

Material Physik

**Microstructure Evolution and  
Diffusion in Nanostructured Alloys**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften im Fachbereich Physik  
an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von  
Reeti Singh  
aus Moradabad, Indien  
- 2011 -

---

Dekan:

Prof. Dr. Tilmann Kuhn

Erster Gutachter:

Prof. Dr. Gerhard Wilde

Zweiter Gutachter:

Prof. Dr. Guido Schmitz

Tag der mündlichen Prüfung:

\_\_\_\_\_

Tag der Promotion:

\_\_\_\_\_

## ABSTRACT

Predicting and manipulating materials properties from the knowledge of their microstructure and thermodynamic characteristics are in the focus of intensive research in the field of Materials Science and Engineering. Nanostructured materials synthesized by severe plastic deformation have attracted great interest due to its unusual mechanical, electrical, optical and magnetic properties and/or this combination. In the present study an equiatomic NiTi alloy, deformed by high-pressure torsion (HPT) was investigated. The as-prepared bulk NiTi alloy consists of both amorphous and nanocrystalline phases. A homogenous nanocrystalline NiTi alloy was obtained by thermal treatment. During post-deformation thermal annealing, some typical microstructural changes take place. Crystallization and structural changes during annealing were investigated by transmission electron microscopy, differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction, Atomic force microscopy and scanning electron microscopy. To investigate the effect of microstructure on the grain boundary diffusion,  $^{44}\text{Ti}$  and  $^{56}\text{Fe}$  tracer diffusion in HPT-deformed NiTi and mechanically alloyed 14YWT steel, respectively, was studied by using radiotracer technique.

The DSC signals observed during continuous heating experiments indicate an unusually large separation between the crystallization and the growth stages. A detailed analysis of the evolution of the enthalpy release upon annealing reveals reproducibly non-monotonous trends with annealing temperature and time, which were interpreted in the terms of suggest the reverse amorphization during annealing. This behavior, that also causes a large variation of the nanocrystals size after annealing at higher temperatures, is discussed with respect to the nanoscale microstructural heterogeneity after initial deformation processing.

The grain boundary diffusion behavior in nanocrystalline NiTi and 14YWT reveals the presence of interconnected porosity; those natures are of different origin. It has been shown that grain boundary sliding and grain rotation are the possible causes for developing porosity and other surface irregularities in case of nanocrystalline NiTi. In case of nanocrystalline 14YWT, the porosity/incorporated by sintering of oxide powders affected the diffusion process and introduces a hierarchy of internal interfaces. The grain boundary diffusion coefficient and the diffusivity along internal surfaces were determined in the so-called type C-C, C-B and B-B kinetic regimes of interface diffusion in a hierarchical microstructure.

## ZUSAMMENFASSUNG

Vorhersage und Kontrolle von Materialeigenschaften basierend auf Kenntnissen der Mikrostruktur und der thermodynamischen Eigenheiten sind im Fokus intensiver Forschung im Bereich der Materialwissenschaften und des Ingenieurwesens. Nanostrukturierte Materialien welche durch schwere plastische Deformation synthetisiert wurden gewinnen großes Interesse aufgrund ihrer mechanischen, elektrischen, optischen und magnetischen Eigenschaften und/oder deren Kombination. In der vorliegenden Studie wurde eine mittels Hochdruck-Torsion (HPT) deformierte äquiatomare NiTi Legierung untersucht. Die so präparierten massiven NiTi Legierungen sind Zweiphasig, bestehend aus einer amorphen und einer kristallinen Phase. Homogen nanokristallines NiTi wurde durch thermische Behandlung erhalten. Während des Glühens nach Deformation treten typische mikrostrukturelle Änderungen auf. Die Kristallisation und strukturelle Änderungen während der Glühung wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie, dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC), Röntgenbeugung, Rasterkraftmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Um die Effekte der Mikrostruktur auf die Korngrenzendiffusion zu erfassen, wurden  $^{44}\text{Ti}$  Isotope in HPT deformierten NiTi und  $^{56}\text{Fe}$  Isotope in mechanisch legierten 14YWT Stahl mit der Radiotracer Methode untersucht.

Das DSC Signal von Heizexperimenten mit konstanter Heizrate zeigt eine ungewöhnlich große Trennung der Kristallisation und der Wachstumsphase. Eine detaillierte Analyse der Entwicklung der Enthalpieabgabe führt zu einem reproduzierbaren nicht-monotonen Trend mit der Temperatur und Zeit des Heizens, welcher interpretiert wird als eine umgekehrte Amorphisierung. Dieses Verhalten, welches auch eine große Schwankung der Größe der Nanokristalle nach Glühen bei höheren Temperaturen verursacht, wird diskutiert im Bezug auf nanoskalige mikrostrukturelle Heterogenitäten nach der vorangegangenen Deformation.

