



universität
wien

MASTERARBEIT

Titel der Masterarbeit

Entordnung und mikrostrukturelle Entwicklung von B2
FeAl durch Verformung mit Walzen und Falten

angestrebter akademischer Grad

Magistra der Naturwissenschaften (M.Sc.)

Wien, 2011

Verfasser: Anna Findeisen

Matrikelnummer: 0803872

Studienrichtung (lt. Studienblatt): Physik

Betreuer: Ao. Univ.-Prof. Mag. Dr. Christian Rentenberger

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
1.1	Nanokristalline Materialien	3
1.2	Das System FeAl	6
1.3	Ziel der Arbeit	10
2	Experimentelle Methoden	11
2.1	Herstellen der Ausgangslegierung	11
2.2	Ziehen der Einkristalle	13
2.3	Verformung	13
2.4	Mikrohärte	15
2.5	Elektronenmikroskopie	16
2.5.1	Beugungskontrast im Transmissionselektronenmikroskop (TEM)	16
2.5.2	TEM-Präparation	18
2.5.3	Topographiekontrast im Rasterelektronenmikroskop (REM) . . .	19
2.6	Magnetometer	20
2.7	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	21
2.7.1	Theoretische Überlegungen	21
2.7.2	Aufbau und Charakteristika einer DSC-Kurve	23
3	Experimentelle Ergebnisse	26
3.1	Mikrostruktur	26
3.2	Entordnung	35
4	Diskussion	44
5	Zusammenfassung	51
A	Die Kissinger-Methode	52
B	Gauß-Fit der DSC-Kurven	53
C	Abstract	54
D	Lebenslauf	55

E Danksagung

56

1 Einleitung

1.1 Nanokristalline Materialien

Eigenschaften Die Eigenschaften eines Festkörpers werden wesentlich durch seine Mikrostruktur bestimmt, also seiner chemischen Komposition, der Anordnung der Atome und der Größenverhältnisse der Substrukturen. Nanokristalline Materialien bezeichnen massive Festkörper, deren Korngröße unter 100 nm liegen [1]. Bei einer Reduktion der Korngröße, nimmt der Anteil der Atome, die den Korngrenzen zugesprochen werden zu. Dadurch sind nanokristalline Materialien durch einen hohen Volumensanteil von Korngrenzen charakterisiert, der ihre physikalischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften gegenüber grobkörnigen Materialien (im Bereich 10 – 300 μm) verändert. Nimmt man kubische oder kugelförmige Körner an, kann der Volumensanteil f der Korngrenzen mit

$$f = \frac{3\Delta}{d} \quad (1)$$

abgeschätzt werden [2]. Für eine Korngröße von $d = 10 \text{ nm}$ und einer Dicke der Korngrenze von $\Delta = 1 \text{ nm}$ entspricht das ungefähr dem Drittel des Gesamtvolumens!

Nanokristalline Materialien besitzen eine erhöhte Festigkeit und Härte, verbessertes Diffusionsvermögen, eine vergrößerte Wärmekapazität und bessere weich-magnetische Eigenschaften. Der hohe Volumensanteil an Korngrenzen führt außerdem zu einer Erhöhung der Gesamtenthalpie des Materials und damit zu einem Zustand fern vom thermodynamischem Gleichgewicht. Die thermische Stabilität limitiert somit die Anwendung dieser Materialien.

Herstellung Für die Erzeugung nanostrukturierter Materialien existieren zwei Ansätze [3]: Bei der „bottom-up“-Methode wird das massive Material Atom für Atom, Lage für Lage durch Kondensation und Verfestigung von Atomclustern gebildet. Im Falle der „top-down“-Methode hingegen wird bereits vom massiven Material ausgegangen, dessen Mikrostruktur in die Nanostruktur aufgespalten wird. Die erste Arbeit auf diesem Gebiet der nanostrukturierten Materialien wurde 1981 von H. Gleiter veröffentlicht [4], in der er mithilfe der von ihm entwickelten Inertgas-Kondensations-Methode nanokristalline Strukturen herstellen konnte. Dabei wird ein Metall innerhalb einer evakuierten Kammer verdampft, anschließend wird die Kammer mit einem Inertgas befüllt. Durch

Kollision mit den Gasatomen verlieren die Metallatome ihre kinetische Energie und kondensieren in Form von kleinen Partikeln. Diese werden in einem Kompaktionsprozess zu einem massiven Material geformt. Damit können nanostrukturierte Materialien mit gleichachsigen Körnern produziert werden, die Korngröße beträgt dabei wenige Nanometer und ist eine Funktion des Inertgasdruckes, der Verdampfungsrate und der Gaskomposition [2]. Diese Methode ist jedoch anfällig für Verunreinigungen und die hergestellten Materialien zeigen Porosität [5]. Dies ist in jeden Fall unerwünscht, da die Porosität die mechanischen Eigenschaften, wie z.B. die Festigkeit von Materialien, wesentlich verändert. Andere „bottom-up“-Methoden sind das mechanische Legieren und die Elektrodeposition. Im folgenden werden jedoch Verfahrensweisen der massiven plastischen Verformung („severe plastic deformation“ (SPD)) betrachtet, deren Anwendung das Potential besitzt, nicht nur die Festigkeit eines Materials durch Kornverfeinerung zu verbessern, sondern auch die Duktilität zu erhalten bzw. zu verbessern [6]. Die Duktilität in nanokristallinen Materialien ist auf Verformungsmechanismen zurückzuführen, die erst bei kleinen Korngrößen einsetzen [7].

Beim Hochdruck-Torsions-Verfahren (HPT) befindet sich eine Scheibe des zu verformenden Materials zwischen zwei Stempeln, die gegeneinander rotiert werden. Durch die Ausübung eines hohen Druckes auf die Proben sind sehr hohe Verformungsgrade möglich. Damit ist auch die Verformung von sehr spröden Materialien durchführbar, was HPT attraktiv für die Verformung von intermetallischen Phasen macht. Die induzierte Scherverformung γ_s ist eine Funktion des Probenradius r , der Dicke der Probe h und der erzielten Rotationen N und wird mit

$$\gamma_s = \left(\frac{2\pi N \cdot r}{h} \right) \quad (2)$$

angegeben [8]. Die Kompression der Probe (Anfangsdicke h_0 , Enddicke h) berücksichtigend lässt sich auch der Gesamtverformungsgrad γ angeben [9]:

$$\gamma = \left(\frac{2\pi N \cdot r \cdot h_0}{h^2} \right) \quad (3)$$

Für hohe Verformungsgrade ($2\pi N r / h \gg 1$) kann die Kompression jedoch vernachlässigt werden und die angegebenen Verformungsgrade sind nahezu ident.

Beim Walzen und Falten (W&F) [10] werden Folien des Ausgangsmaterials zunächst

auf die Hälfte ihrer Ausgangsdicke gewalzt und anschließend in zwei Schichten übereinandergelegt, sodass der Vorgang wiederholt werden kann. Dadurch werden nach jedem W&F-Vorgang $n \cdot 2^n$ einzelne Schichten erzeugt, deren Dicke auf $l = l_0/2^n$ reduziert wird [11]. Diese SPD Technik unterscheidet sich durch den jeweils zusätzlichen Faltvorgang vom herkömmlichen Kalt-Walzen (KW), das schon viele Jahre in der Industrie eingesetzt wird. Durch die Abwesenheit von Schmiermitteln unterscheidet sich W&F auch von der „accumulated roll-bonding“ Technik, dadurch können die einzelnen Schichten nicht voneinander abgleiten und die resultierende Scherspannung ist sehr viel größer [11]. Im Vergleich zu HPT kommt W&F ohne die Anwendung eines hohen hydrostatischen Druckes aus und der damit verbundenen Temperaturentwicklung bei der Verformung, die zu dynamischer Erholung führen kann. Weiters ist die zu verformende Probenmenge bei HPT stark begrenzt, üblicherweise werden zylindrische Proben mit einem Durchmesser von $D = 8 \text{ mm}$ und einer Höhe von $h = 1 \text{ mm}$ verformt [12]. W&F besitzt hingegen das Potential große Materialmengen effizient zu verformen. Wird die Materialdicke bei jedem Schritt n um die Hälfte reduziert, kann die plastische Verformung ϵ durch Anwendung des von Mises Kriterium angegeben werden [13]:

$$\epsilon = \left(\frac{2}{\sqrt{3}} \ln \frac{1}{2} \right) \cdot n \quad (4)$$

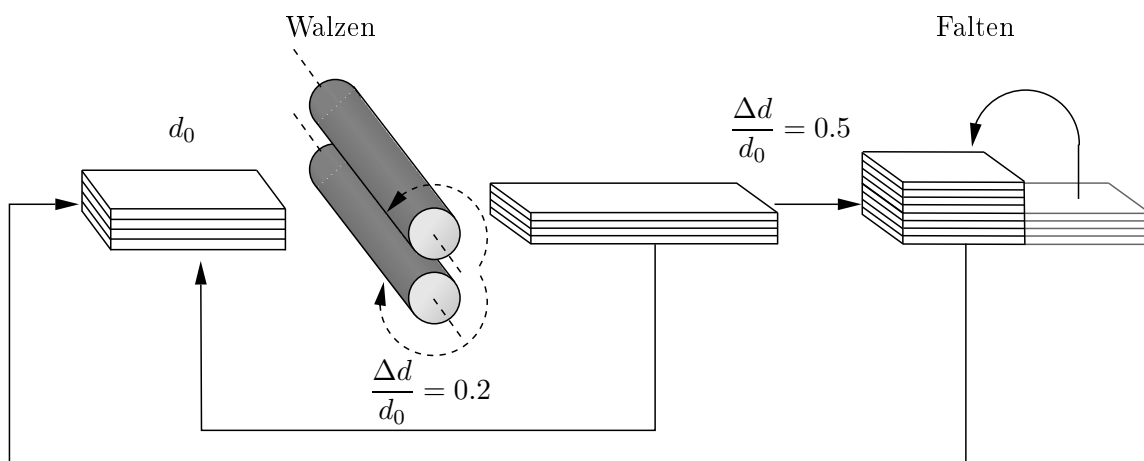


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der W&F-Technik: Die zu verformende Probe wird zunächst in mehreren Schritten auf die Hälfte der Ausgangsdicke d_0 reduziert. Üblicherweise wird eine Dickenreduktion $\Delta d/d_0$ von 0.2 pro Walzschritt verwendet. Im anschließenden Faltvorgang wird die Probe zerteilt und in zwei Schichten übereinandergelegt. Diese Schrittfolge bildet einen W&F-Vorgang.

1.2 Das System FeAl

Im Phasendiagramm von FeAl tritt die B2 geordnete, intermetallische Verbindung FeAl bei Raumtemperatur im Bereich von 36.5 – 50 at.% Al [14] auf und bleibt im gesamten Temperaturbereich bis zum Schmelzpunkt erhalten. In einer geordneten Legierung besetzen die Atome der Komponenten bestimmte Plätze der Einheitszelle und bilden ein Überstrukturgitter. Bei einer nicht-stöchiometrischen Zusammensetzung können Punktdefekte die Überstruktur erhalten. Im Falle von FeAl kann das Existenzgebiet der B2-Phase so auf einen Konzentrationsbereich erweitert werden, der weit von der stöchiometrischen Zusammensetzung (50% Fe, 50% Al)¹ der B2-Phase abweicht. Auf der eisenreichen Seite des B2 Phasengebietes besetzen die zusätzlichen Eisenatome Plätze des Aluminium-Untergitters, das Eisen-Untergitter bleibt jedoch nur von Eisenatomen besetzt. Im aluminiumreichen Existenzgebiet werden Dreifach-Punktdefekte gebildet, diese bestehen jeweils aus zwei Leerstellen im Aluminium-Untergitter und einem Aluminiumatomen im Eisen-Untergitter [15]. Unter energetischen Gesichtspunkten ist die notwendige Bedingung für die Bildung einer Überstruktur eine negative Vertauschungsenthalpie.

¹Im folgenden sind alle Konzentrationsangaben in Atomprozent gegeben.

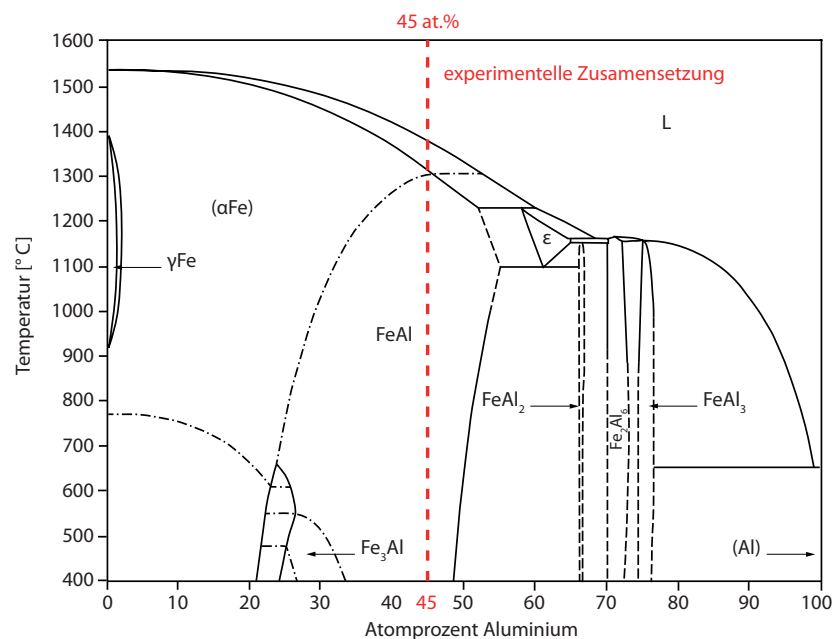


Abbildung 1.2: Binäres Phasendiagramm von FeAl. Eingezeichnet ist die experimentelle Zusammensetzung der Legierung, die für diese Arbeit verformt wurde.

Nach: [16]

Im Sinne der regulären Lösung kann die Vertauschungsenthalpie H als Differenz zwischen den gleichnamigen Bindungsenthalpien H_{AA} und H_{BB} und der ungleichnamigen Bindungsenthalpie H_{AB} angegeben werden [17]:

$$H = H_{AB} - \frac{1}{2}(H_{AA} + H_{BB}) < 0 \quad (5)$$

Die Bildung einer Überstruktur durch ungleichnamige Bindungen stellt demnach die energetisch günstigste Anordnung der Atome dar. Für hinreichend hohe Temperaturen wird die Entropie und damit die maximale Anordnungsmöglichkeit der Atome untereinander entscheidend und die Überstruktur wird zugunsten einer Minimierung der freien Enthalpie des Materials zerstört. Die Temperatur, bei der die Überstruktur und somit die Ordnung vollständig zusammenbricht, wird als kritische Temperatur T_c bezeichnet. Für B2-FeAl liegt diese Temperatur bei $T_c \approx 1400^\circ\text{C}$ [18] und somit über der Schmelztemperatur des B2-Bereiches, die Legierung liegt daher bis in die Schmelze hinein geordnet vor.

Nach einem Vorschlag von Bragg und Williams kann der Grad der Ordnung mit dem Fernordnungsparameter s charakterisiert werden [19]: Für eine zwei-komponentige Legierung der Atomsorten A und B, wobei die Konzentration der gesamten A-Atome durch c_A und die Konzentration der A-Atome auf dem A-Untergitter durch C_A gegeben ist, kann der Fernordnungsparameter S mit

$$S = \frac{C_A - c_A}{1 - c_A} \quad (6)$$

angegeben werden. Für eine Überstruktur mit stöchiometrischen Zusammensetzung gilt $c_A = 0.5$ und die Gleichung vereinfacht sich zu:

$$S(c_a = 0.5) = 2C_A - 1 \quad (7)$$

Der Fernordnungsgrad S kann über mehrere physikalischen Methoden bestimmt werden. Eine Möglichkeit ist das Auftreten von Überstrukturlinien bei Streuexperimenten. Voraussetzung dafür ist ein unterschiedliches Streuvermögen der Atomsorten, was zu einer Verletzung der Auswahlregeln für die auftretenden Reflexe führt, die sonst in der ungeordneten Legierung gelten.

Die Einheitszelle der B2 Struktur besteht aus jeweils einem Aluminiumatom an der

Position $[000]$ und einem Eisenatom an der Position $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$. Der Strukturfaktor ergibt:

$$\begin{aligned}
 F_{hkl} &= f_{Al} \cdot e^{2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)} + f_{Fe} \cdot e^{2\pi i(h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot \frac{1}{2})} \\
 &= f_{Al} + f_{Fe} \cdot e^{\pi i(h+k+l)} \\
 &= f_{Al} + f_{Fe} \text{ (für } h+k+l \text{ gerade)} \\
 &= f_{Al} - f_{Fe} \text{ (für } h+k+l \text{ ungerade)}
 \end{aligned} \tag{8}$$

Für eine entordnete, statistisch verteilte Legierung gelten die regulären Auswahlregeln für ein kubisch-raumzentriertes (krz) Gitter, jedoch mit einem Formfaktor $\bar{f}$, der sich aus den mit der Konzentration der Legierung gemittelten Formfaktoren f_{Al} und f_{Fe} ergibt:

$$\begin{aligned}
 F_{hkl} &= \bar{f} \cdot e^{2\pi i(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)} + \bar{f} \cdot e^{2\pi i(h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot \frac{1}{2})} \\
 &= \bar{f}(1 + e^{\pi i(h+k+l)}) \\
 &= 2\bar{f} \text{ (für } h+k+l \text{ gerade)} \\
 &= 0 \text{ (für } h+k+l \text{ ungerade)}
 \end{aligned} \tag{9}$$

Die Reflexe, die aus $h+k+l=\text{ungerade}$ entstehen werden Überstrukturreflexe genannt. Die Reflexe, die aus $h+k+l=\text{gerade}$ hervorgehen, sind die regulären krz Reflexe und werden als Matrixreflexe bezeichnet. Mögliche Gleitrichtungen bei der plastischen Verformung von B2-FeAl sind $\langle 111 \rangle$ und $\langle 100 \rangle$ [20]. Findet die Gleitung entlang $\langle 111 \rangle$ statt, geschieht dies über gekoppelte $a/2\langle 111 \rangle$ Partialversetzungen, die über einen Antipha-

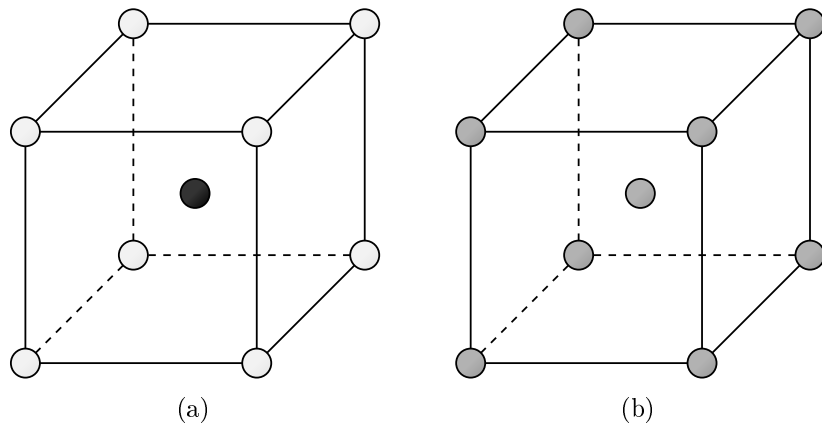


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der B2-Einheitszelle (a) und der krz-Einheitszelle (b), die einer ungeordneten B2-Einheitszelle entspricht. Dargestellt für stöchiometrische Zusammensetzung.

senfehler (APB) auf der 110-Ebene miteinander verbunden sind. Dessen Begrenzungsflächen stellen Fehler im Kristallgitter dar und sind in FeAl mit einem zusätzlichen Energiebeitrag von ca. 490 mJ/m^{-2} verbunden [21]. In schwach verformten Material treten die Antiphasenflächen in Form von Röhren auf [22], diese sind entlang der $[111]$ -Richtung orientiert und weisen Durchmesser im Bereich von wenigen Nanometern auf.

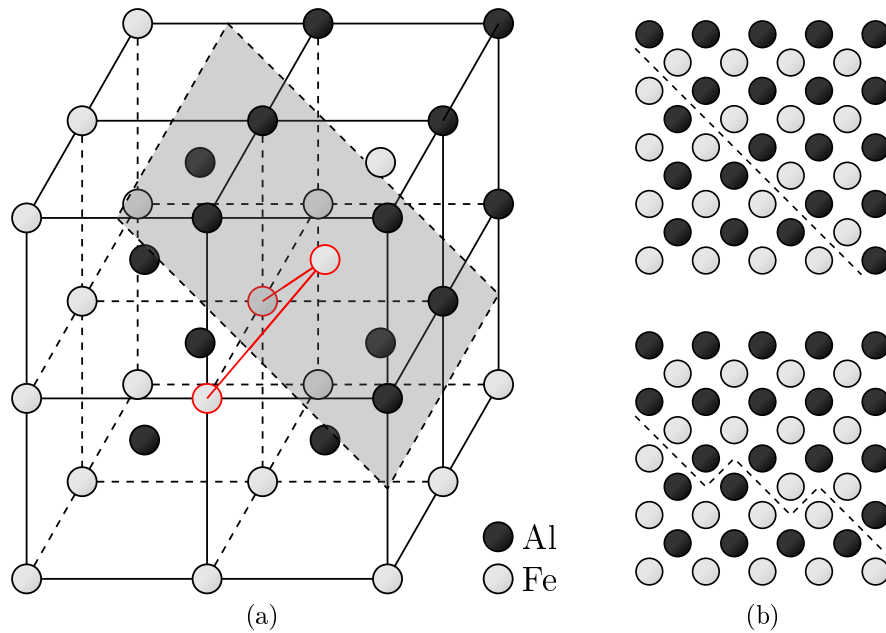


Abbildung 1.4: Lage einer 110-Antiphasenfläche im B2-Kristallgitter (a). Eisenatome entlang dieser Flächen besitzen bei stöchiometrischer Zusammensetzung zwei nächsten Nachbarn (NN) Eisenatome. Die NN sind in dieser Abbildung rot gekennzeichnet: In der 100-Projektion (b) ist nur ein NN Eisenatom zu sehen. Im Falle einer gestuften Antiphasenfläche trägt bei stöchiometrischer Zusammensetzung noch ein weiteres Eisenatom zu den NN bei.

