abhängigkeit der Leerstellenwanderungsenthalpie von der Ordnung beschreibt, ist nicht ganz einfach. Für die Anpassung des Ordnungseinstellungsmodells ist es zweifelsohne wichtig, dass die Leerstellenwanderungsenthalpie mit dem Ordnungsgrad anwächst und damit zu einem asymmetrischen Ordnungspike führt. Denkt man aber wieder an die Ordnungseinstellung über Ordnungsdomänen, so würde bei steigendem Ordnungsgrad nicht die Leerstellenwanderungsenthalpie für einen individuellen Ordnungssprung steigen, sondern es würde schwieriger werden, durch das Verschieben von Antiphasengrenzflächen zusätzliche Ordnung zu schaffen. Es wäre durchaus denkbar, dass man sich bei einem neuen Ordnungseinstellungsmodell, das auf Ordnungsdomänen basiert, diesen Parameter spart. Das wäre auch für die Anpassung von größtem Vorteil, da man dann die Leerstellenkonzentration, die am Anfang vorherrscht, mit größerer Genauigkeit bestimmen könnte. Gerade die Bestimmung von Leerstellenkonzentrationen in Materialien, die große Versetzungsdichten beinhalten, ist äußerst schwierig. Für HPT ist die Fragestellung der Leerstellenkonzentration nach der Verformung äußerst interessant. Es ist daher geplant,

noch weitere Arbeit in die Entwicklung eines solchen Ordnungseinstellungsmodells zu stecken.

5 Zusammenfassung

“A conclusion is the place where you got tired of thinking.”

- A. Bloch

Aus geordneten Fe-45at%Al-Einkristallen wurde durch Hochdruck-Torsions-Verformung nanokristallines entordnetes FeAl produziert [Mangler09]. Die thermische Stabilität von nanokristallinem FeAl wurde mit Transmissionselektronenmikroskopie und dynamischer Differenzkalorimetrie untersucht [Mangler10]. Damit ist es gelungen die drei exothermen Peaks, die sich in der Dynamische Differenzkalorimetrie gezeigt haben, zu trennen. Bis 220 °C zeigt sich ein sehr ausgeprägter Peak, der aufgrund der Enthalpie zustande kommt, die durch die Ordnungseinstellung frei wird. Dieser Peak ist aber nicht symmetrisch, sondern zieht sich noch zu höheren Temperaturen weiter. Zwischen 220 °C und 370 °C ist ein weiterer exothermer Peak sichtbar. Dieser wird durch das Ausheilen der Versetzungen verursacht. Er scheint sehr breit zu sein. Der dritte Peak, der sich bis 500 °C und darüber hinaus weiter zieht, kommt vom Korngrößenwachstum.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein Modell der Ordnungseinstellung zu entwickeln, das an den exothermen Ordnungseinstellungspeak angepasst werden kann. Das ist möglich, da die Ordnungseinstellungsrate, die durch ein Modell der Ordnungseinstellung [Reimann02] beschrieben werden kann, proportional zur durch die Ordnungseinstellung freiwerdenden Enthalpie ist. In der dynamischen Differenzkalorimetrie wurde die Probe mit konstanter Heizrate $T(t) = h \cdot t$ aufgeheizt. Die durch die Ordnungseinstellung freiwerdende Enthalpie $W(T)$ lässt sich durch folgendes Modell darstellen:

$$h \cdot \frac{dS(T)}{dT} = (1 - S(T)) \cdot c_v \cdot \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{H_{V,S=0}^M + a \cdot S(T)^2}{k_B \cdot T}\right),$$

$$W(T) = c \cdot h \cdot \frac{dS(T)}{dT},$$

dabei steht S für den Ordnungsparameter, c ist der Proportionalitätsfaktor zwischen Ordnungseinstellung und freiwerdender Enthalpie, ν_0 ist die Anlauffrequenz, c_V die Leerstellenkonzentration, $H_{V,S=0}^M$ ist die Leerstellenwanderungsenthalpie bei $S = 0$ und der Parameter a stellt die Abhängigkeit der Leerstellenwanderungsenthalpie von S^2 dar. Dieses Modell wurde an den Ordnungseinstellungsspeak in einer dynamische-Differenzkalorimetrie-Kurve von nanokristallinem entordnetem FeAl angepasst. Damit konnten durch den Effekt der Ordnungseinstellung mikroskopische Parameter wie Leerstellendichte und Leerstellenwanderungsenthalpie bestimmt werden.