Die Korngrenzendiffusion in nanokristallinem NiTi und 14YWT zeigt die Existenz perkolierender Porosität; deren Ursprung ist verschiedenartig. Im Fall von nanokristallinem NiTi wurde gezeigt, dass Korngrenzengleiten und Kornrotation mögliche Gründe für das Entwickeln von Porosität und anderen Oberflächenirregularitäten sein kann. Im Fall von nanokristallinem 14YWT, die Porosität eingetragen durch das Sintern von Oxid Pulver affektiert die Hierarchie der internen Grenzflächen. Die Koeffizienten der Korngrenzendiffusion und die Diffusion entlang interner Grenzflächen wird determiniert durch die sogenannten C-C, C-B und B-B Typen der kinetischen Bereiche der Grenzflächendiffusion in einer hierarchischen Mikrostruktur.

# Contents

<b>Acronyms</b> .....	I
<b>List of symbols</b> .....	II
<b>Chapter 1- Introduction</b> .....	1
1.1 Motivation and goal of research .....	2
<b>Chapter 2- Theoretical background</b> .....	5
2.1 The state of the art .....	5
2.2 Severe plastic deformation method .....	7
2.2.1 High pressure torsion .....	7
2.2.2 Equal channel angular pressing .....	7
2.2.3 Repeated cold rolling .....	8
2.3 A structure model of nanostructured material .....	9
2.4 Characteristics of recrystallization .....	12
2.4.1 Nucleation or start of recrystallization .....	13
2.4.2 Growth of recrystallized regions .....	16
2.5 Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov kinetics .....	17
2.6 Fundamentals of grain boundary diffusion .....	18
2.6.1 Basic equation of grain boundary diffusion .....	18
2.6.2 Classification of diffusion kinetics .....	21
<b>Chapter 3- Material processing and characterization technique</b> .....	24
3.1 High pressure torsion .....	24
3.2 Material specifications .....	26
3.2.1 NiTi alloy .....	26
3.2.2 14YWT alloy .....	27
3.3 Characterization techniques .....	29
3.3.1 Transmission electron microscopy (TEM) .....	29
3.3.2 X-ray diffraction (XRD) .....	31
3.3.3 Differential scanning calorimetry (DSC) .....	34
3.3.4 Atomic force microscopy (AFM) .....	36
3.3.5 Scanning electron microscopy (SEM) .....	37
3.3.6 Radiotracer technique .....	38

<b>Chapter 4- Microstructure evolution during thermal treatment .....</b>	<b>41</b>
4.1 Microstructure of as-prepared NiTi .....	41
4.1.1 TEM observations .....	41
4.1.2 X-ray analysis .....	42
4.2 Microstructure evolution .....	43
4.2.1 TEM observations .....	44
4.2.2 Calorimetric observations .....	49
4.2.3 X-ray analysis .....	50
4.3 Crystallization kinetics during isothermal annealing .....	52
4.4 Effect of aging .....	56
4.5 Discussion .....	59
4.6 Summary .....	65
<b>Chapter 5- Heterogeneity of microstructure evolution during annealing .....</b>	<b>67</b>
5.1 <sup>44</sup> Ti-tracer diffusion in HPT-deformed NiTi alloy .....	67
5.2 Evolution of surface roughness .....	69
5.3 Grain boundary sliding and grain rotation .....	71
5.3.1 Experimental details .....	71
5.3.2 Microstructure of NiTi alloy with/without Au-nanodots .....	72
5.3.3 Computation of global transformation matrix and strain tensors .....	733
5.3.4 Imaging of linear transformation after annealing .....	76
5.4 Discussion .....	80
5.5 Summary .....	80
<b>Chapter 6- Grain boundary diffusion in nanocrystalline 14YWT alloy .....</b>	<b>82</b>
6.1 High creep strength of 14YWT steel .....	82
6.2 Grain boundary in C-type kinetic regimes .....	83
6.3 Volume fraction of percolating porosity .....	85
6.4 Hierarchical microstructure and diffusion regimes .....	88
6.5 Grain boundary diffusion in C-C, C-B and B-B kinetic regimes .....	90
6.5.1 C-C kinetic regimes .....	90
6.5.2 C-B kinetic regimes .....	91
6.5.3 B-B kinetic regimes .....	93
6.6 Diffusion and creep .....	95
6.7 Summary .....	98
<b>Chapter 7- Summary and outlook .....</b>	<b>99</b>

<b>Appendix</b> .....	101
A.1 Investigation of inner part of HPT-deformed NiTi disc .....	101
A.2 X-ray photon spectroscopic (XPS) measurements .....	102
A.3 Martensitic transformation behavior in NiTi alloy (50.6 at %) .....	103
A.4 Ultra-thin alumina membranes .....	104
A.5 Dilatation, rotation and shear components of reference sample .....	105
<b>List of figures</b> .....	106
<b>List of tables</b> .....	112
<b>Bibliography</b> .....	113
<b>Acknowledgement</b> .....	122
<b>Curriculum Vitae</b> .....	124