Intermetallisches FeAl zeichnet sich durch wertvolle Eigenschaften aus, die es zu einem attraktiven Werkstoff für strukturelle Anwendungen macht: Geringe Dichte, hohe Schmelztemperaturen, gute Leitfähigkeit, gute Beständigkeit gegenüber Oxidation, Sulfidation und Carbonisation und eine herausragende Festigkeit bei erhöhten Temperaturen [23–25]. Die für intermetallische Phasen charakteristische geringe Duktilität bei Raumtemperatur ist jedoch ein Nachteil bei der Verarbeitung von FeAl. Nanostrukturierung und Entordnung von FeAl besitzen das Potential die geringe Duktilität zu verbessern.

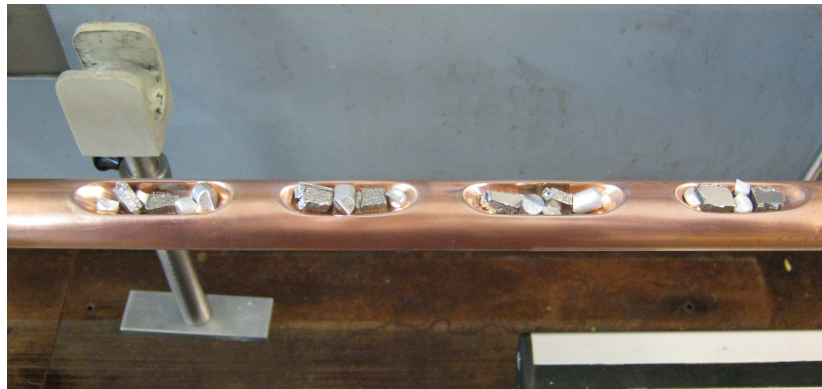
1.3 Ziel der Arbeit

W&F ist eine Methode, bei der durch massive plastische Verformung des Ausgangsmaterials nanostrukturierte Materialien erzeugt werden können. In der vorliegenden Arbeit wird intermetallisches, einkristallines FeAl mit W&F zu unterschiedlichen Graden verformt, die so induzierte Verformungsstruktur wird hinsichtlich Mikrostruktur und thermischer Stabilität mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Dynamischer Differenzkalometrie (DSC) charakterisiert. Die verformungsinduzierte Entordnung von B2 geordnetem FeAl führt zu einem Übergang des ursprünglich paramagnetischen Zustandes in einen induzierten ferromagnetischen Zustand. Dies wird anhand von magnetischen Messungen quantifiziert. Es ist außerdem von Interesse, die gewonnenen Ergebnisse mit denen der Literatur zu vergleichen, in denen durch andere Verformungstechniken nanokristallines, entordnetes FeAl erzielt wird.

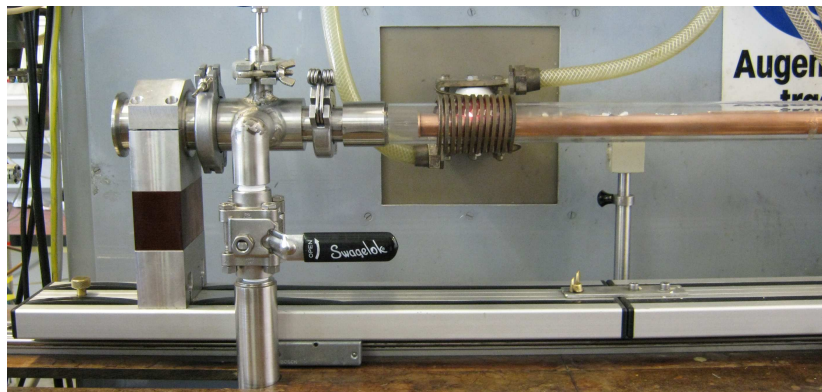
2 Experimentelle Methoden

2.1 Herstellen der Ausgangslegierung

Die Ausgangslegierung wurde aus hochreinen Metallen (Fe: 99.99%, Al: 99.9997%) hergestellt. Das Massenverhältnis beider Komponenten wurde mit einer Präzisionswaage auf 1 mg genau abgewogen, sodass die Aluminiumkonzentration 45% beträgt. Diese Konzentration befindet sich genau in der Mitte des B2-Bereiches. Es wurden jeweils 4 Portionen von 4 g abgewogen. Das Einschmelzen wurde mit der „Kalten Rinne“ realisiert: Die Portionen befinden sich in Vertiefungen eines Kupferrohres, das mit kaltem Wasser durchflossen wird. Die Legierung wird über eine Spule induktiv aufgeschmolzen. Dabei fließt ein mittelfrequenter Wechselstrom ($f = 400 \text{ kHz}$) durch eine Spule und erzeugt ein magnetisches Wechselfeld, das im Material Wirbelströme erzeugt, dessen Verluste das Material erhitzt.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 2.1: Die „Kalte Rinne“: (a) zeigt das Kupferrohr mit den abgewogenen Portionen Eisen und Aluminium. Der Schmelzvorgang geschieht unter einem konstanten Argonfluss (b). Jede abgewogene Portion wird unter Wenden mehrmals eingeschmolzen, um Homogenität der Legierung zu erzielen (c). Zwischen den Schmelzvorgängen wird der Zylinder mit Argon gespült, um die Oxidbildung der Legierung zu verhindern.

2.2 Ziehen der Einkristalle

Bei der Herstellung eines Einkristalls muss der Thermodynamik der Legierung gerecht werden. Zwei Faktoren sind dabei entscheidend: Zum einen muss die Zeit und die Temperatur so gewählt werden, dass sich die Ordnung über Diffusion vollständig einstellt. Zum anderen ist der Sättigungsdampfdruck der Legierung ebenso entscheidend für Materialverluste durch Abdampfen einer oder beider Komponenten. Im Fall von FeAl liegt die Schwierigkeit dabei in der Wahl der Temperatur, da die Schmelztemperaturen der beiden Elemente sehr unterschiedlich sind (Al: $T_s = 660.37^\circ\text{C}$, Fe: $T_s = 1535^\circ\text{C}$ [26]). Die Temperatur des Ofens liegt über der Schmelztemperatur von Aluminium, s.d. tendenziell mehr Aluminium abdampft. Die Haltezeit muss deshalb so gering wie möglich gehalten werden, um eine Veränderung der Legierungskonzentration zu vermeiden. Die Einkristalle wurden mit einem modifizierten Bridgeman-Verfahren hergestellt. Eine Beschreibung der Apparatur findet sich in [27]. Die Legierung befindet sich dabei in einer Aluminiumoxid-Kokille, der Ofen wird mit einer Geschwindigkeit von ca. 1 cm/h über die Kokille gefahren, sodass sich die „heisse Zone“ des Ofens mit der selben Geschwindigkeit über die Legierung bewegt. Anschließend wurden die Einkristalle für eine Woche bei einer Temperatur von $T = 400^\circ\text{C}$ gehalten, um Leerstellen auszuheilen und um den größtmöglichen Ordnungsgrad einzustellen. Diese Wärmebehandlung wurde entsprechend der Publikation [28] durchgeführt.

2.3 Verformung

Der FeAl Einkristall wird zunächst funkenerosiv in mehrere 0.8 mm dicke Scheiben geschnitten. Diese werden dann mit einem SiC Schleifpapier der Körnung 600 geschliffen, bis die Rückstände der Funkenerosion entfernt sind und sich eine glänzende Oberfläche zeigt. Diese geschliffenen Scheiben des Ausgangsmaterials werden im Folgenden die Proben für die nächsten Schritte bilden. Bei der Verformung mittels W&F wird die Probe zwischen zwei Federstahlblechen platziert und durch wiederholtes Walzen zunächst auf die Hälfte ihrer Anfangsdicke reduziert. Der Federstahl muss dabei so gewählt werden, dass einerseits eine gewisse Duktilität beim Walzen gewährleistet ist, um Rissbildung und Bruch der Bleche zu verhindern. Andererseits sollte die Festigkeit der Bleche über der von B2 FeAl liegen, damit der Großteil der Verformungsenergie in die Verformung des Materials geht und nicht in die Verformung der Bleche. Diese

Eigenschaften erfüllt Federstahl. Um die Festigkeit des Federstahls noch zu verbessern, werden die Bleche außerdem mehrmals stark vorgewalzt. Die Walzbleche und die Proben werden zu Beginn mit Aceton gereinigt um Öle und Fette von der Oberfläche zu entfernen. Über die Schlitzdicke zwischen zwei gegeneinander rotierenden Walzen kann die Stärke der Kompression und Verformungsgeschwindigkeit geregelt werden. Die Walzen drehen mit einer Winkelgeschwindigkeit $\omega = 0.03 \text{ s}^{-1}$. Aus dem Radius der Walzen mit $r = 60 \text{ mm}$ und einem Durchmesser der Proben von $d \approx 10 \text{ mm}$ kann die Zeit ermittelt werden, in der eine bestimmte Dickenreduktion der Probe erzielt wird. Nimmt man eine Dickenreduktion bei jedem Walzschrift von jeweils 0.2 an, ergibt sich eine Verformungsgeschwindigkeit von $v = 0.04 \text{ mm/s}$.

Das Walzen von intermetallischen Legierungen ist i.A. ein mühsames Unterfangen, da die begrenzte Duktilität dieser Legierungen schnell zu Rissbildung und Bruch führt. Die weiteren Walzschrift nach dem Bruch bestehen somit in einem Zusammenlegen der Bruchstücke bis zum Falten, der aus einem Übereinanderlegen der Bruchstücke in zwei Ebenen besteht, was der in Kapitel 1.1 beschriebenen W&F-Technik annähernd entsprechen sollte. Die Einhaltung einer festen Walzrichtung ist in diesem Falle jedoch nicht möglich. Bei dem auf einen Faltvorgang folgenden Walzschrift wurde mit einer stärkeren Kompression gearbeitet, um bestmögliche Bindung der Bruchstücke untereinander zu realisieren. Die Anzahl der beim W&F erzeugten Schichten steigt mit jedem Faltvorgang n auf 2^n . Für niedrig verformte Proben ($\epsilon = 0.8 - 3.2$) sind die einzelnen Schichten relativ gut gebunden. Bei höheren Verformungsgraden ($\epsilon \geq 3.2$) nimmt der Anteil der Grenzflächen jedoch weiter zu, sodass die Bindung der Schichten limitiert ist. Dies ist auf die hohe Schmelztemperatur von intermetallischen Verbindungen zurückzuführen. Jeder Faltvorgang führt durch eine wachsende Anzahl der freien Volumina zwischen den Schichten zu einem Anwachsen der Porosität des Materials. Dadurch ist die mögliche mechanische Behandlung und die Handhabung der verformten Proben limitiert.

2.4 Mikrohärte

Die massive plastische Verformung von einkristallinem FeAl erzeugt sehr hohe Defektdichten, die zu einer Verfestigung des Materials führen. Diese Verfestigung ist das Resultat komplexer Wechselwirkungen der Defekte im Kristallgitter: Die Verformbarkeit eines Materials hängt von der Anzahl und Beweglichkeit von Gleitsystemen ab, in denen sich die Versetzungen bewegen. Wird diese Bewegung erschwert oder blockiert, kann eine Verfestigung einsetzen. So können beispielsweise Versetzungen über ihr Spannungsfeld miteinander wechselwirken und ihre Bewegung gegenseitig blockieren. Eine Wechselwirkung der Versetzungen mit Punktdefekten im Gitter kann wiederum dafür sorgen, dass andere Gleitsysteme aktiviert werden und die Bewegung auf anderen Gleitebenen stattfindet. In nanokristallinen Materialien ist eine Verfestigung auf den hohen Anteil an Korngrenzen zurückzuführen, an denen die Versetzungen gestaut werden. Diese Abhängigkeit ist durch die Hall-Petch-Beziehung gegeben [1]:

$$\sigma_R = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{d}} \quad (10)$$

Dabei bezeichnet σ_R die Fließgrenze Materials und d die Korngröße des Mikrostruktur. Die Größen σ_0 und K stellen materialspezifische Konstanten dar.

Die Bestimmung der Mikrohärte nach Vickers ist ein Indenterverfahren, bei dem eine pyramidenförmige Diamantspitze mit einem Öffnungswinkel von 136° mit einer definierten Kraft F in das zu untersuchende Material gedrückt wird. Die lokale Eindrucksfläche wird über die Vermessung der Diagonalen d_1 und d_2 mit einem Lichtmikroskop bestimmt [29]:

$$HV = \frac{0.102 \cdot 2 \cdot F \cdot \sin \frac{136}{2}}{d^2} \approx 0.1891 \frac{F}{d^2} \quad (11)$$

Dabei bezeichnet d den Mittelwert der beiden gemessenen Diagonalen d_1 und d_2 . Der hier verwendete MHT-4 Indentor wird mit einer Kraft von 2 N genutzt, die Diamantspitze fährt dabei zunächst mit einem Kraftgradienten von 0.1 N/s in das Material und hält die Maximalkraft für 10 s lang. Die Eindrücke werden mit einer CCD-Kamera eines Zeiss Axioplan Lichtmikroskops aufgenommen und mit einem Bildverarbeitungsprogramm vermessen. Die Mikrohärtebestimmung stellt ein im Gegensatz zu Zugversuchen einfach realisierbares Prüfverfahren dar, eine Umrechnung der Härte in Festigkeit ist jedoch nur bedingt möglich.

2.5 Elektronenmikroskopie

2.5.1 Beugungskontrast im Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Die Beugung von Elektronen am Kristallgitter wird im allgemeinen durch die Bragg-Gleichung beschrieben:

$$\frac{2 \sin \Theta}{\lambda} = \frac{n}{d_{hkl}} = |\Delta K| \quad (12)$$

Diese Gleichung enthält die Bedingung für die konstruktive Interferenz von Teilwellen, die an verschiedenen parallelen Netzebenen des Kristalls reflektiert werden. Dabei bezeichnet 2Θ den Streuwinkel, für den die konstruktive Interferenz auftritt, λ ist die Wellenlänge der Elektronen, n bezeichnet die Ordnung der Beugung und ΔK ist der Streuvektor im reziproken Raum. Die Größe d_{hkl} ist der Netzaabstand der Ebenenschar an der reflektiert wird, diese wird durch die Millerschen Indizes h, k, l parametrisiert. Für ein kubisches Gitter mit der Gitterkonstanten a gilt die Gleichung:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (13)$$

Aus der Reziprozität zwischen realem und reziprokem Raum folgt die Relation:

$$d_{hkl} = \frac{1}{|\vec{g}|} \quad (14)$$

Dabei bezeichnet $\vec{g}$ einen Gittervektor des reziproken Raumes. Mit Gl.(13) ergibt sich:

$$\Delta \vec{K} = \vec{g} \quad (15)$$

Diese Gleichung wird als Laue-Gleichung bezeichnet und gibt die Bedingung für konstruktive Interferenz der Elementarwellen im reziproken Raum an. Demnach tritt nur dann konstruktive Interferenz ein, wenn die Änderung des Wellenvektors $\Delta \vec{K}$ ein reziproker Gittervektor ist. Um diese Streubedingung für verschiedene Richtungen in einen Kontrast zu überführen, bedient man sich der Objektiv-Blende, die in die hintere Brennebene der bildgebenden Objektivlinse gebracht wird. Der damit erzeugte Kontrast wird Beugungskontrast genannt.

Für ein Hellfeldbild wird die Blende um die nullte Beugungsordnung gelegt, dies entspricht den Elektronen, die nicht oder nur wenig gestreut werden. Deshalb erscheinen die Bereiche bzw. die Kristallite der Probe, die in Bragg-Bedingung sind, dunkel. Dazu

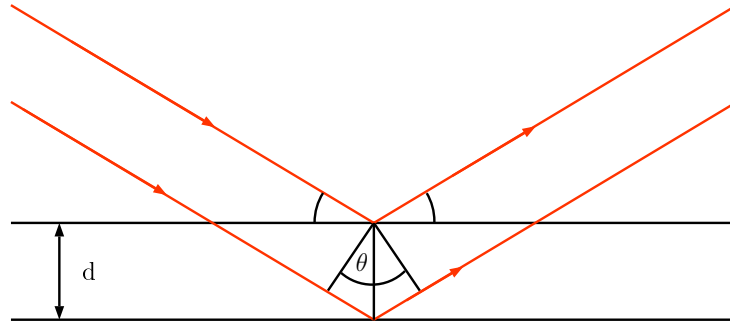


Abbildung 2.2: Konstruktion zur Herleitung der Bragg-Gleichung. Teilwellen, die an parallelen Ebenen reflektiert werden besitzen einen Wegunterschied $\Delta t = 2d \sin \Theta$. Konstruktive Interferenz tritt genau dann auf, wenn $\Delta t = \lambda$.

invertiert verhält sich das Hell-/Dunkel-Verhältnis in einem Dunkelfeldbild: Hier wird durch zusätzliche Ablenkspulen hinter der Objektivlinse das Beugungsmuster in Richtung des Zentralstrahls verkippt, sodass eine Beugungsordnung durch die zentrierte Objektivblende tritt, die so wiederum allein zur Bildentstehung beiträgt. Dabei erscheinen die Bereiche bzw. Kristallite im Bild hell, die die Bragg-Bedingung in diese Richtung erfüllen.

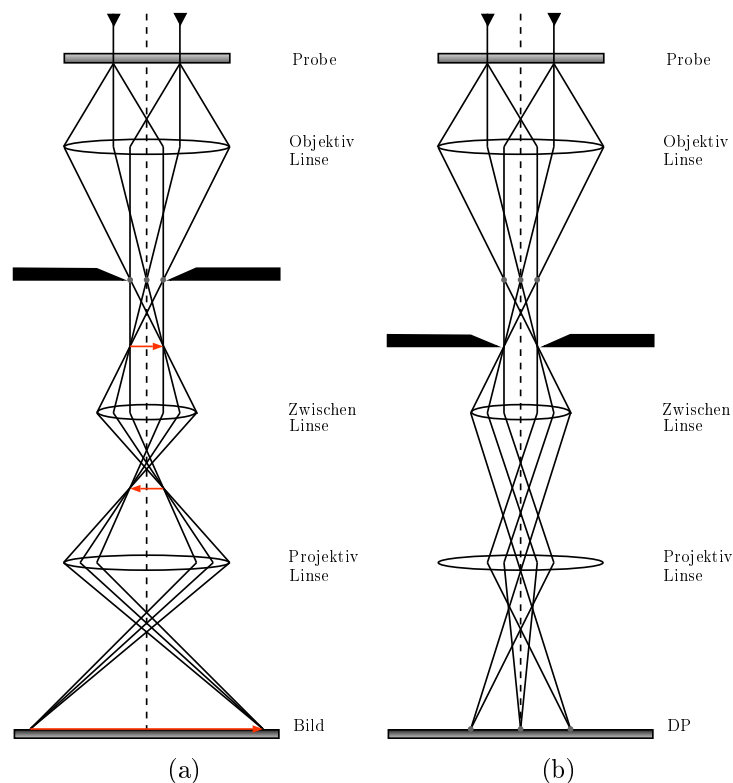


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Abbildungsmodem im TEM: Je nach Lage der Blende in der TEM-Säule, werden entweder Beugungsordnungen ausgewählt, die zur Bildgebung beitragen sollen (Hell-/Dunkelfeldabbildung (HF/DF), Abb.(a)) oder Bereiche des Zwischenbildes begrenzt, die ein Beugungsbild erzeugen („selected area diffraction“ (SA), Abb.(b)). Nach: [30].

2.5.2 TEM-Präparation

Bei der Präparation von TEM-Proben unterscheidet man im allgemeinen zwischen zwei Verfahren: Elektropolieren und Ionenmühlen.