Parameter		Wert
c_V	Leerstellenkonzentration	$5 \cdot 10^{-3}$
$H_{V,S=1}^M$	Leerstellenwanderungsenthalpie $S = 1$	1,72 eV
$H_{V,S=0}^M$	Leerstellenwanderungsenthalpie $S = 0$	1,17 eV
a	Abhängigkeit der Leerstellenwanderungsenthalpie von S^2	0,55 eV

Diese Parameter sind ansonsten äußerst schwer zu bestimmen. Vor allem in Hochdruck-Torsions-verformtem nanokristallinen Material, in dem die Versetzungsdichte sehr groß ist und daher Verfahren, die auf Beugung beruhen, mit einer äußerst großen Unsicherheit behaftet sind. Vor allem die Bestimmung der Leerstellenkonzentration gelingt mit herkömmlichen Messmethoden in hochverformten Materialien kaum, da Positronenannihilation nur für Leerstellendichten von etwa 10^{-6} bis maximal 10^{-3} anwendbar ist [Krause92]. Wird angenommen, dass die beim Heizen freiwerdenden Ordnungsenergie zuvor in Form von Antiphasengrenzflächen gespeichert war, erhält man eine mittlere berechnete Ordnungsdomänengröße von 2.4 nm. Das Ordnungseinstellungsmodell wurde auch auf bis 185 °C ausgeheiltes FeAl angewendet. Damit konnte der Ordnungsgrad der Probe nach thermischer Behandlung abgeschätzt werden. Es hat sich gezeigt, dass es nicht sinnvoll ist, die Leerstellendichte während des Heizvorgangs festzuhalten.

Reimann hat ein Ordnungseinstellungsmodell an mehrere Röntgen Ordnungsgradmessungen angepasst [Reimann02]. Die Anpassung war aber aufgrund der Unsicherheit in den Ordnungsgradmessungen nicht mit sehr großer Genauigkeit möglich. So konnte z.B. die Leerstellendichte nicht genau bestimmt werden, sondern musste postuliert werden. Die in dieser Arbeit vorgestellte Methode der Parameterbestimmung mittels dynamischer Differenzkalorimetrie hat sich als äußerst vielversprechend erwiesen und kann verwendet werden, um ohne großen Aufwand

Parameter zu messen die ansonsten äußerst schwer zu bestimmen sind. Es ist geplant, das Modell noch zu verbessern. Dafür wäre es wichtig eine dynamische Leerstellenkonzentration einzuführen. Diese Temperaturabhängigkeit könnte durch Positronenannihilationsmessungen von termisch behandelten Proben unterschiedlicher Leerstellendichte bestimmt werden. Außerdem wäre es günstig, das mikroskopische physikalische Modell, das hinter dem Ordnungseinstellungmodell steht, auf die Realität anzupassen, indem die Ordnungseinstellung über die Verschiebung und Annihilation von Antiphasengrenzflächen modelliert wird, wie es in hochverformten Materialien auch tatsächlich zum überwiegenden Teil der Fall scheint.