Das Elektropolieren ist ein elektrochemisches Verfahren, bei dem die Oberflächenrauheit durch Abtragen des Materials verringert wird. Dabei wird an der Probe und an den Elektroden eine Spannung angelegt, s.d. die Probe als Anode fungiert. Über eine Elektrolyt wird das durch den Elektronenstrom abgetragene Material zu der Kathode transportiert und dort abgeschieden. Dieses Verfahren kann somit als Umkehr der Galvanisierung betrachtet werden, bei dem man durch Umpolen der Spannung eine geregelte Abscheidung eines Metalls an einem Probenstück auslöst. Durch eine Lichtquelle und ein Detektor vor bzw. hinter der Probe wird die Abschaltautomatik geregelt: Die Spannung wird in dem Moment heruntergeregelt, in dem eine bestimmte Lichtintensität auf den Detektor fällt. Die Probe muss dann sofort aus dem Elektrolyt entfernt werden, um eine weitere Abtragung von Material zu verhindern. Parameter dieses Verfahrens sind die elektrische Spannung, Dauer der Abtragung, Temperatur und die Wahl des Elektrolyts. Insbesondere gibt es einen speziellen Satz an Parametern, die eine ideale Abtragbedingung für ein bestimmtes Material gewährleistet. Für FeAl muss dieser Satz nicht getestet werden, sondern kann der Publikation von [31] entnommen werden. Das Ionenmühlen ist ein mechanisches Verfahren, bei dem durch Impulsübertrag von beschleunigten Ionen auf die Atome des Materials die Probe Atom für Atom abgetragen wird. Die Probenkammer steht dafür unter Vakuum. Parameter dieser Abtragungstechnik sind Masse und Ladung der Ionen, Beschleunigungsspannung, Winkel der Bestrahlung und Rotationsgeschwindigkeit der Probe. Die in diese Arbeit benutzte Ionenmühle arbeitet in einem TWIN-Modus, mit dem die Probe beidseitig bestrahlt werden kann und so verhindert wird, dass abgetragene Atome sich an der Unterseite der Probe wieder anlagern.

In dieser Arbeit konnten zwei TEM-Proben präpariert werden. Beide Proben wurden auf einen unterstützenden Molybdän Ring leitend aufgeklebt, um die Handhabung der spröden Proben zu vereinfachen. Die TEM-Probe, die von dem einmal gefalteten Material stammt, konnte rein elektrolytisch präpariert werden. Bei der TEM-Probe, die von dem Material stammt, das mit acht W&F-Schritten verformt wurde, ist die Porösi-

tät der entscheidende Faktor. Durch einen Pressvorgang mit acht GPa wurde die Probe zunächst kompaktiert und dann auf den unterstützenden Ring geklebt. Elektropolieren führte zu einer unzureichenden Dünnung der Probe, sodass die Probe anschließend mit der Ionenmühle nachgedünnt werden musste.

2.5.3 Topographiekontrast im Rasterelektronenmikroskop (REM)

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird ein konvergenter Elektronenstrahl über die Probe hinweggefahren, sodass sich eine Vielzahl von Messsignalen ergibt: Neben der charakteristischen und kontinuierlichen Röntgenstrahlung, die sich aus elastischen bzw. inelastischen Stoßprozessen des Elektronenstrahls mit den Hüllenelektronen der Atome ergeben, treten aus der Probe aufgrund elastischer (Rückgestreute Elektronen) und inelastischer (Sekundärelektronen) Wechselwirkung Elektronen aus. Die Sekundärelektronen besitzen relativ niedrige Energien $E \leq 50 \text{ eV}$ [32]. Diese kommen aus einem relativ geringen Bereich der Oberflächen und erhalten Informationen über die Topographie der Probe.

2.6 Magnetometer

B2 FeAl ist im unverformten Zustand paramagnetisch. Durch die verformungsinduzierte Entordnung ändern sich die Nachbarschaftsverhältnisse der Eisenatome, was zu einer Änderung der magnetischen Eigenschaften führt. Die Sättigungsmagnetisierung und die temperaturabhängige Magnetisierung sind ein Maß für den Grad der Entordnung und können mithilfe einer Faraday Balance ermittelt werden: Dazu wird die zu untersuchende Probe der Masse m in ein inhomogenes Magnetfeld gebracht, das durch zwei gekrümmte Polschuhe eines Elektromagneten erzeugt wird. Ist der Feldgradient des magnetischen Feldes dB/dz und die auf die Probe wirkende Kraft F bekannt, kann das magnetische Moment μ sowie die Magnetisierung M der Probe über

$$F = \mu \cdot \frac{dB}{dz} \quad (16)$$

$$\mu = M \cdot m$$

bestimmt werden. Durch eine Pendelaufhängung der Probe innerhalb eines Quarzzylinders, kann die Kraft über eine Waage ermittelt werden, die die Kraft auf die Probe mit der Gewichtskraft einer entsprechenden Masse abgleicht. Die Polschuhe sind dabei so geformt, das im Probenbereich ein konstanter Feldgradient herrscht. In dem hier verwendeten Magnetometer beträgt dieser Bereich eine Länge von 5 mm.

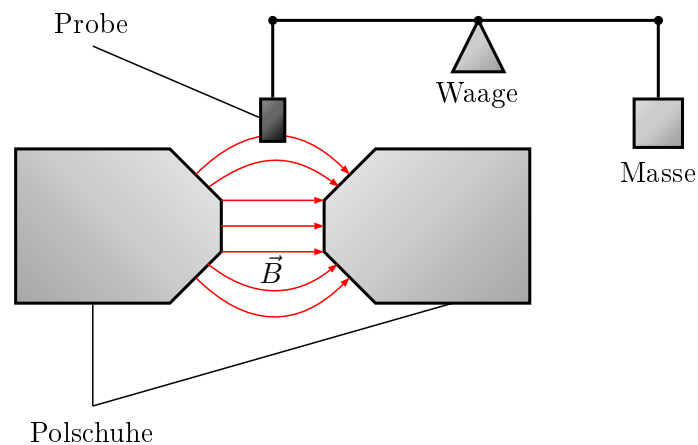


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung einer Faraday-Waage: Die gekrümmten Polschuhe erzeugen ein inhomogenes Magnetfeld, in dem die Probe entsprechend ihres magnetischen Moments eine Kraftwirkung erfährt. Die Waage gleicht die Kraft mit der Gewichtskraft einer entsprechenden Masse ab.

2.7 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

2.7.1 Theoretische Überlegungen [33]

Die Wärmestrom-DSC ist ein thermisches Analyseverfahren zur Messung aufgenommener bzw. abgegebener Wärmemengen. Dabei werden die zu untersuchende Probe und eine Referenzprobe einem Temperaturverfahren ausgesetzt. Wird in der Probe Wärme frei oder aufgenommen, wird ein Temperaturunterschied ΔT zwischen Probe und Referenz verzeichnet, der intern als Wärmefluss ϕ_r umgerechnet wird.

Die funktionelle Abhängigkeit von $\phi(\Delta T)$ kann für verschiedene Näherungen abgeleitet werden [33]. Analytische Lösungen existieren jedoch nur für einfache Rand- bzw. Anfangswertprobleme, die wirklichen Bedingungen der DSC können durch numerisches Lösen exakter approximiert werden.

In der einfachsten Approximation geht man von einem abgeschlossenen System aus, Probe und Referenz besitzen dabei temperaturunabhängige Wärmekapazitäten C_P und C_R und können nicht miteinander thermisch wechselwirken. Die Probertemperaturen entsprechen den an den Temperatursensoren gemessenen Temperaturen. In der Probe wird ein konstanter Wärmefluss ϕ_r frei. Probe und Referenz werden über wärmeleitende Scheiben durch Kontakt mit einem Ofen unabhängig voneinander erhitzt, für beide Subsysteme gilt die Wärmeleitungsgleichung:

$$\begin{aligned}\frac{\phi_P}{A} &= \lambda \frac{T_O - T_P}{\Delta l} \\ \frac{\phi_R}{A} &= \lambda \frac{T_O - T_R}{\Delta l}\end{aligned}\tag{17}$$

Dabei bezeichnet T_O die Temperatur des Ofens und T_P , T_R Proben- und Referenztemperatur. Die Größe Δl bezeichnet die Länge, über die ein Temperaturgradient verzeichnet wird. Wird in der Probe zusätzliche Wärme frei, steigt die Probertemperatur T_P um einen Wert ΔT . Der Wärmefluss vom Ofen zur Probe verringert sich demzufolge um einen Wert

$$\phi_r = \frac{A\lambda}{\Delta l} \Delta T\tag{18}$$

Im Referenzsystem findet keine zusätzliche Wärmeproduktion statt, der Wärmefluss der Probe kann also als Differenz der Wärmeströme ϕ_P und ϕ_R angegeben werden:

$$\phi_r = \phi_P - \phi_R = -\frac{A\lambda}{\Delta l} (T_P - T_R) = -\frac{A\lambda}{\Delta l} \Delta T = -c \cdot \Delta T\tag{19}$$

In dieser einfachsten Approximation ist das Messsignal ΔT dem ausgegebenen Wärmefluss proportional. Hier bezeichnet c eine Konstante, die den Eigenschaften des Wärmeleitungsweges zwischen Ofen und Proben entspricht.

Möchte man auch auf Nicht-Gleichgewichtszustände Bezug nehmen, die durch Reaktionen oder Phasenumwandlungen in der Probe entstehen, muss man ein zeitabhängiges Verhalten von ΔT und damit auch von ϕ_r verlangen. Für das Proben- und Referenzsystem gelten folgende Balance-Gleichungen:

$$\begin{aligned} C_P \frac{dT_P}{dt} &= \phi_P + \phi_r \\ C_R \frac{dT_R}{dt} + C_P \frac{d\Delta T}{dt} &= \phi_P + \phi_r \end{aligned} \quad (20)$$

$$C_R \frac{dT_R}{dt} = \phi_R \quad (21)$$

Aus der Differenz beider Wärmeströme folgt:

$$\phi_P - \phi_R = (C_P - C_R) \frac{dT_R}{dt} + C_P \frac{d\Delta T}{dt} + \phi_r \quad (22)$$

Damit erhält man einen Ausdruck für ϕ_r :

$$\phi_r = -\frac{\Delta T}{R} - (C_P - C_R) \frac{dT_R}{dt} - C_P \frac{d\Delta T}{dt} \quad (23)$$

R bezeichnet den „Widerstand“ gegenüber des Wärmetransports durch Wärmeleitung und ist über die Wärmeleitungskonstanten bestimmt. Dies kann als Zeitkonstante τ interpretiert werden, bis sich in der Probe die Ofentemperatur einstellt. Mit $\tau = C_P \cdot R$ und der Heizrate $\beta = dT_P/dt$ ergibt sich:

$$\phi_r = -\frac{\Delta T}{R} - \beta(C_P - C_R) - \frac{\tau}{R} \frac{d\Delta T}{dt} \quad (24)$$

Der in der Probe erzeugte Wärmefluss ϕ_r ist in dieser Approximation nicht proportional zum Messsignal ΔT und ist über eine Zeitkonstante τ verzögert. Der zweite Term in Gl.(24) entspricht der Basislinie und ist das Signal, das auch ohne Probenreaktionen auftritt. Für die gesamte Reaktionswärme eines Peaks im Zeitintervall $[t_1, t_2]$ ergibt sich:

$$Q_r = \int_{t_1}^{t_2} \phi_r(t) dt \quad (25)$$

Approximationen höherer Ordnungen berücksichtigen das „Thermometer-Problem“: Temperaturen können nicht direkt gemessen werden, das Messprinzip beruht immer auf dem Einstellen des thermischen Gleichgewichts des Messsystems mit der zu messenden Probe. Diese Verzögerung wird durch die Zeitkonstante τ_2 parametrisiert:

$$\begin{aligned} T_{MP} &= T_P - \tau_2 \frac{dT_{MP}}{dt} \text{ bzw.} \\ T_{MR} &= T_P - \tau_2 \frac{dT_{MR}}{dt} \end{aligned} \quad (26)$$

Mit $\Delta T = T_P - T_R = \Delta T_M + \frac{d\Delta T_M}{dt}$ ergibt sich für ϕ_r :

$$\phi_r(t) = -\frac{1}{R} \left[\Delta T_M + R(C_P - C_R)\beta + \tau_1 \frac{d\Delta T_M}{dt} + \tau_1 \tau_2 \frac{d^2 \Delta T_M}{dt^2} \right] \quad (27)$$

2.7.2 Aufbau und Charakteristika einer DSC-Kurve

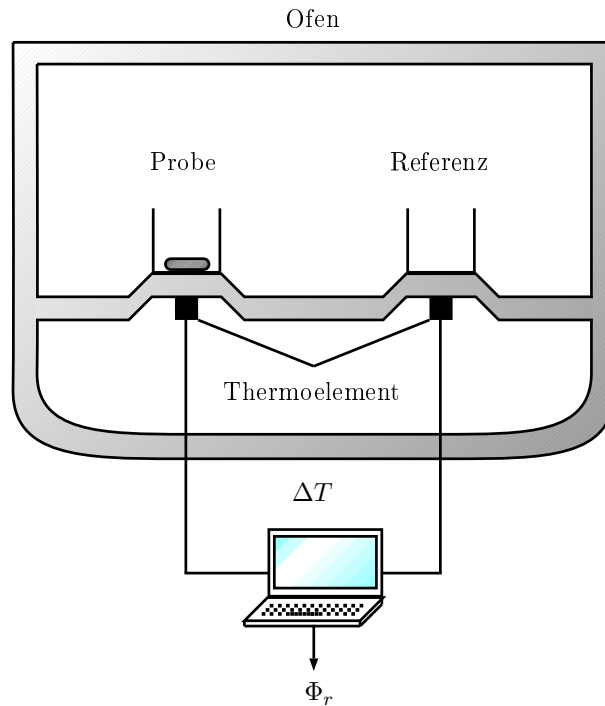


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau einer DSC: Die Probe und die Referenz (hier leer) befinden sich in Tiegeln, die mit dem Ofen thermisch leitend verbunden sind. Wird in der Probe ein Wärmefluss ϕ_r frei, wird über die Thermoelemente ein Temperaturunterschied registriert, der intern als Wärmefluss umgerechnet wird.

- Die Nulllinie ist die gemessene DSC-Kurve des alleinigen Messsystems, d.h. entweder ohne Proben und Tiegel oder ohne Proben aber mit Tiegeln
- Die Basislinie entspricht der DSC-Kurve einer Probe ohne Phasenumwandlungen oder Reaktionen, sie enthält nur die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten und ggf. die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitung
- Der Peak einer DSC-Kurve entspricht einer Störung des thermischen Gleichgewichts und enthält die Menge der produzierten bzw. benötigten Phasenumwandlungs- oder Reaktionswärme
 - Die Anfangstemperatur bezeichnet die Temperatur, ab der die DSC-Kurve von der Basislinie abweicht
 - Die Onset-Temperatur bezeichnet die Temperatur, die durch den Schnitt der Tangente am Wendepunkt mit der Basislinie entsteht
 - Die Peak-Temperatur ist die Temperatur des Peak-Maximums
 - Die Endtemperatur bezeichnet die Temperatur, ab der die DSC-Kurve wieder dem Verlauf der Basislinie folgt

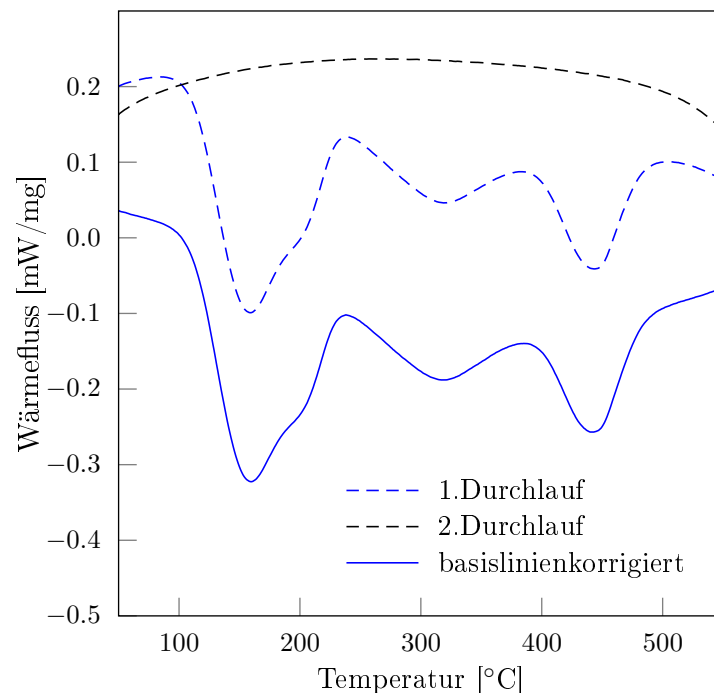


Abbildung 2.6: Um das Signal der Basislinie vom Wärmestrom der Probe zu trennen, muss eine Basislinienkorrektur durchgeführt werden. Der zweite Lauf der DSC-Kurve eines irreversiblen Prozesses kann als Basislinie genutzt werden, diese wird in der Basislinienkorrektur von ersten Lauf abgezogen.

Bestimmung von Aktivierungsenthalpien Der Peak einer DSC-Kurve entspricht der Reaktionswärme durch die in dem Material erzeugten Prozesse. Wenn die Reaktion mit einer temperaturabhängigen Geschwindigkeit verläuft und somit eine Aktivierungsenthalpie besitzt, verändert sich die Position der Peaktemperatur mit der Heizrate. Dies betrifft das Ausheilen von Defekten, Vergrößerung und Kornwachstum. Außerdem sind diese Reaktionen irreversibel, d.h. dass ein Abkühlen auf die Ausgangstemperatur nicht zum Einstellen des Ausgangszustandes führt. Die Aktivierungsenthalpie kann über die Kissinger-Methode bestimmt werden. Dafür wird die Peaktemperatur T_p als Funktion der Heizrate β aufgetragen und die Aktivierungsenthalpie über eine lineare Regression ermittelt:

$$\frac{d\left(\ln \frac{\beta}{T_p^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{E_A}{R} \quad (28)$$

Eine Herleitung der Kissinger-Methode ist in Anhang A zu finden.

3 Experimentelle Ergebnisse

3.1 Mikrostruktur

Um einen Überblick von der verformten Struktur, die mittels Walzen und Falten entstanden sind zu bekommen, eignen sich SEM-Aufnahmen, die den Querschnitt der verformten Proben zeigen. Die Aufnahmen wurden mit dem Signal der Sekundärelektronen bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV gewonnen. Die verformten Proben wurden weder geschliffen noch poliert, bei den Querschnittsflächen handelt es sich um die bloßen Bruchflächen, die in der Aufsicht betrachtet werden. Abb.3.1 (a) und (b) zeigen den Querschnitt einer drei mal gefalteten Probe, in den Abb.3.1 (c) und (d) ist der Querschnitt einer acht mal gefalteten Probe dargestellt. Während für die drei mal gefaltete Probe die einzelnen Schichten, die beim W&F entstehen kaum zu unterscheiden sind, zeigt die acht mal gefaltete Probe an der Bruchfläche ein Aufspreizen der einzelnen Schichten, was die schlechte Bindung der Schichten untereinander demonstriert, insbesondere wenn der Verformungsgrad zunimmt. In Abb.3.1 (b) sieht man außerdem

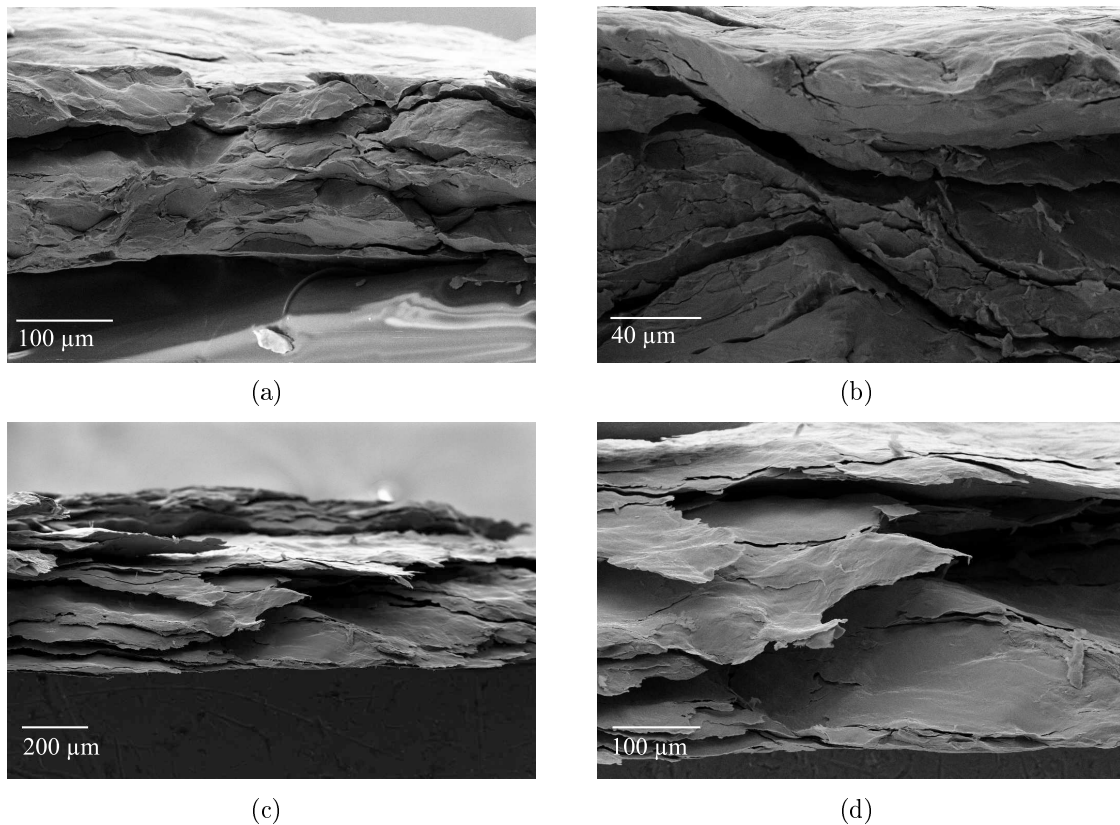


Abbildung 3.1: SEM-Aufnahmen der Bruchflächen von verformten FeAl, das mit drei (a), (b) und acht (c), (d) W&F-Schritten verformt wurde.

die inhomogene Schichtstruktur, die bei der Anwendung der W&F-Technik bei der Verformung von spröden Materialien auftritt. Der Faltvorgang kann (vor allem zu Beginn der Verformung) jeweils nur durch eine Aneinanderreihung von Bruchstücken des Materials in zwei Lagen realisiert werden, sodass sich keine Schichten homogener Dicke ausbilden können. Die Anzahl und Dicke der Schichten unterscheiden sich aus diesem Grund von den zu erwartenden Werten: Für eine Probe, die mit acht W&F Schritten verformt wird, ergibt sich bei einem Querschnitt von $200\text{ }\mu\text{m}$ (gemessene Dicke vor dem Bruch) für die $2^8 = 256$ Schichten eine zu erwartende Dicke von 780 nm . Tatsächlich ist eine Dicke von $l < 100\text{ nm}$ zu beobachten. Die Dicke der drei mal gefalteten Probe beträgt $190\text{ }\mu\text{m}$, das W&F erzeugt $2^3 = 8$ Schichten, was zu einer Schichtdicke von ca. $24\text{ }\mu\text{m}$ führt. Diese ist aufgrund der inhomogenen Struktur und der relativ guten Bindung nicht zu beobachten.

Die Mikrohärtigkeit der verformten Proben kann nur für niedrige Verformungsgrade bestimmt werden. Die Ursache liegt in der Porosität und Sprödigkeit von B2 FeAl, das mit der W&F-Technik verformt wird. Um die Eindrücke der Mikrohärtigkeit korrekt zu vermessen, ist Schleifen und Polieren der Oberfläche erforderlich. Es zeigt sich, dass diese mechanischen Verfahren bei höheren Verformungsgraden die Probe sukzessive Schicht für Schicht zerstören. Durch Kontakt mit den Schleifpartikeln werden Bruchstücken der einzelnen Schichten entfernt. Durch die schlechte Bindung der Schichten untereinander führt dies zum Abtragen der gesamten Schichtstruktur.

Die gemessenen Werte der Mikrohärtigkeit für $\epsilon = 0.8, 1.6$ und 2.4 sind in Abb. 3.2 dargestellt. Die Werte ergeben sich über einen Mittelwert von fünf Einzelmessungen an verschiedenen Probenstellen. Die Unsicherheit der Messung ist über die Standardabweichung angegeben. Hier zeigt sich ein stetiger Anstieg der Mikrohärtigkeit mit zunehmendem Verformungsgrad. Die Mikrohärtigkeit von einkristallinem B2 FeAl beträgt $(271.8 \pm 19.3)\text{ HV}$.

Für die Untersuchung der Mikrostruktur von verformtem Fe-45%Al können zwei TEM-Proben analysiert werden. Die Probe, die von dem einmal gefalteten Material stammt, repräsentiert den Beginn der Verformung: Die Mikrostruktur ist sehr inhomogen. Einerseits finden sich Probenstellen, in denen die Defekte akkumulieren und den Einkristall in nanokristalline Bereiche unterteilen. Diese Bereiche bilden sogenannte Scherbänder

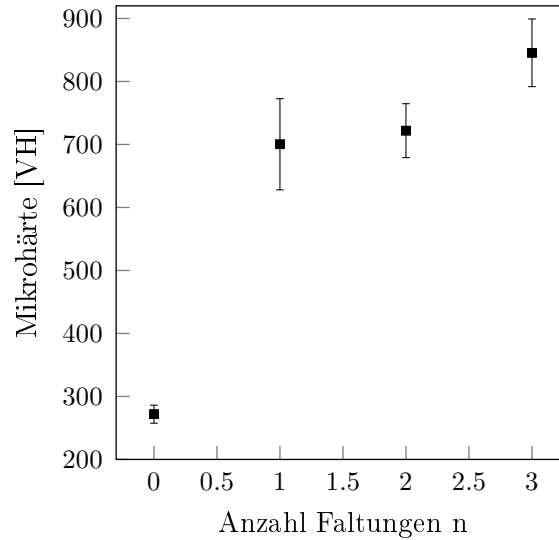


Abbildung 3.2: Werte der Mikrohärte in Abhängigkeit vom Verformungsgrad. Die Werte sind über 5 Einzelmessungen an verschiedenen Probenstellen gemittelt. Die Standardabweichungen sind als Fehlerbalken angegeben.

verschiedener Dicke, die sich durchkreuzen. Andererseits ist der Großteil der beobachteten Probe noch immer grobkristallin. In Abb.3.3 ist ein Dunkelfeldbild dieser heterogenen Verformungsstruktur abgebildet. Das zentrale Scherband mit einer Dicke von ca. $1.5\ \mu\text{m}$ wird von mehreren schmalen Bändern gekreuzt. Der komplexe Kontrast dieser Aufnahme ist auf kleine Orientierungsunterschiede zurückzuführen, die während der Verformung entstehen und die zu einer Fragmentierung in kleinere Bereiche führen, die als Polykristalle bezeichnet werden können. Aus den entsprechenden Beugungsbildern ergibt sich die unterschiedliche Struktur und Ordnung der Probenbereiche: Die Beugungsaufnahme des grobkristallinen Bereiches (cg) zeigt das zu erwartende Punktmuster, die Überstruktureffekte (z.B. der 100-Reflex) sind deutlich zu erkennen, sodass es sich hier um einen geordneten Bereich handelt. In der Beugungsaufnahme des polykristallinen Bereiches (nc) ist das zu erwartende Ringmuster zu beobachten, das aus den unterschiedlichen Orientierungen der Polykristallite entsteht. Die dabei verwendete Blende (SA2) begrenzt einen Probenbereich von $1.2\ \mu\text{m}$, die innerhalb der Blende liegenden unterschiedlich orientierten Bereiche müssen demnach Korngrößen von $d < 100\ \text{nm}$ haben, um das Ringmuster zu bilden. Im Ringmuster sind bestimmte Richtungen verschieden stark ausgeprägt, was auf die texturierte Struktur zu Beginn der Verformung schließen lässt. Die Überstruktureffekte sind nicht klar zu erkennen, sodass es sich um einen nanokristallinen, jedoch teilweise entordneten Bereich handelt.

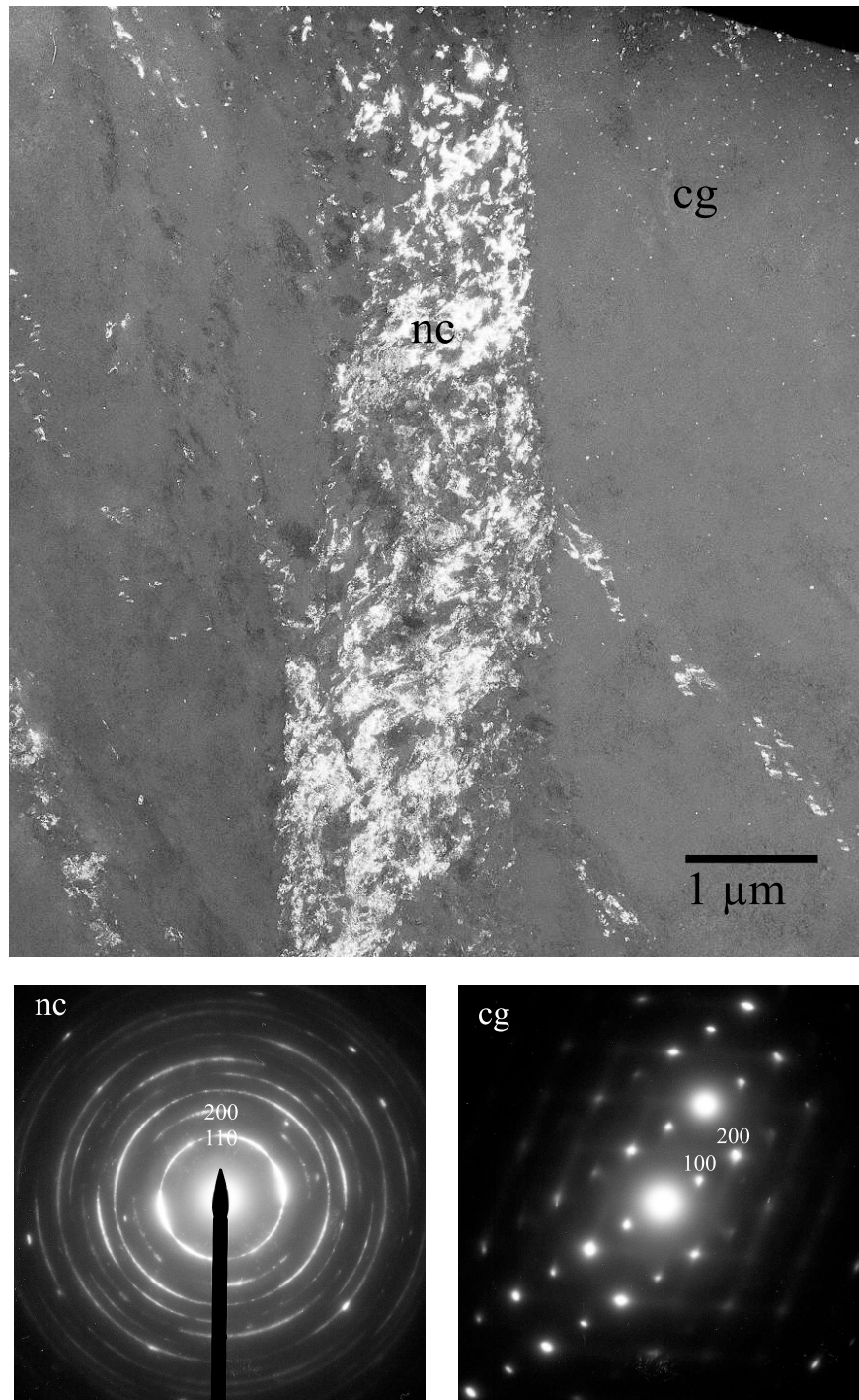


Abbildung 3.3: Dunkelfeldaufnahme einer einmal gefalteten Probe mit einem 110-Reflex und die entsprechenden Beugungsaufnahmen, die die inhomogene Verformungsstruktur belegen.

Die TEM-Probe einer achtmal gefalteten Probe zeigt noch immer die inhomogene Verformungsstruktur, auch hier lassen sich noch grobkristalline Probenbereiche finden.

In Abb.3.5 ist eine Gegenüberstellung von Dunkelfeldbildern aus Matrix- und Überstrukturefflex gezeigt. Ähnlich zu der einmal gefalteten Probe ist in Abb.3.5 (a) der komplexe Kontrast zu sehen, der durch kleine Orientierungsunterschiede durch die Anwesenheit hoher Defektdichten entsteht. In Abb.3.5(b) wird das Bild aus der (schwachen) Amplitude eines Überstrukturefflexes gebildet, das die restliche Ordnung in Form von kleinen Bereichen in der Größe von ca. 2 nm zeigt. Die Grenzflächen dieser Domänen erscheinen in dieser Einstellung dunkel und sind deshalb ungeordnete Bereiche.

Das korrespondierende Beugungsbild ist in Abb.3.6 gezeigt. In dieser Einstellung ist der 200-Matrixreflex stark angeregt, sodass die (Rest-) Amplitude des 100-Reflexes als schwacher und diffuser Reflex zu sehen ist. Wählt man diesen zur Bildentstehung des Dunkelfeldes aus, ergibt sich die in Abb.3.5 (b) gezeigte Aufnahme, in der die verbleibenden geordneten Bereiche hell aufleuchten. Die Breite dieses Reflex ist gemäß der Reziprozität zwischen realem und reziproken Raum auf die sehr kleine Domänenengröße zurückzuführen: Im Beugungsbild nimmt der 100-Reflex eine Breite von $b \approx 0.8 \text{ nm}^{-1}$ an, dies ergibt eine Domänenengröße von 1.25 nm.

In der Nähe des direkten Strahls ist ein zusätzlicher, schwacher Reflex zu beobach-

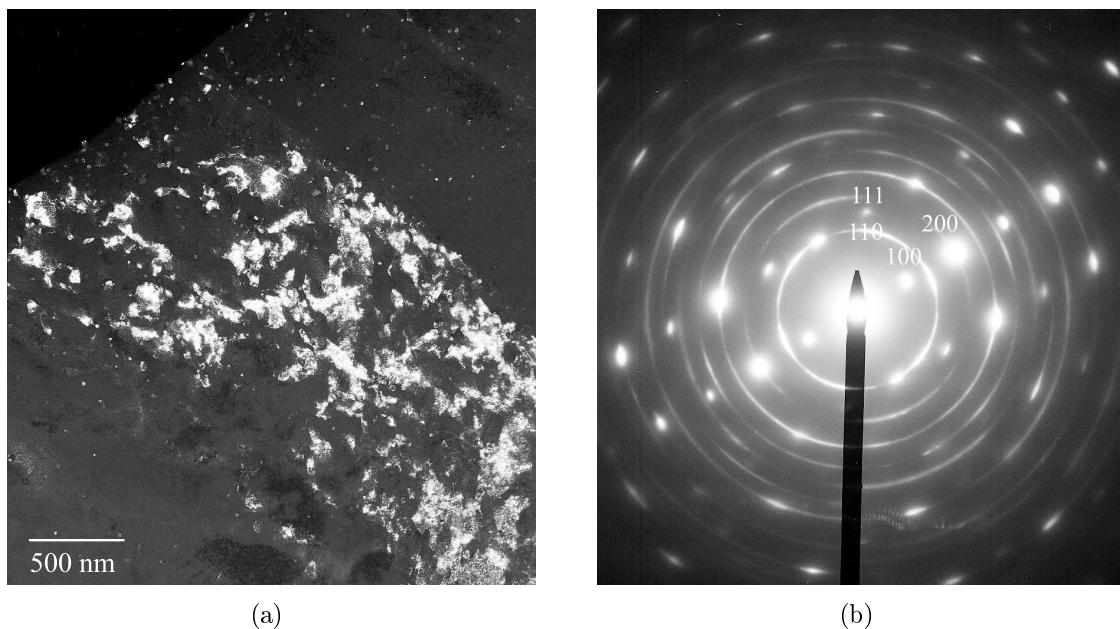


Abbildung 3.4: Dunkelfeldaufnahme der einmal gefalteten Probe mit einem 110-Reflex (a) und doppelbelichtetes Beugungsbild mit und ohne SA-Blende (b). Die SA-Blende begrenzt das nanokristalline Verformungsband, ohne SA-Blende trägt auch der einkristalline Bereich zum Beugungsbild bei. Matrixreflexe (z.B. 110, 200) erscheinen als Überlagerung einer Rings mit Punktmuster, die Überstrukturefflexe (z.B. 100, 111) hingegen treten nur als Punktmuster auf.

ten, der aufgrund der Interferenz von den zwei benachbarten 200-Reflexen entsteht. Das Auftreten solcher Moiré'-Reflexe ist ein weiteres Merkmal der verformten Proben. In Abb.3.7 ist ein Beugungsbild gezeigt, dass sich durch eine große Anzahl solcher zusätzlicher Satellitreflexen auszeichnet. Diese sind durch die hohe Symmetrie der Einstrahlrichtung (in der Nähe von $[111]$) und durch einen großen Anteil an übereinanderliegenden Probenbereichen unterschiedlicher Orientierung bedingt. Die Identifikation dieses Moiré'-Effekts kann einerseits durch die Zuordnung der Satellitreflexe im Beugungsbild zu den Moiré'-Mustern im Bild getroffen werden. Hier ist man jedoch durch die Auflösungsgrenze des Mikroskops beschränkt. Reflexe mit einem großem k -Abstand vom direkten Strahl entsprechen im Bild Moiré'-Mustern mit einer Periode $d \leq 1$ nm und sind deshalb nicht zu beobachten. Eine Zuordnung kann nur mit dem innersten Satellitreflexen getroffen werden, die in Abb.3.8 mit M1 und M2 bezeichnet sind. Durch Berücksichtigung der Reziprozität zwischen den k -Vektoren im Beugungsbild und der Streifendicke der Moiré'-Muster im Bild können die zu M1 und M2 gehörigen Moiré'-Muster identifiziert werden. Der k -Vektor von M2 beträgt 1.3 nm^{-1} , dies entspricht im Bild einem Streifenmuster der Dicke $s = 0.7 \text{ nm}$. Der k -Vektor von M1 beträgt 0.8 nm^{-1} , dies entspricht im Bild einem Streifenmuster der Dicke $s = 1.2 \text{ nm}$. In Abb.(??) (b) sind

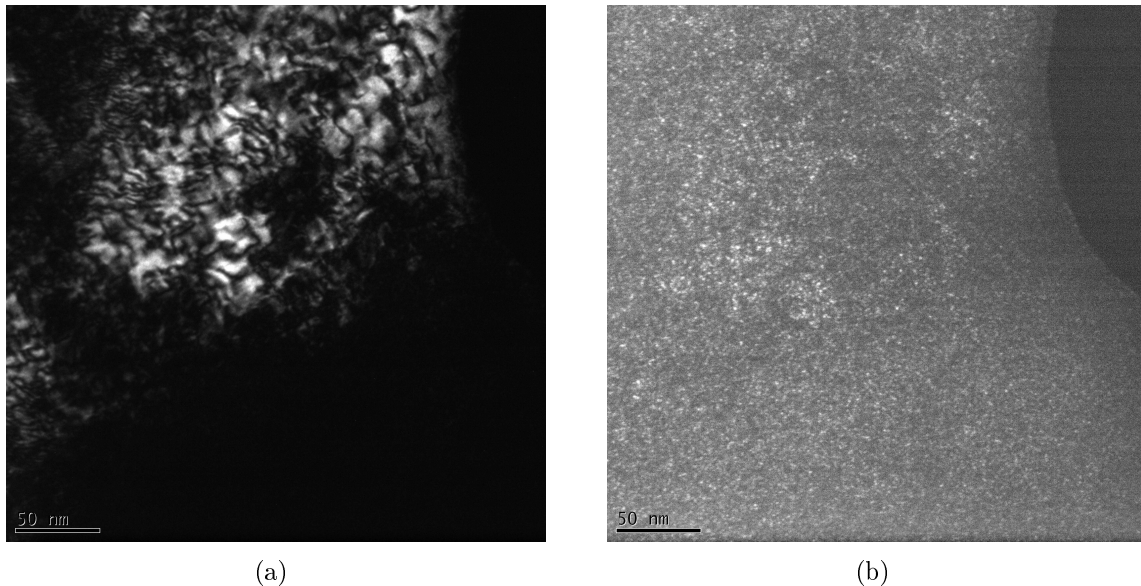


Abbildung 3.5: Dunkelfeldaufnahme einer achtmal gefalteten Probe der selben Probenstelle mit einem 110-Matrixreflex (a) und einem 100-Überstrukturefflex (b). In (a) wird das Bild aus einem 110-Matrixreflex gebildet, dass die Orientierungsunterschiede der Mikrostruktur durch die Anwesenheit hoher Defektdichten belegt. In (b) ist das Bild eines 100-Reflex gezeigt, die restliche Amplitude dieses Überstrukturefflexes leuchtet in Form von kleinen Domänen auf.

Streifenmuster mit $s_1 = 1.2 \text{ nm}$ und $s_2 = 2.4 \text{ nm}$ zu sehen, das zu M2 gehörige Moiré-Muster liegt jedoch schon unterhalb der Auflösungsgrenze und ist deshalb nicht zu sehen. Andererseits können die Satellitreflexe auch über die Interferenz von benachbarten Reflexen identifiziert werden. Die Interferenz entsteht nur bei Überlappung von benachbarten Probenbereichen unterschiedlicher Orientierung. Die Vorgehensweise ist die Folgende: Wird ein Dunkelfeldbild mit einem bestimmtem Reflex gebildet, leuchtet der Probenbereich mit dieser Orientierung auf. Wird das Bild aus einem anderen Reflex gebildet, leuchten im Bild andere Bereiche auf. Bei Interferenz beider Reflexe leuchten dann die überlappenden Probenbereiche auf und erzeugen einen zusätzlichen Reflex im Beugungsbild. Dies ist genau dann gegeben, wenn ein Dunkelfeld mit dem entsprechenden Moiré-Satellitreflex gebildet wird. Das ist in Abb.(3.9) anhand der interferierenden Reflexe 1 und 8 bzw. 1 und 7 gezeigt, die die Moiré-Reflexe M6 bzw. M7 erzeugen.