Literaturverzeichnis

- [Bragg34] W.L. Bragg and E. J. Williams *The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloy*. Proceedings of the Royal Society of London A, **145** (1934) 699.
- [DeGraef03] M. De Graef *Introduction to Conventional Transmission Electron Microscopy*. Cambridge University Press, 2003.
- [Foell08] H. Föll *Einführung in die Materialwissenschaft I*. Universität Kiel, Wintersemester 2008.
www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1_ge/
- [Gammer11] C. Mangler, C. Gammer, H. P. Karthaler and C. Rentenberger *Growth of nanosized chemically ordered domains in intermetallic FeAl made nanocrystalline by severe plastic deformation*. Scripta Materialia, accepted 2011.
- [Gialanella98] S. Giananella, X. Amils, M. D. Baroa, P. Delcroix, G. LE Caer, L. Lutterotti and S. Surinach *Microstructural and kinetic aspects of the transformations induced in a FeAl alloy by ball-milling and thermal treatment*. Acta Materialia, **46** (1998) 3305–3316.
- [Girifalco64] L. A. Girifalco *Vacancy concentration and diffusion in order-disorder alloys*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, **24** (1964) 323–333.
- [Gleiter00] H. Gleiter *Nanostructured materials: basic concepts and microstructure*. Acta Materialia, **48** (2000) 1–29.
- [Haasen86] P. Haasen *Physical Metallurgy*. Cambridge University Press, 1986.
- [Hoehne96] G. W. H. Hoehne, W. F. Hemminger and H.J. Flammersheim *Differential Scanning Calorimetry – An introduction for Practitioners*. Springer-Verlag Berlin, 1996.

- [Jordan03] J. L. Jordan and S. C. Deevi *Vacancy formation and effects in FeAl*. Intermetallics, **11** (2003) 508–528.
- [Kelly00] A. Kelly, G. W. Groves and P. Kidd *Crystallography and Crystal Defects*. John Wiley & Sons LTD, 2000.
- [Koch06] C. C. Koch *Nanostructured Materials: Processing, Properties and Applications*. William Andrew, 2006.
- [Krause92] R. Krause and A. Polity *Untersuchungen von Kristalldefekten mit Hilfe der Positronenannihilation*. Wissenschaftliche Zeitschrift Universität Halle XXXXI'92, **3** (1992) 3–22.
- [Mangler09] C. Mangler *Transmission electron microscopy studies of nanocrystalline FeAl produced by high pressure torsion*. Dissertation, Universität Wien, 2009.
- [Mangler10] C. Mangler, C. Gammer, H.P. Karnthaler and C. Rentenberger *Structural modifications during heating of bulk nanocrystalline FeAl produced by high-pressure torsion*. Acta Materialia, **58** (2010) 5631–5638.
- [Morris96] D. G. Morris and S. Gunther *Strength and ductility of Fe-40%Al alloy prepared by mechanical alloying*. Materials Science and Engineering A, **208** (1996) 7–19.
- [Morris98] M. A. Morris, O. George and D. G. Morris *Vacancies, vacancy aggregates and hardening in FeAl*. Materials Science and Engineering A, **258** (1998) 99–107.
- [Peterlechner09] M. Peterlechner and T. Waitz and H.P. Karnthaler *Nanoscale amorphization of severely deformed NiTi shape memory alloys*. Scripta Materialia, **60** (2009) 1137–1140.
- [Reimann02] K. Reimann *Mechanismen der Ordnungseinstellung in nanokristallinen intermetallischen Verbindungen*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2002.
- [Rentenberger04] C. Rentenberger, T. Waitz and H. P. Karnthaler *HRTEM analysis of nanostructured alloys processed by severe plastic deformation*. Scripta Materialia, **51** (2004) 789–794.

- [Rentenberger05] C. Rentenberger and H. P. Karnthaler *On the evolution of a deformation induced nanostructure in a Ni₃Al alloy*. Acta Materialia, **53** (2005) 3031–3040.
- [Rentenberger08] C. Rentenberger and H. P. Karnthaler *Extensive disordering in long-range-ordered Cu₃Au induced by severe plastic deformation studied by transmission electron microscopy*. Acta Materialia, **56** (2008) 2526–2530.
- [Roehr06] C. Röhr *Vorlesung Festkörperchemie*. Universität Freiburg, Sommersemester 2006.
ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/fk_chemie_0.xhtml
- [Sauvage05] X. Sauvage, F. Wetsche, P. Pareige *Mechanical alloying of Cu and Fe induced by severe plastic deformation of a Cu-Fe composite*. Acta Materialia, **53** (2005) 2127–2135.
- [Schaefer99] H.-E. Schaefer, K. Frenner and R. Wüschum *Time-differential length change measurements for thermal defect investigations: intermetallic B2-FeAl and B2-NiAl compounds, a case study*. Physical Review Letters, **82** (1999) 948–951.
- [Sundar03] R. S. Sundar and S. C. Deevi *Effect of Carbon Addition on the Strength and Creep Resistance of FeAl Alloys..* Metallurgical and Materials Transactions A, **34A** (2003) 2233–2246.
- [Wang02] Y. Wang *High tensile ductility in a nanostructured metal*. Nature, **412** (2002) 912–915.
- [Westbrook00a] J. H. Westbrook, R. L. Fleischer *Intermetallic Compounds, Volume 2, Basic Mechanical Properties and Lattice Defects of Intermetallic Compounds*. John Wiley & Sons LTD, 2000.
- [Westbrook00b] J. H. Westbrook, R. L. Fleischer *Intermetallic Compounds, Volume 9, Structural applications of intermetallic compounds*. John Wiley & Sons LTD, 2000.
- [Williams96] D. B. Williams and C. B. Carter *Transmission Electron Microscopy*. Plenum Press, 1996.

- [Wuerschum95] R. Würschum, C. Grupp and H.-E. Schaefer *Simultaneous study of vacancy formation and migration at high temperatures in B2-Type Fe aluminides*. Physical Review Letters, **75** (1995) 97–100.
- [Xiao95] H. Xiao and I. Baker *Relationship between point defects and mechanical properties in Fe–Al at room temperature*. Acta Metallurgica et Materialia, **43** (1995) 391–396.
- [Yoshimi98] K. Yoshimi, M. H. Yoo and S. Hanada *Slip band propagation and slip vector transition in B2 FeAl single crystals*. Acta Materialia, **46** (1998) 5769–5776.
- [Zhilyaev08] A. P. Zhilyaev and T. G. Langdon *Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications*. Progress in Materials Science, **53** (2008) 893–879.
- [Zhu04] Y. T. Zhu and X. Liao *Nanostructured metals: Retaining ductility*. Nature Materials, **3** (2004) 351–352.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Phasendiagramm von FeAl. Quelle: U.R. Kattner, submitted to the APD Program	4
1.2	A2- und B2-Struktur.	4
1.3	Schematische Darstellung der eindimensionalen Versetzungen. Quelle: Caroline Röhr, Vorlesung Festkörperchemie [Roehr06].	7
1.4	Schematische Darstellung einer Korngrenze und einer Antiphasengrenzfläche.	7
2.1	Schematische Darstellung des HPT-Verfahrens	12
2.2	Probe vor und nach der HPT-Verformung	13
2.3	Radialabhängiger Schergrad einer HPT verformten Probe.	14
2.4	Drehmoment während der HPT-Verformung.	14
2.5	Schematische Darstellung einer TEM-Probe.	16
2.6	Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops.	18
2.7	Darstellung der Beugung an Netzebenen.	19
2.8	Darstellung der Entstehung des Beugungsbilds im TEM.	20
2.9	Darstellung der Methoden der Kontrastierung im TEM.	20
2.10	Typisches Dunkelfeld- und Hellfeldbild von nanokristallinem FeAl.	21
2.11	Indizierung eines Beugungsbilds von bis 220 °C ausgeheiltem nanokristallinen FeAl.	23
2.12	Schematische Darstellung der Funktionsweise einer Wärmestrom DSC.	23
2.13	Rohdaten nach einer vollen DSC-Messung von nanokristallinem FeAl.	26
2.14	Verschiedene basislinienkorrigierte DSC-Kurven.	27
3.1	Basislinienkorrigierte DSC-Kurve einer nanokristallinen FeAl-Probe nach HPT-Verformung.	30
3.2	Hellfeldbild und Beugungsbild einer nanokristallinen FeAl-Probe nach HPT-Verformung.	33