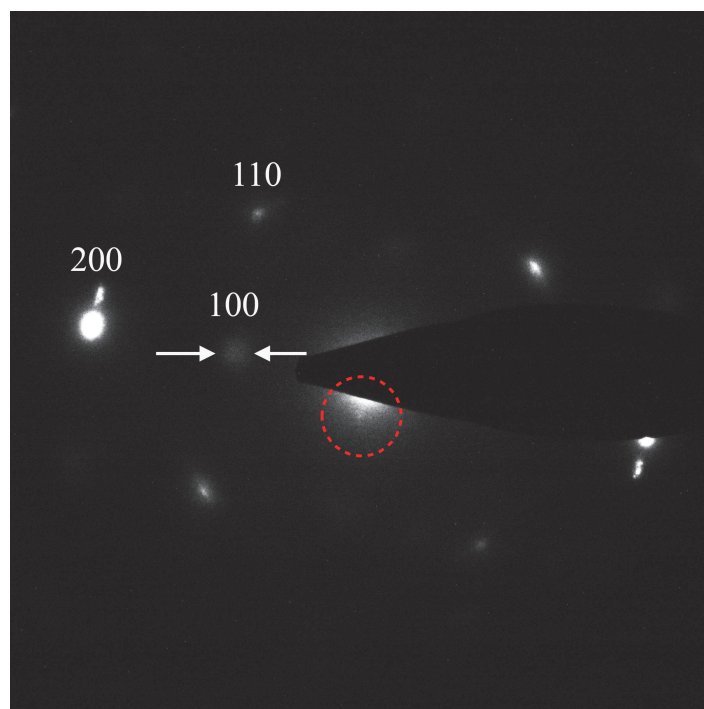


Abbildung 3.6: Beugungsaufnahme der acht mal gefalteten Probe, die jene Beugungspunkte aufweist, die zur Entstehung der Dunkelfeldaufnahmen führen: Der Matrixreflex 200 ist stark angeregt, die lange Belichtungszeit führt zu der Verschmierung dieses Reflexes. Die Breite des 100 Reflexes ist hingegen auf die sehr kleine Domänengröße zurückzuführen, gemäß der Reziprozität zwischen realem und reziproken Raum. In der Nähe des direkten Strahl ist ein Moiré-Reflex zu beobachten (rot eingekreist), der auf die Interferenz von benachbarten 200-Reflexen zurückzuführen ist.

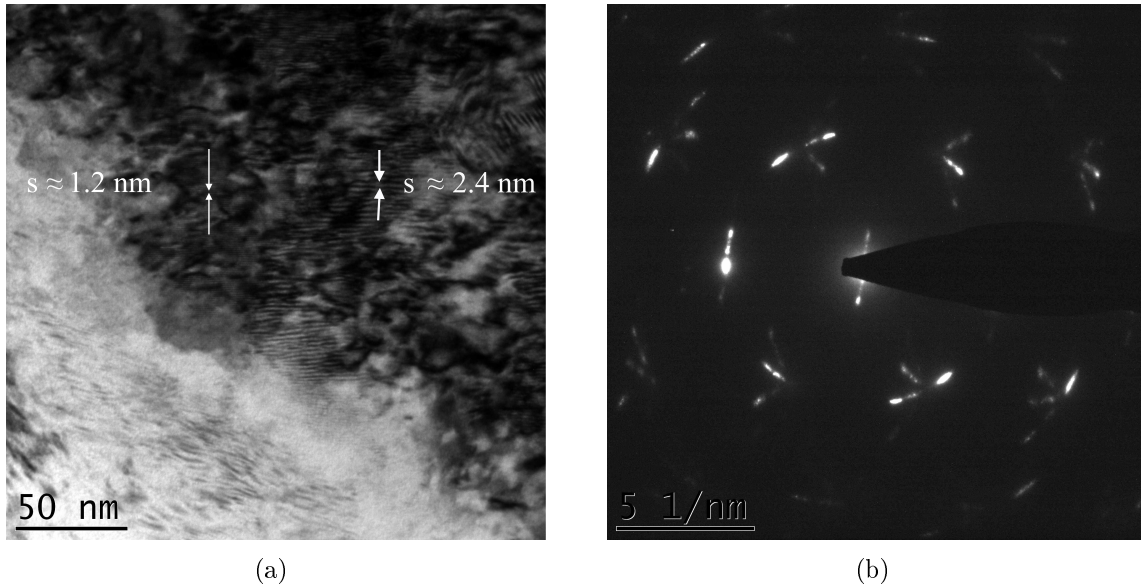


Abbildung 3.7: Hellfeldbild (a) und entsprechendes Beugungsbild (b) einer Probenstelle, die sich durch einen großen Anteil an überlappenden Kristalliten unterschiedlicher Orientierungen auszeichnet und dadurch eine Vielzahl an Moiré'-Reflexen erzeugt. Im Bild sind Moiré'-Streifen mit der Dicke $s_1 = 1.2 \text{ nm}$ und der doppelten Dicke $s_2 = 2.1 \text{ nm}$ zu sehen.

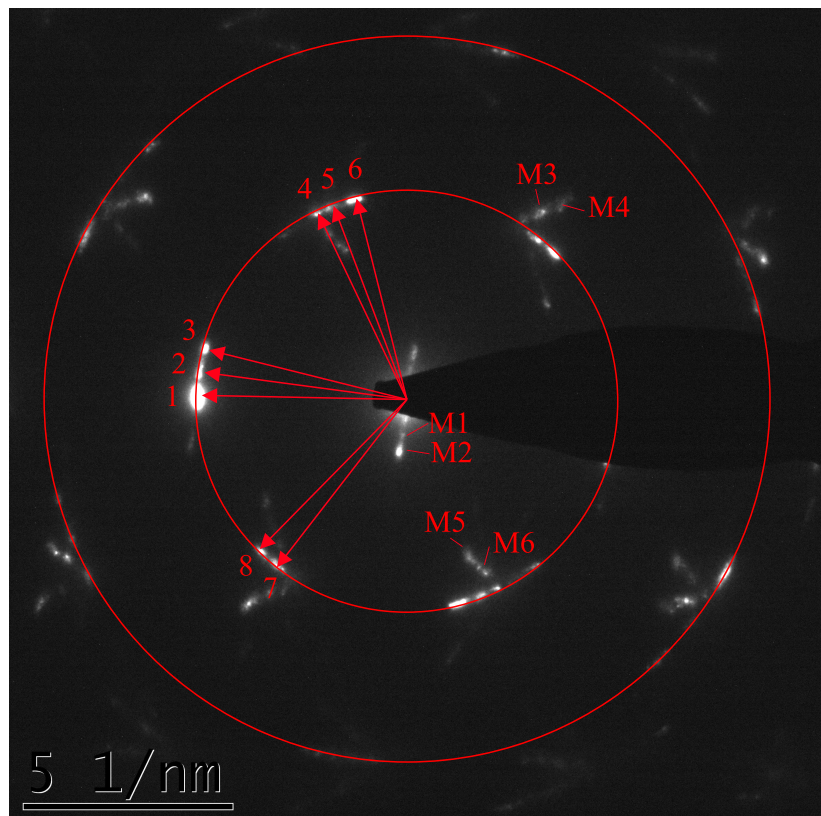
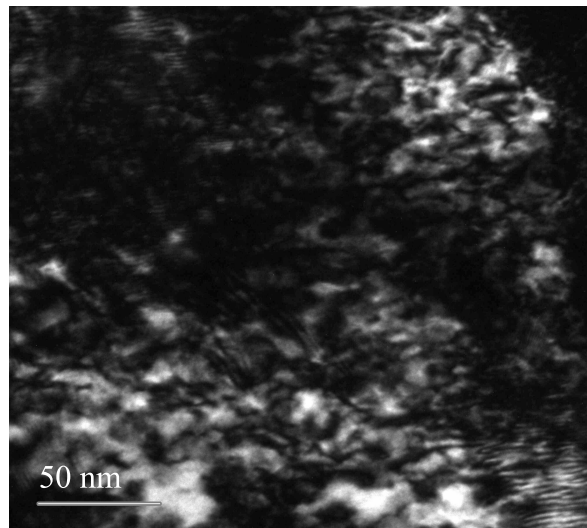
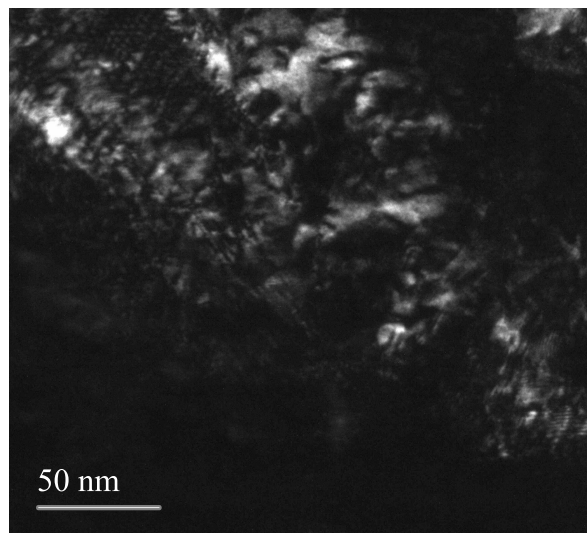


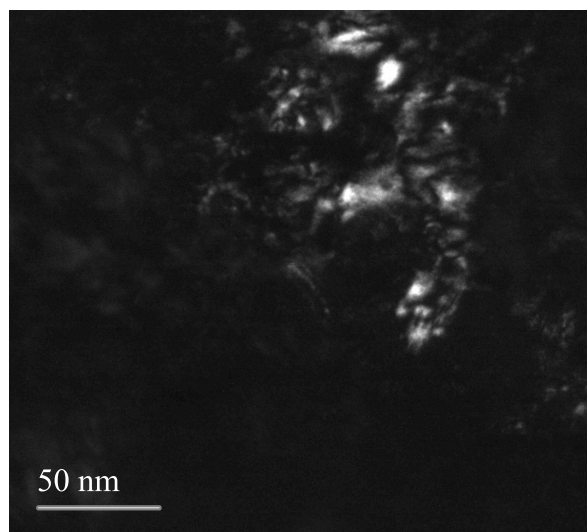
Abbildung 3.8: Konstruktion der Moiré'-Reflexe aus der Lage der interferierenden Reflexe. Die Pfeile stellen verschiedene g-Vektoren des 110-Ringes dar, M1 bis M6 bezeichnen einige der Moiré'-Reflexe, die sich aus den Differenzvektoren der g-Vektoren ergeben.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 3.9: Dunkelfeldbilder, die aus Reflex 1 (a), Reflex 7 und 8 (b) und den Moiré'-Reflexen M6 und M7 (c) gebildet werden (siehe Abb. (3.8)). In (c) leuchten genau die Gebiete auf, die durch Interferenz der Reflexe 1 mit 7 und 8 in (a) und (b) überlappen.

3.2 Entordnung

Die verformungsinduzierte Entordnung von B2 FeAl zu der entordneten A2 Struktur kann auf mehreren Wegen nachgewiesen werden. Zuerst wird FeAl, das im geordneten Zustand paramagnetisch ist, als Folge der wachsenden Entordnung beim W&F zunehmend magnetischer. Dies kann anhand der Magnetisierungsmessungen quantifiziert werden.

Die Strukturanalyse mithilfe der TEM-Aufnahmen zeigte, dass die zu Beginn klar zu sehenden Überstrukturreflexe mit wachsender Verformung diffus werden und schwache Intensität zeigen, entsprechend einer Fragmentierung der Mikrostruktur in kleine Ordnungsdomänen, sodass Entordnung an den Domänengrenzflächen auftritt.

Kalorimetrische Messungen mit der DSC ergeben beim Aufheizen von 25 °C auf 550 °C drei exotherme Peaks, die mit wachsendem Verformungsgrad kontinuierlich anwachsen. In Abb. 3.10 sind die basislinienkorrigierten DSC Kurven für $\epsilon = 0.8, 2.4$ und 6.4 im gesamten Temperaturbereich gezeigt, sowie die Kurven für $\epsilon = 0.8, 1.6, 2.4, 3.2, 5.6$ und 6.4 im Temperaturintervall [50 °C, 240 °C]. Der Peak in diesem Temperaturbereich entspricht der Enthalpie, die beim Aufheizen durch Wiedereinstellen der Ordnung frei wird.

Der mit steigendem Verformungsgrad wachsende Ordnungspeak zeigt die kontinuierlich

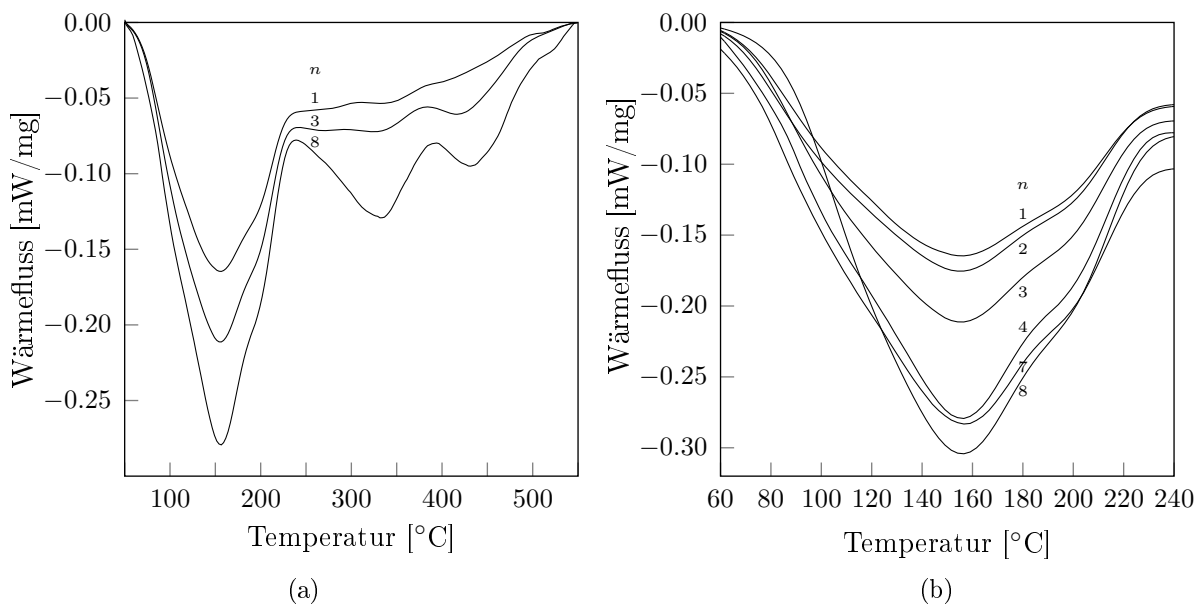


Abbildung 3.10: DSC-Kurven für Proben, die mit n W&F-Schritten verformt und sofort nach der Verformung mit einer Rate von 20 K/min aufgeheizt wurden. In (a) ist gesamte Temperaturbereich, in (b) ist der Bereich des Ordnungspeaks dargestellt.

wachsende Entordnung bei der Verformung des Materials mit W&F.

Diese DSC-Messungen zeigen das thermische Verhalten dieses Materials direkt nach der Verformung. Es zeigt sich jedoch, dass die entordnete Struktur der Probe bei Raumtemperatur instabil ist, es findet Relaxation statt.

Die Proben wurden dafür vier Wochen bei Raumtemperatur gelagert. Abb.3.11 zeigt die relaxierten DSC-Kurven für die selben Verformungsgrade. Die Auswertung der Relaxation ist in den Abb. 3.12 und 3.13 gezeigt und quantifiziert den Effekt der Relaxation: Während sich die Peaktemperaturen nicht signifikant verändern, verschieben sich die Onsettemperaturen zu höheren Werten. Die Peakfläche, die der gespeicherten Enthalpie entspricht, nimmt durch die Relaxation für alle Verformungsgrade um ca. 40% ab. Für höhere Verformungsgrade geht die Entordnung sowohl für die kurz nach der Verformung als auch für die nach einem Monat gemessenen Proben in Sättigung. Die größtmögliche Entordnung mit W&F wird ab einer Verformung von acht W&F-Vorgängen (dies entspricht $\epsilon \geq 6.4$) erreicht, die beim Aufheizen freiwerdende Enthalpie beträgt dabei (88.7 ± 4) J/g. Die Unsicherheit der Enthalpiewerte rührt von der Asymmetrie der Peaks her: Bei der Vermessung der Flächen wurde der Beitrag der „Schultern“ im Verlauf vernachlässigt, da diese auf einen zusätzlichen Peak zurückgeführt werden können.

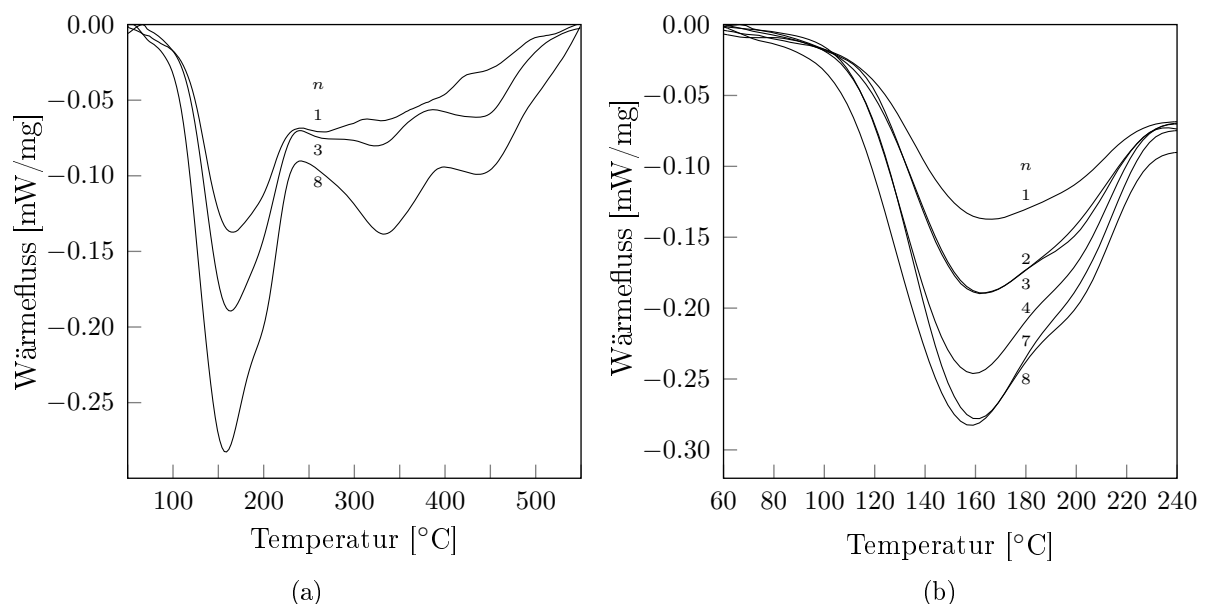


Abbildung 3.11: DSC-Kurven für Proben, die mit n W&F-Schritten verformt und nach der Verformung für vier Wochen bei RT gelagert wurden. Die DSC-Kurven wurden mit einer Rate von 20 K/min gewonnen. In (a) ist der gesamte Temperaturbereich, in (b) der Bereich des Ordnungspeaks dargestellt.

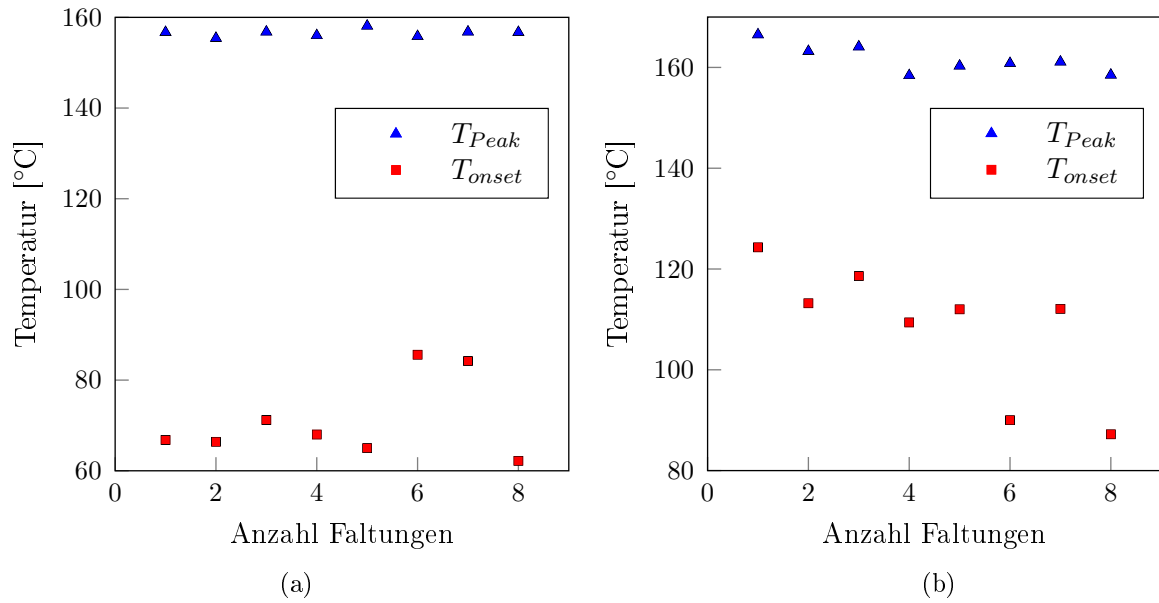


Abbildung 3.12: Peak- und Onsettemperaturen in Abhängigkeit der Anzahl der W&F-Vorgänge von Proben, die sofort nach der Verformung (a) oder nach einem Monat Lagerung bei RT (b) aufgeheizt wurden.