3.3	Hellfeldbild und Beugungsbild einer nanokristallinen FeAl-Probe nach HPT-Verformung, die bis 170 °C ausgeheilt wurde.	34
3.4	Hellfeldbild und Beugungsbild einer nanokristallinen FeAl-Probe nach HPT-Verformung, die bis 220 °C ausgeheilt wurde.	35
3.5	Hellfeldbild und Beugungsbild einer nanokristallinen FeAl-Probe nach HPT-Verformung, die bis 370 °C ausgeheilt wurde.	36
3.6	Hellfeldbild und Beugungsbild einer nanokristallinen FeAl-Probe nach HPT-Verformung, die zwei mal bis 500 °C ausgeheilt wurde.	37
3.7	Histogramm der Korngrößenverteilung in einer nanokristallinen FeAl-Probe nach HPT-Verformung, die bis 370 °C ausgeheilt wurde. . . .	38
3.8	Basislinienkorrigierte DSC-Kurve einer nanokristallinen FeAl-Probe nach HPT-Verformung mit Annotation der exotheremen Prozessen. .	39
4.1	Schematische Darstellung der Leerstellenwanderung.	43
4.2	Schematische Darstellung der Ordnungseinstellung über Leerstellenwanderung.	44
4.3	Schematische Darstellung der Ordnungseinstellung über die Verschiebung von Antiphasengrenzflächen.	46
4.4	Abhängigkeit der modellierten Ordnungseinstellung von der Heizrate.	50
4.5	Abhängigkeit der modellierten Ordnungseinstellung von der Leerstellendichte.	51
4.6	Abhängigkeit der modellierten Ordnungseinstellung von der Leerstellenwanderungsenthalpie.	52
4.7	Abhängigkeit der modellierten Ordnungseinstellung vom Koeffizienten, der die quadratische Abhängigkeit der Leerstellenwanderungsenthalpie von der Ordnung beschreibt.	53
4.8	Anpassung des Ordnungseinstellungsmodells an eine DSC-Kurve.	55
4.9	Anpassung des Ordnungseinstellungsmodells an eine DSC-Kurve von nanokristallinem FeAl, das bis 185 °C ausgeheilt wurde.	56

CURRICULUM VITÆ

DIPL.-ING. CHRISTOPH GAMMER

CONTACT & PERSONAL DATA

Gersthoferstraße 140/4/2
1180 Wien, Austria
Phone: +43-699-81127447
Email: christoph.gammer@univie.ac.at

Date of birth: 04th April, 1983
Place of birth: Vienna, Austria
Nationality: Austrian

EDUCATION

- 2003–2011 Physics Diploma student at the University of Vienna.
- March 2007 Degree awarded: Dipl.-Ing. (Vienna University of Technology).
- 2001–2007 Technical Mathematics at the Vienna University of Technology (with distinction).
Thesis Title: *Distributional boundary values of harmonic and analytic functions*. Advisor: Prof. H. Woraceck.
- 1999–2001 United World College of the Adriatic. International School in Duino, Italy.
International Baccalaureate Diploma awarded.
- 1993–1999 High school BG XVIII in Vienna, Austria.

PARTICIPATION AT COURSES AND CONFERENCES

- 07/2008 Summer School of Calorimetry in Lyon, France.
- 08/2008 14th European Microscopy Congress in Aachen, Germany. Poster presentation.
- 01/2009 EMAT Winter Workshop on High Resolution Electron Microscopy in Antwerp, Belgium. Talk.
- 07/2009 International Summer School on Micro-Mechanical Experiments in Leoben, Austria. Poster presentation.
- 08/2009 15th International Conference on the Strength of Materials in Dresden, Germany. Talk and poster presentation.
- 09/2009 Microscopy Conference 2009 in Graz, Austria. Poster presentation.
- 07/2010 ISMANAM 2010 in Zürich, Switzerland. Talk.
- 03/2011 DPG spring meeting in Dresden, Germany. Talk and poster presentation.