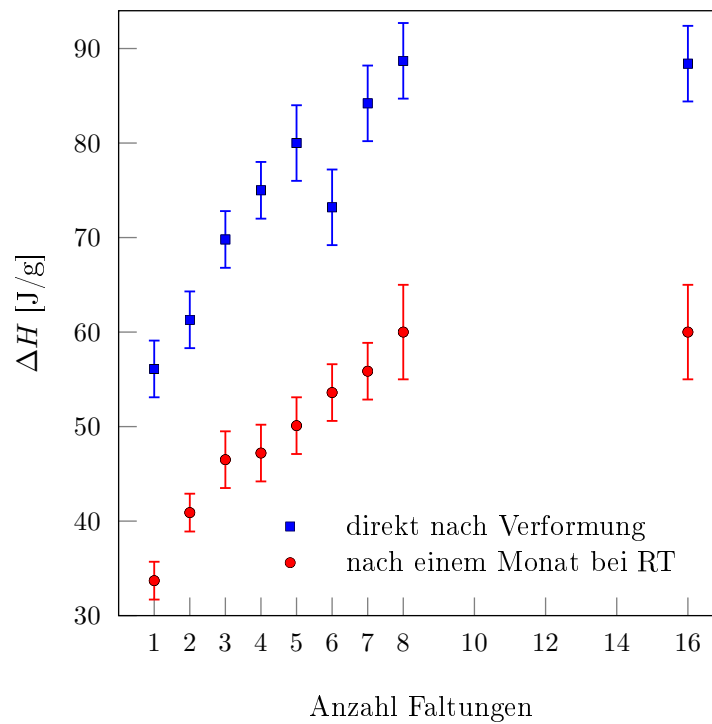


Abbildung 3.13: Verlauf der Enthalpie in Abhängigkeit der Anzahl der W&F-Vorgänge von Proben, die sofort nach der Verformung (a) oder nach einem Monat Lagerung bei RT (b) aufgeheizt wurden.

Mit der Annahme von Gaußkurven kann so ein zusätzlicher Peak in den Verlauf der DSC-Kurven gefittet werden. Dies ist am Beispiel einer DSC-Kurve gezeigt, die durch Aufheizen einer acht mal gefalteten Probe mit einer Rate von 50 K/min gewonnen wurde. Die gefitteten DSC-Kurven mit den Heizraten 10 K/min und 20 K/min sind in Anhang B zu sehen. Die damit gewonnenen Peaktemperaturen als Funktion der Heizraten $\beta = 10, 20$ und 50 K/min ergeben mithilfe der Kissingermethode die Werte für die den Peaks entsprechenden Aktivierungsenergien. Diese wurden aus den Anstiegen M der Kissingerplots aus Abb.3.15 errechnet und sind mit den Peaktemperaturen bei der Heizrate 50 K/min in Tab.(3.1) gezeigt. Die jeweils angegebene Unsicherheit der Enthalpien ist die des linearen Fits.

Peak	T_p [°C]	$M = -\frac{E_A}{k}$ [1/K]	E_A [eV]
1a	165	(-15460 ± 677)	(1.33 ± 0.05)
1b	217	(-15579 ± 1498)	(1.34 ± 0.10)
2	340	(-16967 ± 2586)	(1.46 ± 0.20)
3	470	(-19038 ± 6546)	(1.64 ± 0.50)

Tabelle 3.1: Bestimmung der Aktivierungsenthalpien E_A aus den Kissinger-Auftragungen.

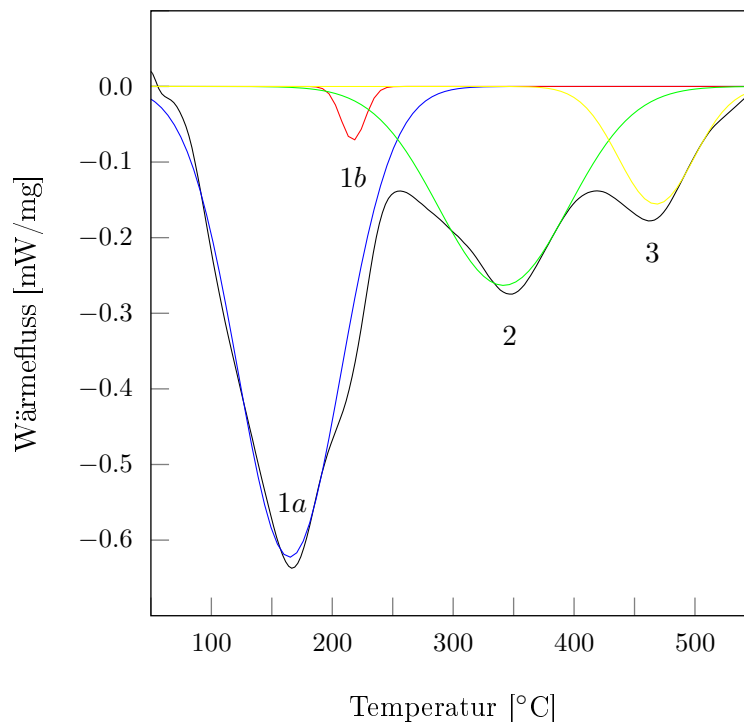


Abbildung 3.14: DSC-Kurve einer acht mal gefalteten Probe mit der Heizrate 50 K/min und die angefitteten Gaußkurven der drei Peaks.

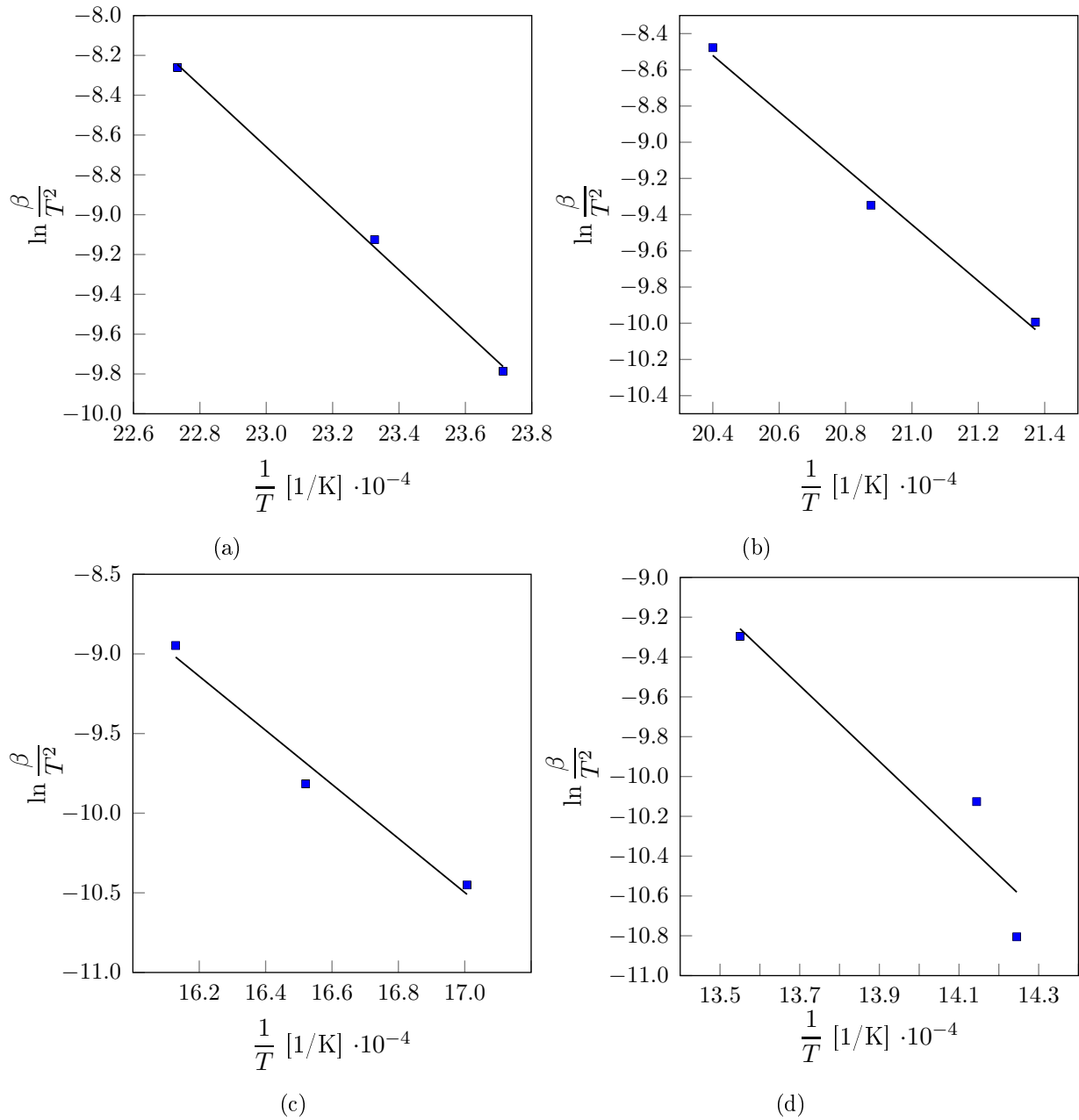


Abbildung 3.15: Kissingerauftragungen der Peaktemperaturen einer acht mal gefalteten Probe mit die Heizraten 50, 20 und 10 K/min für die auftretenden Peaks 1a (a), 1b (b), 2 (c) und 3 (d).

Die Ergebnisse der magnetischen Messungen sind in Abb.3.16 gezeigt. Dafür wurden mehrere Teilstücke der verformten Proben mit $\epsilon = 3.2, 6.4$ und 12.8 zunächst in einem magnetischen Feld bis 1.3 T magnetisiert um die Magnetisierungskurven zu ermitteln. Die dabei erhaltene Sättigungsmagnetisierung ist ein Maß für die erzielte Entordnung. Durch das inhomogene magnetische Feld ist man auf kleine Probenvolumina beschränkt, für die ein konstanter Feldgradient angenommen werden kann. Die hier verwendeten Probenmassen betragen deshalb $< 1\text{ mg}$. Die Heterogenität der Mikrostruktur äußert sich in Schwankungen der Sättigungsmagnetisierung bei wiederholten Messungen mit anderen Teilstücken des selben Verformungsgrades. Der größte Wert wurde für die viermal gefaltete Probe gefunden und beträgt $\approx 80\text{ Am}^2/\text{kg}$. Zusätzlich zu den DSC-Messungen kann die thermische Stabilität der Entordnung auch anhand der Magnetisierung untersucht werden. Dafür wurden die Teilstücke in der Faraday-Waage im konstanten Feld von 0.1 T erhitzt und die Magnetisierung als Funktion der Temperatur gemessen. Dies ist in Abb.3.16 b-d veranschaulicht. Die Magnetisierung sinkt schon bei geringer Erwärmung drastisch ab und geht für Temperaturen $T > 120\text{ }^\circ\text{C}$ gegen Null. Der Effekt der Relaxation kann auch hier anhand einer Probe beobachtet werden, die mit vier W&F-Schritten verformt wurde. Die Lagerung der Probe bei RT hat einen drastischen Effekt auf die Magnetisierung, diese sinkt in diesem Fall um ca. 90% ab. Die Faraday-Balance kann nur isochron erhitzt werden, das Temperaturprogramm unterscheidet sich also von der linearen Erhitzung der DSC. Um den Verlauf des Wärmeflusses mit dem Verlauf der Magnetisierung vergleichen zu können, werden die Parameter der isochronen Erhitzung so gewählt, dass Haltezeit und Haltemperatur einer Heizrate der DSC entspricht. Die niedrigst mögliche Heizrate mit der Netzsch ist eine Rate von 5 K/min . In der isochronen Aufheizung wird eine Erhöhung der Temperatur um 25 K gewählt, dazwischen wird diese Temperatur für ca. 2.5 min gehalten. Die Abb.(3.17) zeigen diese Gegenüberstellung der DSC-Messungen mit den Magnetisierungsmessungen für Teilstücke, die sofort nach der Verformung mit 8 bzw. 16 W&F-Schritten vermessen wurden. Die Kurven sind sehr ähnlich und verlaufen nahezu parallel, jedoch zeigt die Magnetisierung auch schon bei niedrigen Temperaturen $T < 60\text{ }^\circ\text{C}$ einen Abfall der Werte, bei denen im Verlauf der DSC noch kein Wärmefluss verzeichnet wird. In Abb.(3.18) sind diese Kurven für eine mit vier W&F-Schritten verformte Probe vor und nach der Relaxation dargestellt. Für die relaxierte Probe ist der Verlauf nicht parallel und die Magnetisierung ist sehr stark abgesunken.

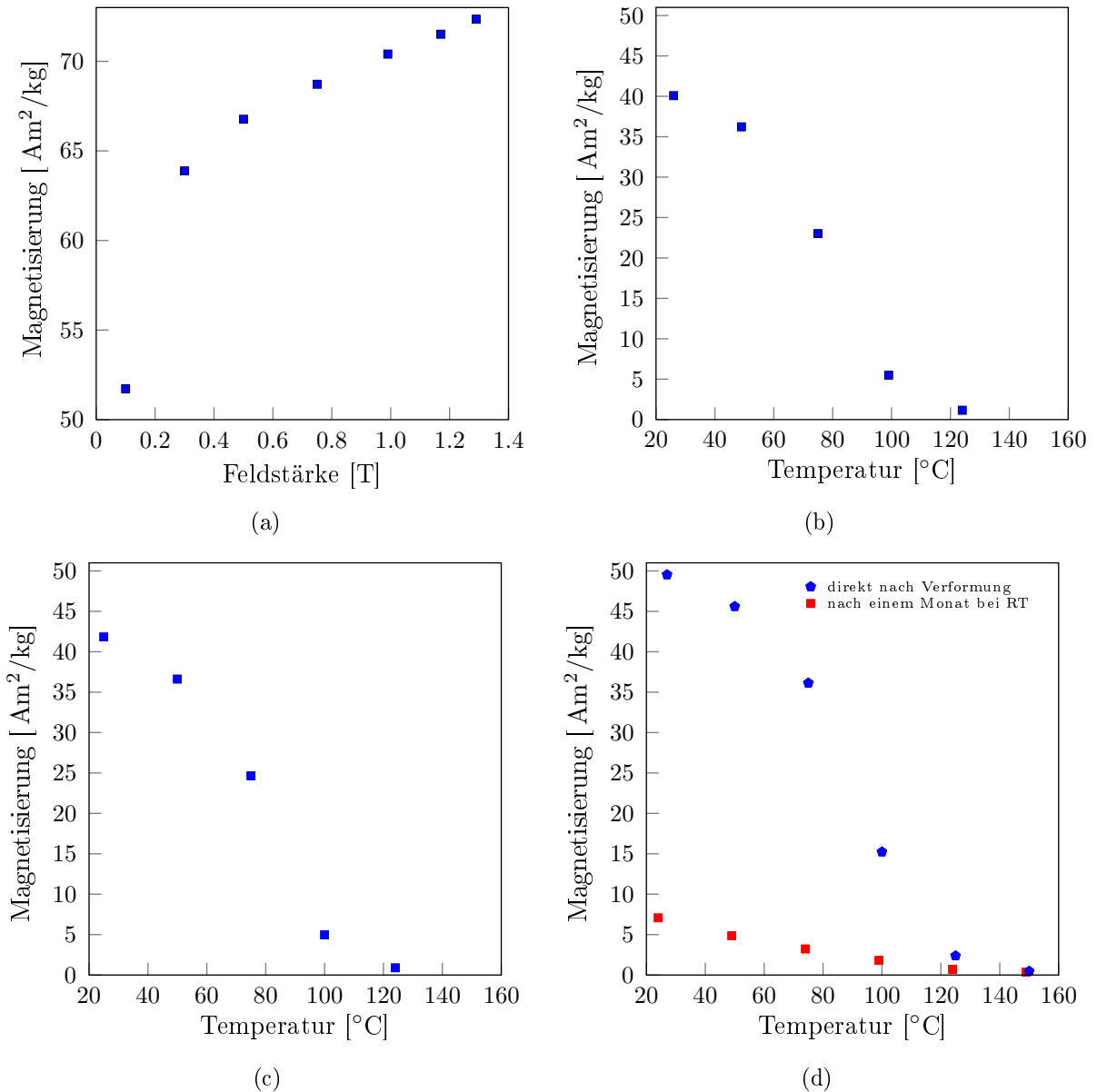
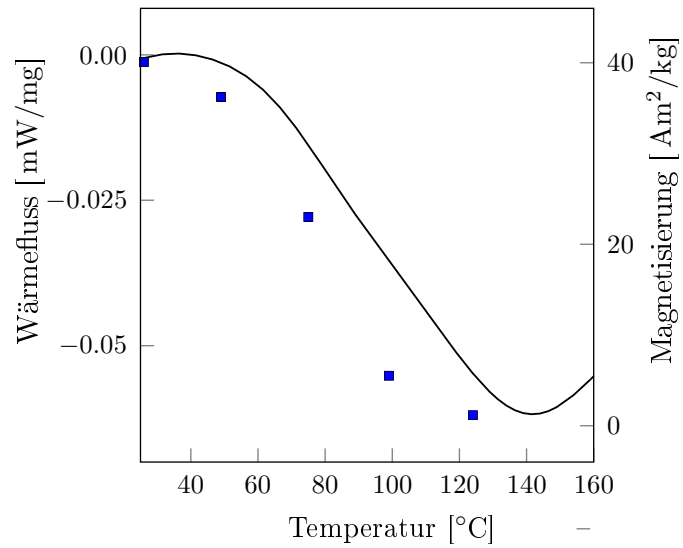
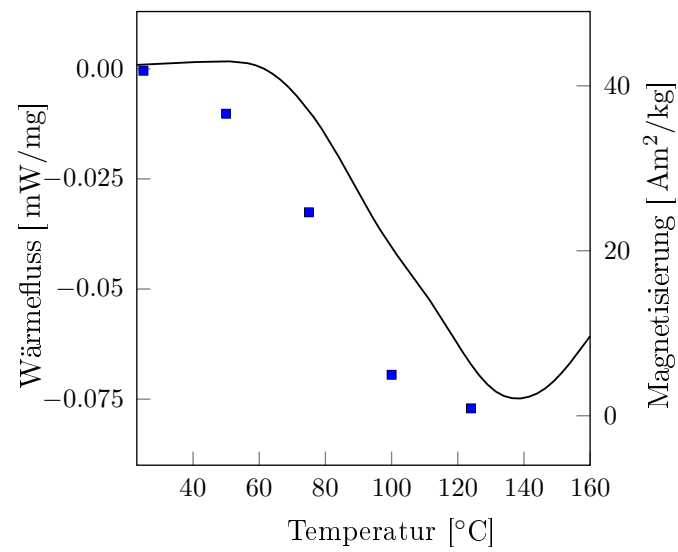


Abbildung 3.16: Die Magnetisierungskurve (a) und der Verlauf der Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Feldstärke von 0.1 T einer 16 mal gefalteten Probe beim Aufheizen bis 160°C (b). In (c) ist der Verlauf der Magnetisierung einer acht mal gefalteten Probe, in (d) ist der Verlauf der Magnetisierung einer vier mal gefalteten Probe beim Aufheizen direkt nach Verformung und nach einem Monat gezeigt.

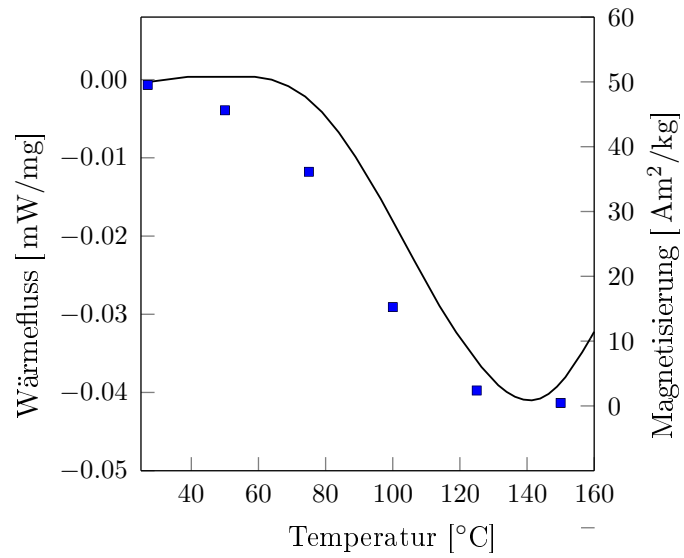


(a)

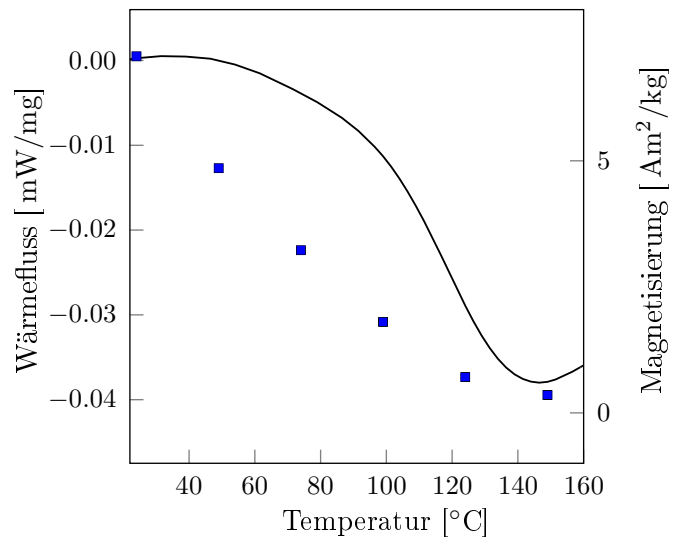


(b)

Abbildung 3.17: Vergleich des Verlaufs der Magnetisierung als Funktion der Temperatur mit dem Verlauf des Wärmefflusses von FeAl, dass mit 16 W&F Schritten (a) und 8 W&F Schritten (b) verformt wurde. Der Verlauf der DSC-Kurve mit der Heizrate 5 K/min wurde für $T \leq 50^\circ\text{C}$ extrapoliert.



(a)



(b)

Abbildung 3.18: Vergleich der Magnetisierung als Funktion der Temperatur mit dem Verlauf des Wärmeflusses von einem vier mal gefalteten Probenstück. In (a) ist dies für die Messung sofort nach der Verformung gezeigt, in (b) die Messung der relaxierten Probenstücke. Der Verlauf der DSC-Kurve mit der Heizrate 5 K/min wurde für $T \leq 50^\circ\text{C}$ extrapoliert.

4 Diskussion

Die massive plastische Verformung von einkristallinem B2 FeAl mittels Walzen und Falten führt zu Entordnung und Nanostrukturierung. SEM-Aufnahmen der Querschnittsflächen von verformten Proben belegen zunächst die Schwierigkeit bei der Anwendung der W&F-Technik auf intermetallische Verbindungen, insbesondere auf hochschmelzende intermetallische Phasen wie B2 FeAl. Die für intermetallische Verbindungen geringe Duktilität erschwert vor allem das Falten des Materials, da nur Bruchstücke aneinander gelegt werden können. Lokal können diese überlappen und zusätzliche Schichten bilden. Dies führt zu einer erhöhten Anzahl von Schichten gegenüber der zu erwartenden Anzahl, die in Kapitel 1.1 errechnet wurden: Für die drei mal gefalteten Probe ergeben sich bei einer Gesamtdicke der Probe von $190\text{ }\mu\text{m}$ 2^3 Schichten mit einer zu erwartenden Schichtdicke von $24\text{ }\mu\text{m}$. Aufgrund der relativ guten Bindung bei niedrigen Verformungsgraden sind die einzelnen Schichten nicht zu unterscheiden. Für die acht mal gefaltete Probe erhält man aus der Gesamtdicke von $200\text{ }\mu\text{m}$ und einer zu erwartenden Schichtanzahl von 2^8 eine zu erwartende Schichtdicke von 780 nm , diese Dicke unterscheidet sich jedoch stark von der gemessenen Dicke, die im Bereich $d < 100\text{ nm}$ liegt und sich somit um einen Faktor 8 von dem erwartenden Wert unterscheidet. Der in Gl. (4) angegebene Verformungsgrad kann deshalb nur als Richtwert angesehen werden und ist tendenziell höher.

Es zeigt sich außerdem, dass die unzureichende Bindung der Schichten untereinander zu Porosität der verformten Proben führt. Dies ist insbesondere an Proben höherer Verformungsgrade zu beobachten. Durch eine wachsende Anzahl an Schichten nimmt der Anteil der Schichtgrenzflächen zu und die unzureichende Bindung führt zu einem Anwachsen des freien Volumens zwischen den Schichten und damit zu Porosität des verformten Materials. Dies limitiert einerseits die mechanischen Prüfverfahren und die weiteren Präparationsschritte, andererseits werden so auch die mechanischen Eigenschaften der Legierung selbst verändert. Als Folge dessen kann die Mikrohärtigkeit nur für Verformungsgrade bis $\epsilon = 2.4$ angegeben werden (dies entspricht drei W&F-Schritten). Die Werte der Mikrohärtigkeit sind nochmals in Abb. 4.1 gezeigt. Zusätzlich zu den Werten, die durch die Verformung mittels W&F erhalten wurden, ist ein Wert einer HPT-verformten Probe angegeben, die bei 8 GPa mit drei Umdrehungen verformt wurde. Dieser hohe Verformungsgrad des HPT-Verfahrens erzeugt nach [34] eine

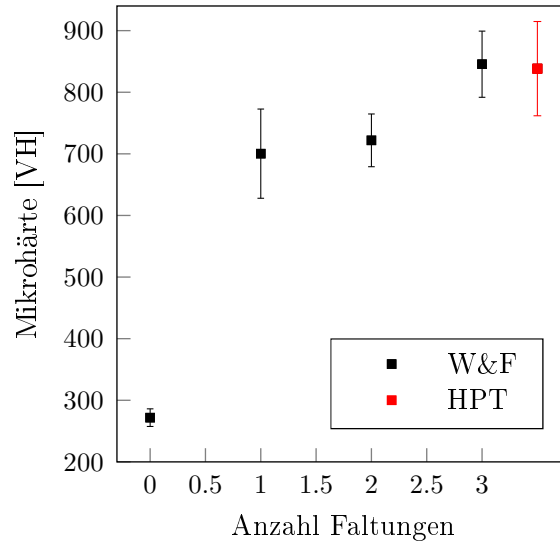


Abbildung 4.1: Vergleich der erzielten Mikrohärte der verformten Mikrostruktur mittels HPT (drei Umdrehungen bei $p = 8$ GPa) und W&F ($n = 8$)

Mikrostruktur, die aus annähernd equiaxialen Körnern mit Korngrößen, die im Bereich von $d \approx 30$ nm liegen. Die damit erhaltene Mikrostruktur entspricht einer Sättigungsstruktur, d.h. auch bei weiterer Verformung bleibt die Struktur annähernd erhalten. Die Werte der Mikrohärte für die mit W&F verformten Proben lassen deshalb die Vermutung zu, dass mit W&F schon bei relativ niedrigen Verformungsgraden Defektdichten erzeugt werden, die bei der HPT-Verformung schon einem Sättigungswert entspricht.

Kalorimetrische Messungen mit der Heizrate von 20 K/min im Temperaturbereich $[25^\circ\text{C}, 550^\circ\text{C}]$ zeigen das Auftreten von drei exothermen Peaks. Der erste Peak bei der Temperatur $T = 150^\circ\text{C}$ entspricht der in der Entordnung des Materials gespeicherte Verformungsenthalpie [35, 36]. Die DSC-Kurven von verformten Proben mit $\epsilon = 0.8 - 12.8$ (dies entspricht Proben, die mit 1-16 W&F-Schritten verformt wurden) zeigen für diesen Peak eine kontinuierliche Zunahme der Fläche und damit eine kontinuierliche Entordnung des Materials. Die Entordnung wird über Antiphasenflächen im Material induziert, die bei der Verformung erzeugt werden [37]. Durch hohe Verformungsgrade und begünstigt durch die multidirektionale Verformung mittels W&F führt die Wechselwirkung von Antiphasenfehlern mit zusätzlichen Versetzungen zu einer Fragmentierung der Mikrostruktur in kleine Ordnungsdomänen (Abb.(4.3)). Durch den wachsenden Anteil der Grenzflächen wird eine kontinuierlich wachsende Entordnung verzeichnet. Der Verlauf der in der Entordnung gespeicherten Verformungsenthalpie erreicht bei einem Verformungsgrad von $\epsilon = 6.4$ mit einer Enthalpie ΔH von

$(88.7 \pm 4) \text{ J/g} = 3.6 \text{ kJ/mol}$ Sättigungsverhalten. Ein Vergleich mit der Ordnungsenergie der Legierung von $E_O \approx 14 \text{ kJ/mol}$ zeigt², dass sich keine vollständige Entordnung einstellt. In einer statistisch entordneten Legierung würde die andauernde Fragmentierung ab einer bestimmten Domänengröße den energetisch ungünstigeren Fall darstellen, sodass eine völlige Entordnung begünstigt wird. In diesem Fall würde beim Aufheizen der Legierung die Ordnungsenthalpie der Legierung frei werden.

Der Verlauf des Ordnungspeaks zeigt eine „Schulter“, die als ein weiterer Peak interpretiert werden kann. Der Unterschied der Aktivierungsenthalpien der Prozesse, die für die beiden Peaks verantwortlich sind, sind jedoch sehr gering, s.d. davon ausgegangen werden kann, dass beide Peaks die in der Entordnung des Materials gespeicherte Verformungsenergie darstellen. Die physikalische Ursache für das Auftreten der zwei Peaks innerhalb des Entordnungsbereiches $[130^\circ\text{C}, 210^\circ\text{C}]$ ist dennoch unklar, obgleich schon in früheren Publikationen aufgetreten [38] [39], bei der Fe-40%Al bzw. Fe-50% durch Kugelmühlen verformt wurde. In den DSC-Kurven HPT-verformter Proben ist dieses Verhalten nicht zu beobachten.

Für Verformungsgrade ab $\epsilon = 2.4$ zeigen sich in den aufgenommenen DSC-Kurven noch zwei weitere Peaks bei $T = 320^\circ\text{C}$ und $T = 440^\circ\text{C}$, die im gleichen Maße anwachsen. Die Zuordnung der beiden Peaks und ihr physikalischer Hintergrund konnte in der Arbeit von [40] ermittelt werden: Demnach ist der Peak bei $T = 320^\circ\text{C}$ dem Ausheilen von Versetzungen zuzuordnen, der Peak bei $T = 440^\circ\text{C}$ entspricht dem Kornwachstum. In Abb.4.2 ist die Gegenüberstellung von DSC-Kurven gezeigt, die von verformten Proben, einerseits mit HPT, andererseits mit acht W&F-Schritten gewonnen worden. Daraus lässt sich erkennen, dass für beide Verformungstechniken eine ähnliche Entordnung erreicht wird. Aus dem Vergleich des Versetzungspeaks lässt sich eine größere Versetzungsdichte vermuten, was auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Mikrohärtetests wäre. Nach [40] führt erst die hohe Versetzungsdichte nach Erwärmung des verformten Materials über die Temperatur des Versetzungspeaks zur Ausbildung der kleinen Korngrößen, dies geschieht durch die thermisch aktivierte Bewegung von Versetzungen, die zu einer Ausbildung von Großwinkel-Korngrenzen führt. Diese Erklärung ist auch in Übereinstimmung mit der Fläche des Kornwachstumspeaks zu sehen, die relativ zur Peakfläche des Versetzungspeaks zunimmt.

²Die Ordnungsenergie E_O kann mit $E_O \approx k_B \cdot T_c$ abgeschätzt werden

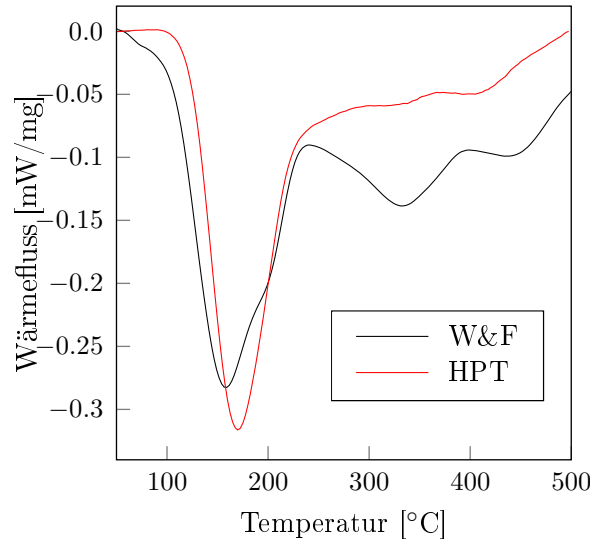


Abbildung 4.2: Vergleich der DSC-Kurven von verformtem Fe45at%Al, die mittels HPT (drei Umdrehungen bei $p = 8$ GPa) und W&F ($n = 8$) verformt wurden.

Die Mikrostruktur und Domänenstruktur konnte mithilfe von TEM untersucht werden. Dafür konnten zwei TEM-Proben analysiert werden. Die TEM-Probe des einmal gefalteten Materials charakterisiert den Beginn der massiven plastischen Verformung von B2 FeAl: Die Verformung konzentriert sich in Scherbändern, in denen das Material nanokristallin vorliegt. Daneben existieren grobkristalline Bereiche. Die Nanostruktur ist verbunden mit der Entordnung des Materials. Es ist anzunehmen, dass die weitere plastische Verformung zu immer neuen Scherbändern führt, sodass der Volumensanteil der grobkristallinen Bereiche abnimmt. Bei der Verformung mit HPT ist zu beobachten, dass bei einer Verformung nach drei Umdrehungen bei einem Druck von acht GPa die Mikrostruktur homogen aus Nanokristalliten besteht. Die DSC-Messungen zeigten ein Sättigungsverhalten, bei dem die Ordnung einen Minimalwert erreicht. Dies war für Verformungsgrade zu beobachten, für die $\epsilon \geq 6.4$ gilt. Die TEM-Probe bei diesem Verformungsgrad hingegen zeigt weiterhin eine inhomogene Verformungsstruktur: Noch immer existieren grobkristalline, geordnete Bereiche. Dunkelfeldaufnahmen der restlichen Amplitude der diffusen Überstrukturreflexe zeigen, dass Ordnungsdomänen im Bereich $d \approx 2$ nm vorliegen.

Die Beugungsbilder zeichneten sich durch zusätzlichen Reflexe aus, die nicht auf die Struktur des Materials oder Oxide zurückzuführen sind. Die Reflexe werden durch Moiré-Muster erzeugt und können über eine Folge aus Dunkelfeldaufnahmen im Bild lokalisiert werden. Voraussetzung für deren Vorkommen sind überlagernde Bereiche von Kristalliten mit unterschiedlicher Orientierung. Eine so große Anzahl an Moiré-

Satellitreflexen bedingt deshalb eine hohe Dichte an Korngrenzen. Dieser Effekt tritt in diesem starkem Maße nur bei der Verformung mit W&F auf und ist deshalb ein spezifisches Merkmal der Verformung mit W&F.

Da sich die Nachbarschaftsverhältnisse der Eisenatome an den Antiphasengrenzen ändern, ist die verformungsinduzierte Entordnung mit einem Übergang von dem ursprünglich paramagnetischen Zustand in einen ferromagnetischen Zustand verbunden [41], [42], [35]. Das magnetische Moment der Eisenatome kann auf der Grundlage eines Nächste Nachbarn (NN)-Modells als Funktion seiner nächsten Nachbarn angegeben werden [43], [44]. Die Sättigungsmagnetisierungen der verformten Proben in einem externen Feld kann deshalb als weiteres Maß für die verformungsinduzierte Entordnung ermittelt werden. Durch den Messaufbau ist die Messung von nur kleinen Probenmengen ($m < 1$ mg) möglich. Dadurch wirkt sich die heterogene Mikrostruktur auf eine Streuung der Werte aus. Von den vermessenen Proben mit Verformungsgraden $\epsilon = 3.2, 6.4$ und 12.8 wurde der größte Wert ($M_s \approx 80$ emu/g) bei der Probe mit $\epsilon = 3.2$ beobachtet, was einer Verformung mit vier W&F-Schritten entspricht. Nach [45] kann die Sättigungsmagnetisierung von vollständig entordneten Fe45%Al mit

$$M_s = \frac{1.9\mu_B \cdot 55\% \cdot 210 \text{ emu/g}}{2.21\mu_B} = 99.3 \text{ emu/g} \equiv 99.3 \text{ Am}^2/\text{kg} \quad (29)$$

berechnet werden. In einer vollständig entordneten Fe-45%Al Legierung besitzt ein Eisenatom im Mittel 4.4 NN-Eisenatome, dies resultiert in ein magnetisches Moment von

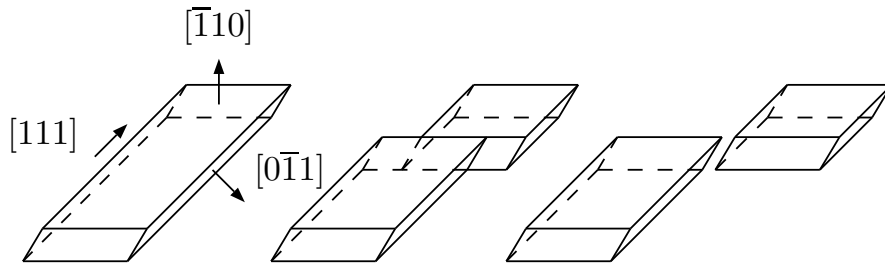


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Entstehung von Nanodomänen: Durch die Wechselwirkung von Partialversetzungen mit den Antiphasenröhren werden die geordnete Bereiche in immer kleinere Gebiete zerteilt. Dabei scheren die Gleitversetzungen die Röhre zunächst nur teilweise ab und bilden so Stufen in der Antiphasenfläche. Die Bewegung von weiteren Versetzungen während der massiven plastischen Verformung führt schließlich zu einer Unterteilung der Röhren in Domänen, deren Größe im Nanometerbereich liegt.

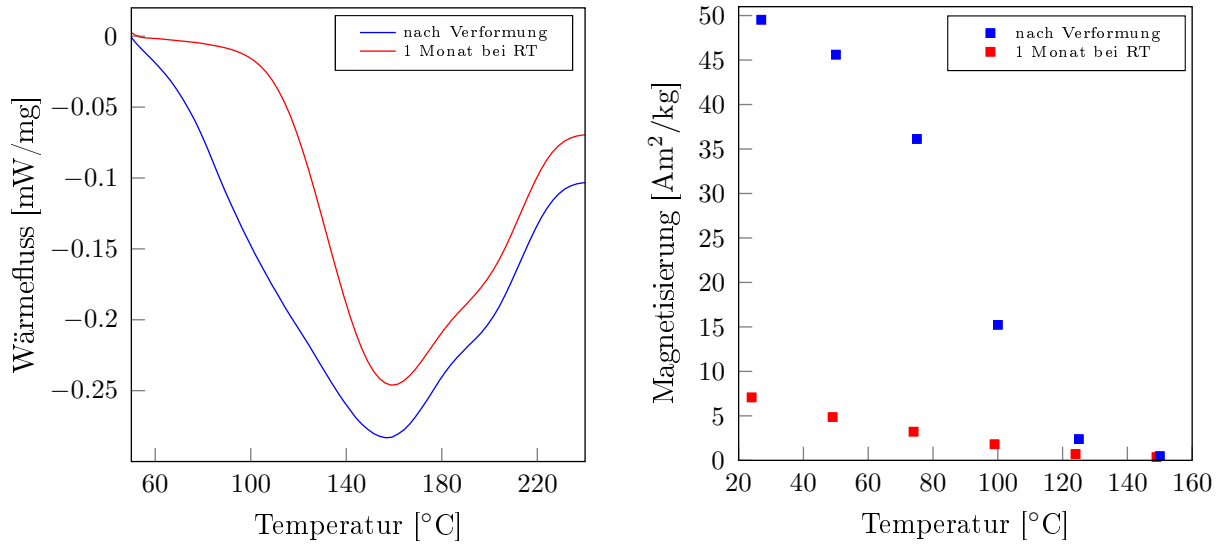


Abbildung 4.4

$1.9\mu_B$. 210 emu/g ist die Sättigungsmagnetisierung für reines Eisen, das magnetische Moment beträgt dabei $2.21\mu_B$, dies entspricht acht NN-Eisenatome. Dieser Wert liegt über dem gemessenen Wert, was in Übereinstimmung mit den DSC-Messungen und der TEM-Analyse zu sehen ist, die eine unvollständige Entordnung der Legierung belegten.

Die thermische Stabilität der entordneten Mikrostruktur wurde anhand von DSC-Messungen und Messungen der Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur bei isochroner Erhitzung untersucht. Die Lagerung des verformten Materials bei Raumtemperatur führte zu signifikanten Änderungen, die im Wärmefluss der DSC und in der Magnetisierung beobachtet werden konnten. In Abb.4.4 ist der Effekt dieser Relaxation auf die DSC-Messungen und der Magnetisierung gegenübergestellt. Dabei wurde Material vermessen, das mit vier W&F-Schritten verformt wurde, einerseits direkt nach der Verformung und andererseits nach Lagerung für einen Monat bei Raumtemperatur. In den DSC-Kurven äußert sich die Relaxation in einer Verschiebung der Onsettemperaturen zu höheren Temperaturen. Weiters verringert sich die Peakfläche des Ordnungspeaks um ca. 40 %. Bei der Relaxation findet demnach ein Prozess statt, der zur Einstellung eines stabileren Zustandes und zu einer Verringerung an Antiphasenflächen führt. Aus den Werten der Magnetisierung findet sich für den Effekt der Relaxation ein sehr starker Abfall der Magnetisierung. Die Magnetisierung der relaxierten Probe bei Raumtemperatur beträgt nur noch $\approx \frac{1}{10}$ der Magnetisierung der Probe, die sofort nach der Verformung vermessen wurde. Aus diesem unterschiedlichen Effekt der Relaxation

auf Wärmefluss und Magnetisierung ergibt sich die Annahme, dass die Relaxation nach einem Monat aus zwei unterschiedlichen Mechanismen besteht. Es wird angenommen, dass ein hoher Verformungsgrad und eine multidirektionale Verformung zur Ausbildung von gestuften Antiphasengrenzflächen führt [46], die sich durch eine hohe Anzahl von Stufen und Kanten in ihren Flächen auszeichnen. Dadurch ist ein großer Beitrag der Eisenatome an diesen Positionen zum Ferromagnetismus gewährleistet, da sie ein größeres magnetisches Moment gegenüber denen besitzen, die an planen Antiphasenflächen sitzen. An diesen Positionen ist die Ordnung am meisten gestört, sodass die treibende Kraft zur Wiedereinstellung der Ordnung am größten ist. Dabei wandern Leerstellen entlang der Kanten, „tauschen“ die Atompositionen von Eisen- und Aluminiumatomen und schieben die Antiphasenfläche vor sich her und verringern mit dieser wiederholten Bewegung die Anzahl der Kanten. In diesem Mechanismus bleibt die Gesamtfläche der Antiphasenfläche erhalten, sodass kein Wärmefluss in der DSC verzeichnet wird. Mit diesem Mechanismus überlagert sich Wachstum der geordneten Domänen und die Annihilation der Antiphasenfehler an. Auch in diesem Prozess wird der Magnetismus des verformten Materials verringert, jedoch nur zu einem geringeren Anteil, da die Atome der APB mit einem geringeren magnetischen Moment zum Ferromagnetismus beitragen.

Die vollständige bzw. unvollständige Entordnung bei der massiven Verformung von B2-geordnetem FeAl wurde bereits für zahlreiche Verformungstechniken untersucht. Eine vollständige Entordnung konnte bei der Bestrahlung mit Ionen erreicht werden. Bei der Anwendung des mechanischen Legierens wird eine vollständige Entordnung in [35] und [45] berichtet. Nachteile dieser Technik sind jedoch die nicht vollständige Legierung der Pulveranteile und die Porosität der erhaltenen Kristallite. Massives Material kann nur durch einen anschließenden Kompaktierungsprozess erzeugt werden. Für verformtes FeAl, das durch Kugelmøhlen erzeugt wurde, wird nur eine teilweise Entordnung berichtet [39], [47], [48], [49]: In [23] wird für eine verformte Fe40%Al-Legierung eine Sättigungsmagnetisierung von $M_s = 75 \text{ emu/g}$ angegeben. In [38] wird eine maximale Enthalpie von $\Delta H = 4.5 \text{ kJ/mol}$ erreicht, die bei der Wiedereinstellung der Ordnung frei wird. Beide Ergebnisse belegen, dass die erzielte Entordnung durch Kugelmøhlen mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten vergleichbar ist. Nachteile der Verformung mit Kugelmøhlen sind jedoch ebenfalls die Porosität und die Notwendigkeit

eines Kompaktierungsprozesses um massive Materialien zu erzeugen. Techniken, mit denen massives FeAl verformt wurde, sind das Kaltwalzen [50], [51] und die Verformung mittels HPT [46]. Bei der Walzverformung werden jedoch nur geringe Verformungsgrade betrachtet, da das Walzen, wie auch in dieser Arbeit beobachtet, zu Rissbildung und Bruch führt, sodass nur eine kleine Enthalpie von $\Delta H = 1.5 \text{ kJ/mol}$ erzielt werden konnte. Bei der Verformung mit HPT zeigt sich ein vergleichsweiser Entordnungsgrad. Unterschiede ergeben sich in der Versetzungsdichte, die zu einer kleineren Korngröße führen kann.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde einkristallines B2 geordnetes FeAl mithilfe von Walzen und Falten massiv plastisch verformt. Dies führte zu Entordnung und Nanostrukturierung. Untersuchungen mit der dynamischen Differenzkalorimetrie belegten zunächst die kontinuierliche, jedoch nicht vollständige Entordnung des Materials mit zunehmendem Verformungsgrad. Mithilfe der Transmissionselektronenmikroskopie konnte die restliche Ordnung in Form von Domänen in der Größe von 2 nm identifiziert werden. Die Entordnung des Materials zeigt eine Relaxation bei Raumtemperatur, die sich in den DSC-Kurven durch Verschieben der Onsettemperaturen und einer Abnahme der Fläche des Ordnungspeaks zeigt. Die verformungsinduzierte Entordnung führt zu einem zunehmend ferromagnetischem Verhalten des ursprünglich paramagnetischen Materials. Die Relaxation äußerte sich dabei in einem starken Abfall der Magnetisierung. TEM-Proben des verformten Materials zeichneten sich durch eine inhomogene Mikrostruktur aus. Bedingt durch die verformungsinduzierte Schichtstruktur zeigt das Auftreten vieler Moiré'-Reflexe einen großen Anteil überlappender, unterschiedlich orientierter Bereiche auf, was auf eine große Anzahl an Korngrenzen schließen lässt.

A Bestimmung der Aktivierungsenergie mithilfe der Kissinger-Methode [52]

Aus einer Ratengleichung der Form

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)^n e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (30)$$

erhält man über Ableitung $\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right)$ mit $x(t)$ und $T(t)$, sowie Nullsetzen die Bedingung für die maximale Umwandlungsrate, die bei der Peaktemperatur T_p erreicht wird:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{dx}{dt} \left(\frac{E_A \beta}{kT^2} - An(1-x)^{n-1} e^{-\frac{E_A}{kT}} \right) \quad (31)$$

$$\frac{E_A \beta}{kT^2} = An(1-x)^{n-1} e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (32)$$

Einen Ausdruck für $(1-x)^{n-1}$ kann durch Integration von Gl.(32) bestimmt werden:

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(1-x)^{n-1} - 1} \right) = \frac{AkT^2}{E_A \beta} e^{-\frac{E_A}{kT}} \left(1 - \frac{2kT}{E_A} \right) \quad (33)$$

Umstellen von Gl.(32) ergibt:

$$\frac{AkT^2}{E_A \beta} e^{-\frac{E_A}{kT}} = n(1-x)^{n-1} \quad (34)$$

Einsetzen in Gl.(33) liefert:

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(1-x)^{n-1} - 1} \right) = \frac{1}{n} \frac{1}{(1-x)^{n-1}} \left(1 - \frac{2kT}{E_A} \right) \quad (35)$$

Dies ergibt:

$$n(1-x)^{n-1} = 1 + (n-1) \frac{2kT}{E_A} \quad (36)$$

Wiedereinsetzen dieses Ausdrucks in Gln.(32) und Nachprüfen der Ableitungen

$$\frac{d \left(\ln \frac{\beta}{T_p^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T_p} \right)} = -\frac{E_A}{k} \quad (37)$$

validiert die Kissinger-Methode.

B Gauß-Fit der DSC-Kurven

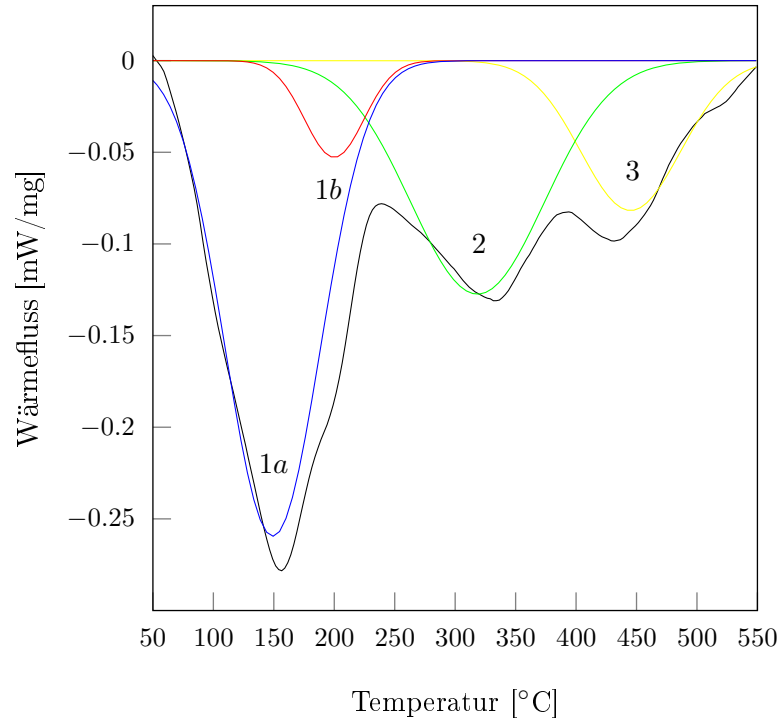


Abbildung 2.1: DSC-Kurve einer acht mal gefalteten Probe mit der Heizrate 20 K/min und die angefitzten Gaußkurven der Peaks.

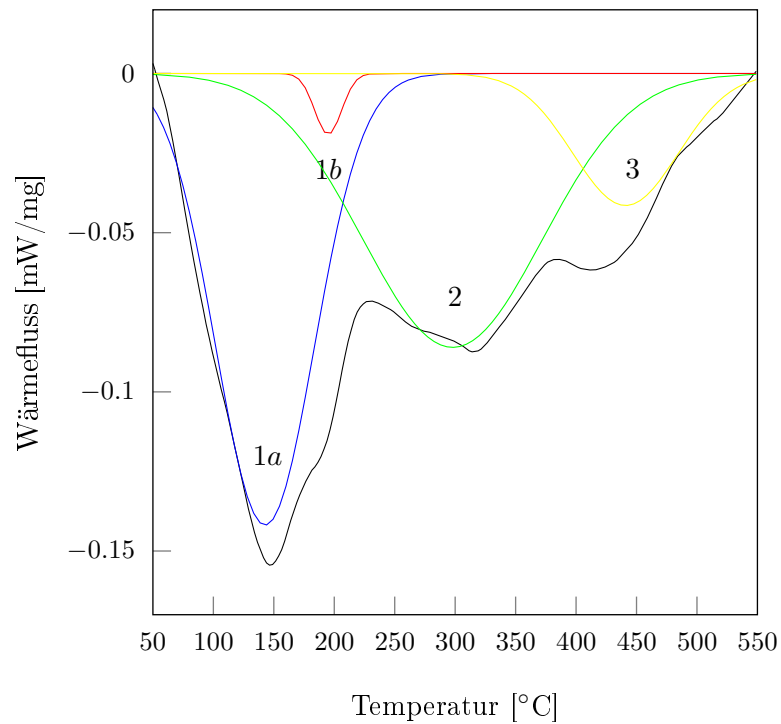


Abbildung 2.2: DSC-Kurve einer acht mal gefalteten Probe mit der Heizrate 10 K/min und die angefitzten Gaußkurven der Peaks.

C Abstract

B2 geordnetes Fe₄₅at.%Al wurde aus hochreinen Metallen (Fe: 99.99%, Al: 99.9997%) hergestellt. Die verformungsinduzierte Entordnung und die Entwicklung der Mikrostruktur mit zunehmendem Verformungsgrad wurde mithilfe von dynamischer Differenzkalorimetrie, Transmissionselektronenmikroskopie und magnetischen Messungen untersucht. Die verformungsinduzierte Nanostrukturierung ist verbunden mit der Entordnung der Legierung. Diese Entordnung ist jedoch nicht vollständig, sondern es existiert eine Restordnung, die in Form von Nanodomänen vorliegt, deren Größe im Bereich $d \approx 2nm$ liegt. Die Entordnung der Legierung unterliegt einer Relaxation bei Raumtemperatur, die sich in einer Abnahme der in der Entordnung gespeicherten Enthalpie und in einer Abnahme der Magnetisierung äußert. Durch die verformungsinduzierte Schichtstruktur, die beim W&F auftritt, zeichnen sich die untersuchten TEM-Proben durch einen hohen Anteil an Korngrenzen aus, die eine Vielzahl an Moiré'-Reflexen erzeugen.

D Lebenslauf

Anna Findeisen

Basteistasse 12

01829 Stadt Wehlen

1992-1996	Grundschulabschluss, Grundschule Wehlen, Stadt Wehlen
1996-2004	Abitur, Johann-Gottfried-Herdergymnasium, Pirna
2004-2005	Universität Leipzig, Germanistik/Allg. Sprachwissenschaften
2005-2007	Vordiplom Physik, Universität Leipzig
2007-2009	Universität Jena, Physik
2009-2010	Bachelor of Science, Universität Wien
2010-2011	Master of Science, Universität Wien

Bachelorarbeit:

Charakterisierung der Versetzungsstruktur in einkristallinem Ni_3Al

(Betreuer: A.o.Univ.Prof.Christian Rentenberger)

Masterarbeit:

Entordnung und mikrostrukturelle Entwicklung von B_2FeAl

(Betreuer: A.o.Univ.Prof.Christian Rentenberger)

Sprachen:

Deutsch: Muttersprache

Englisch: Fließend in Wort und Schrift

Französisch: Schulkenntnisse

Latein: Latinum

E Danksagung

Meinen ersten Dank möchte ich an Univ.-Prof. Hans Peter Karnthaler richten, der mir in den letzten zwei Jahren mit seinem Elan und seiner Begeisterungsfähigkeit zur Seite stand. Vielen Dank für die zahlreichen Ermutigungen und Ermunterungen, vor allem in den letzten Monaten. Ich möchte meinem Betreuer, Ao. Univ.-Prof. Mag. Dr. Christian Rentenberger für seine Unterstützung herzlich danken. Ein besonderer Dank gilt auch Dipl.-Ing. Christoph Gammer, der in allen experimentellen Fragen und Problemen einen Rat wusste. Meinen Eltern Hans-Jürgen und Martina Findeisen möchte ich für ihre Unterstützung und ihr Vertrauen danken. Für den Rückhalt und die Unterstützung von Dipl.-phys. Matthias Arras möchte ich mich ganz besonders bedanken. Ich möchte außerdem A.o. Univ.-Prof. Dr. Kurt Hiebl für die Ausführung der Magnetisierungsmessungen danken.

Literatur

- [1] S.Suresh K.S. Kumar, H.Van Swygenhoven. Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys. *Acta Materialia*, 51:5743–5774, 2003.
- [2] M.A. Meyers, A. Mishra, and D.J. Benson. Mechanical properties of nanostructured materials:. *Progress in Materials science*, 51:427–556, 2006.
- [3] H.Gleiter. Nanostructured materials: basis concepts and microstructure. *Acta Materialia*, 48:1–29, 2000.
- [4] H. Gleiter. Nanocrystalline materials. *Progress in Materials science*, 33:223–315, 1989.
- [5] C. Suryanarayana and C.C. Koch. Nanocrystalline materials-current research and future directions. *Hyperfine Interactions*, 130:5–44, 2000.
- [6] R. Valiev. Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties. *Nature Science*, 3:511–516, 2004.
- [7] I.A. Ovid'ko. Superplasticity and ductility of superstrong nanomaterials. *Reviews on Advanced Materials Science*, 10:89–104, 2005.
- [8] R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer, and Y.T. Zhu. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 58:33–39, 2006.
- [9] A.P. Zhilyaev and T.G. Langdon. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications. *Progress in Materials Science*, 53:893–979, 2008.
- [10] N. Tsuji, Y. Saito, H. Utsunomiya, and S. Tanigawa. Ultra-fine grained bulk steel produced by accumulative roll-bonding (arb) process. *Scripta Materialia*, 40:795–800, 1999.
- [11] G. Wilde. Synthesis of bulf nanocrystalline materials and bulk metallic glasses by repeated cold rolling and folding (rcr). *Materials Science Forum*, 579:109–134, 2008.

-
- [12] G. Sakai, K. Nakamura, Z. Horita, and T.G. Langdon. Developing high-pressure torsion for use with bulk samples. *Materials Science and Engineering A*, 406:268–273, 2005.
- [13] Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, and T. Sakai. Novel ultra-high straining process for bulk materials—development of the accumulative roll-bonding (arb) process. *Acta Materialia*, 47:579–583, 1999.
- [14] I. Baker, H. Xiao, O. Klein, C. Nelson, and J.D. Whittenberger. The effect of temperature and fe:al ratio on the flow and fracture of FeAl. *Acta metall. mater*, 43:1723–1730, 1995.
- [15] Y.A. Chang, L.M. Pike, C.T. Liu, A.R. Bilbrey, and D.S. Stone. Correlation of the hardness and vacancy concentration in FeAl. *Intermetallics*, 1:107–115, 1993.
- [16] U.R. Kattner and B.P. Burton. *Binary Iron Alloys*. ASM International, 1993.
- [17] Günter Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialphysik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [18] C. Jaouen, J.P. Riviere, and J. Delafond. Ion-induced phase formation in ni-al and fe-al thin films:role of chemical disordering energy and amorphization. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 20:549–553, 1987.
- [19] H.A. Bethe. Order and disorder in alloys. *Journal of Applied Physics*, 9:244–251, 1938.
- [20] I. Baker and P.R. Munroe. Mechanical properties of FeAl. *International Materials Reviews*, 42:181–205, 1997.
- [21] C.L. Fu and M.H. Yoo. Deformation behavior of b2 type aluminides: FeAl and NiAl. *Acta Metallurgica et Materialia*, 40:703–711, 1992.
- [22] C.T. Chou and F.R.S. Sir Peter Hirsch. Electron microscopy of antiphase domain boundary tubes in deformed ordered alloys. *Proceedings of the Royal Society A*, 387:91–104, 1983.
- [23] X. Amils, J. Nogues, S. Surinach, and J.S. Munoz. Structural, mechanical and magnetic properties of nanostructured FeAl alloys during disordering and thermal recovery. *NanoStructured Materials*, 11:689–695, 1999.

-
- [24] M. Krasnowski and T. Kulik. Nanocrystalline FeAl intermetallic produced by mechanical alloying followed by hot-pressing consolidation. *Intermetallics*, 15:201–201, 2007.
- [25] N.S. Stoloff. Iron aluminides: present status and future. *Materials Science and Engineering A*, 258:1–14, 1998.
- [26]
- [27] L. Fischer. *Transmissionselektronmikroskopische Untersuchung der Versetzungsstruktur plastisch verformter Nickel Einkristalle*. PhD thesis, Universität Wien, 1976.
- [28] L.S. J. Peng and G.S. Collins. Disordering of FeAl by mechanical milling. *Materials Science Forum*, 537:235–238, 1997.
- [29] W.D. Callister. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. John Wiley & Sons, 2010.
- [30] D.B. Williams and C.B. Carter. *Transmission Electron Microscopy*. Springer Verlag, 2009.
- [31] K. Yoshimi, M.H. Yoo, and S. Hanada. Slip band propagation and slip vector transition in B2 FeAl single crystals. *Acta Materialia*, 46:5769–5776, 1998.
- [32] Ludwig Reimer. *Scanning Electron Microscopy*. Springer Verlag, 1985.
- [33] G. Höhne, W. Flemminger, and H.-J. Flammersheim. *Differential Scanning Calorimetry*. Springer Verlag, 1996.
- [34] Clemens Mangler. *Transmission Electron Microscopy Studies of nanocrystalline FeAl produced by High Pressure Torsion*. PhD thesis, Universität Wien, 2009.
- [35] M.A. Morris-Munoz, A. Dodge, and D.G. Morris. Structure, strength and toughness of nanocrystalline FeAl. *NanoStructured Materials*, 11:873–885, 1999.
- [36] R.A. Varin, J. Bystrzycki, and A. Calka. Characterization of nanocrystalline Fe-45atp powders obtained by controlled ball milling and the influence of annealing. *Intermetallics*, 7:917–930, 1999.

-
- [37] C. Renterberger. Extensive disordering in long-range-ordered Cu₃Au induced by severe plastic deformation studied by transmission electron microscopy. *Acta Materialia*, 56:5743–5774, 2008.
- [38] S. Gianella, X. Amils, M.D. Baro, and P. Delcroix. Microstructural and kinetic aspects of the transformation induced in a FeAl alloy by ball-milling and thermal treatments. *Acta Materialia*, 46:3305–3316, 1998.
- [39] P. Pochet, E. Tominez, L. Chaffron, and G. Martin. Order-disorder transformation in FeAl under ball milling. *Physical Review B*, 52:4006–4016, 1995.
- [40] 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*, 58:5631, 2010.
- [41] A. Taylor and R.M. Jones. Constitution and magnetic properties of iron-rich iron-aluminium alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 6:16–37, 1958.
- [42] D. Wu and I. Baker. Strain-induced ferromagnetism in FeAl single crystals. *Materials Science and Engineering A*, X:334–338, 2002.
- [43] H. Okamoto and P.A. Beck. Magnetische eigenschaften von Fe₃Al und FeAl. *Monatshefte für Chemie*, 103:907–921, 1972.
- [44] M.J. Besnus, A. Herr, and A.J.P. Meyer. Magnetization of disordered cold-worked Fe-Al alloys. *Journal of Physics F - Metal Physics*, 5:2138–2147, 1975.
- [45] Q. Zeng and I. Baker. Magnetic properties and thermal ordering of mechanically alloyed Fe-40Al. *Intermetallics*, 14:396–405, 2006.
- [46] C. Mangler, C. Gammer, K. Hiebl, H.P. Karnthaler, and C. Rentenberger. Thermally induced transition from a ferromagnetic to a paramagnetic state in nanocrystalline FeAl processed by high-pressure torsion. *Acta Materialia*, bla:bla, 2010.
- [47] M.T. Clavaguera-Mora, J. Zhu, M. Meyer, and L. Mendoza-Zelis, editors. *Materials Research Society*, volume 460. On the mechanism of milling induced disordering in FeAl, 1997.

-
- [48] D.G. Morris, X. Amils, S. Surinach, and M.D. Baro. Disordering of b2 intermetallics by ball-milling with particular attention to FeAl. *Materials Science Forum*, 360-362:195–202, 2001.
- [49] X. Amils, J. Nogues, S. Surinach, and M.D. Baro. Magnetic investigations on the reordering of a ball milled fe-40atalloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, X:196–197, 1999.
- [50] D. Wu, P.R. Munroe, and I. Baker. The paramagnetic-to-ferromagnetic transition in B2-structured Fe-Al single crystals: experiments and calculations. *Philosophical Magazine*, 83:295–313, 2003.
- [51] Y. Yang and I. Baker. On the mechanism of the paramagnetic-to-ferromagnetic transition in Fe-Al. *Philosophical Magazine B*, 79:449–461, 1999.
- [52] H.E. Kissinger. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, 29:1702–1706, 1957.