

Diss. ETH Nr. 13418

Coherent precipitates in Ni-Al-Mo a scattering and modeling study

A dissertation submitted to the
Swiss Federal Institute of Technology Zürich

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by
Jean-Marc Schneider
Dipl. Phys. ETH
born February 20, 1970
French citizen

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. G. Kostorz, examiner
Prof. Dr. P. Fratzl, co-examiner
PD Dr. B. Schönfeld, co-examiner

1999

Summary

The mechanisms of alloy decomposition are of particular interest because of the advantageous mechanical properties of the resulting microstructure. For the Ni-rich Ni-Al-Mo alloys investigated, the microstructure consists of a distribution of small, coherent precipitates (γ' -phase) with the $L1_2$ structure embedded in the Ni-rich matrix (γ -phase). The possibility of varying the difference in lattice parameters between the two phases has made this system attractive to explore deviations from the theory of coarsening by Lifshitz, Slyosov and Wagner (LSW). In the present work, the decomposition process is investigated using complementary techniques of transmission electron microscopy (TEM), small-angle scattering (SAS) of neutrons and high-resolution X-ray diffractometry (HXRD). Besides, computer modeling is performed.

Single crystals of Ni-12 at.% Al-2 at.% Mo and Ni-10 at.% Al-5 at.% Mo nominal composition were grown by the Bridgman method. These compositions correspond to different values of the lattice misfit. The composition as determined by energy dispersive X-ray analysis, was found to agree with the nominal composition within ± 0.3 at.%. Microstructural states were systematically established for aging times up to 100 h at 970 and 1070 K.

Using the energy dispersive X-ray analyzer device of the electron microscope, the composition of each phase was obtained in close agreement with data from the literature. The particle size distribution function was determined by analyzing between 400 and 900 precipitates from dark-field images of states established by aging for 24 h at 970 or 1070 K. Its shape is broader and more symmetric than predicted by the LSW theory. The polydispersity is close to 30% for all states investigated while the volume fraction of the γ' -phase is about 20%. The decomposition rate increases with higher temperature and, in a less pronounced manner, with decreasing Mo content. The precipitates are cuboidal in shape. Using image analysis procedures, a correlation function between precipitate centers is obtained. The average separation between neighboring precipitates is 3-4 times larger than the average precipitate radius for every state investigated.

SAS experiments with scattering vectors from 0.03 to 3 nm⁻¹ were performed with single crystals of both compositions after aging for 1, 3 or 10 h at 970 or 1070 K. High scattering intensities are observed along $\langle 100 \rangle$ directions corresponding to preferential precipitate alignments. An increasing anisotropy is observed with in-

creasing aging time and temperature. A new method was implemented to determine the average shape of precipitates from scattering patterns. The cuboidal shape of precipitates, as observed with TEM, is described by a simple two-parameter expression from which the scattering intensity is calculated. Determining the two parameters as a function of aging time through a comparison with experimental data, the change from the cuboidal towards the perfect cubical shape is quantitatively described.

In situ HXRD experiments were performed in symmetrical Bragg geometry to obtain diffuse X-ray scattering intensities near 400, 220 and 222 Bragg reflections as a function of aging time. Two-dimensional scattering patterns were acquired within 0.5 nm^{-1} off Bragg reflections. As decomposition proceeds, complex patterns appear with several local maxima at scattering vectors deviating from the corresponding reciprocal lattice vector, typically in $\langle 100 \rangle$ directions. A Huang type of scattering is not observed, nor is the location of each maximum of diffuse scattering related to lattice parameters of either the γ - or the γ' -phase. The magnitude of the deviation vectors of these local maxima decreases with increasing aging time indicating a close relation with the average radius of the precipitates and/or their average separation distances.

Zusammenfassung

Die Mechanismen der Entmischung von Legierungen sind von besonderem Interesse aufgrund der vorteilhaften mechanischen Eigenschaften der sich ausbildenden Mikrostruktur. Für die untersuchten Ni-reichen Ni-Al-Mo-Legierungen besteht die gewünschte Mikrostruktur aus einer Verteilung kleiner kohärenter Ausscheidungen (γ' -Phase) mit $L1_2$ -Struktur, die in der Ni-reichen Matrix (γ -Phase) eingebettet sind. Die Möglichkeit, den Gitterparameterunterschied zwischen beiden Phasen zu variieren, zeichnet dieses System aus und ermöglicht es, Abweichungen von der Vergrößerungstheorie von Lifshitz, Slyosov und Wagner (LSW) gezielt zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit wird die Entmischung mit komplementären Techniken wie Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Kleinwinkelstreuung (SAS) mit Neutronen und hochauflösender Röntgendiffraktometrie (HXRd) untersucht. Zusätzlich wurden Computer-Modellierungen durchgeführt.

Einkristalle mit der nominellen Zusammensetzung Ni-12 at.% Al-2 at.% Mo und Ni-10 at.% Al-5 at.% Mo wurden mittels der Bridgman-Methode gezüchtet. Diese Zusammensetzungen sind mit verschiedenen Werten der Gitterfehlpassung verbunden. Die Zusammensetzungen wurden mittels energiedispersiver Röntgenanalyse bestimmt; sie stimmen mit den nominellen Zusammensetzungen innerhalb von $\pm 0,3$ at.% überein. Die untersuchten Zustände der Mikrostruktur ergaben sich nach Auslagerung von bis zu 100 h bei 970 bzw. 1070 K.

Mittels energiedispersiver Analyse wurde im Elektronenmikroskop die Zusammensetzung beider Phasen bestimmt; sie ist in enger Übereinstimmung mit Literaturdaten. Aus Dunkelfeldabbildungen mit 400 bis 900 Teilchen wurden Teilchengrößenverteilungen erhalten. Die analysierten Zustände entsprachen einer Auslagerungszeit von 24 h bei 970 bzw. 1070 K. Die Teilchengrößenverteilungen sind breiter und symmetrischer als von der LSW-Theorie vorhergesagt. Die Polydispersität beträgt etwa 30% für alle untersuchten Zustände, der Volumenanteil der γ' -Phase ist etwa 20%. Die Entmischungsrate nimmt mit steigender Temperatur und mit abnehmendem Mo-Gehalt zu. Die Ausscheidungen sind kubischer Gestalt mit abgerundeten Kanten und Ecken. Mittels Bildanalyse wurden Korrelationsfunktionen zwischen Teilchenzentren bestimmt. Bei allen Zuständen ist der mittlere Abstand benachbarter Teilchen drei- bis viermal grösser als der mittlere Teilchenradius.

SAS-Untersuchungen mit Streuvektoren im Bereich von 0,03 bis 3 nm⁻¹ wur-

den für Einkristalle beider Legierungen nach Auslagerungszeiten von 1, 3 oder 10 h bei 970 bzw. 1070 K durchgeführt. Hohe Streuintensitäten wurden entlang $\langle 100 \rangle$ -Richtungen beobachtet; sie entsprechen bevorzugten Anordnungen der Ausscheidungen. Die Anisotropie der Streumuster nimmt mit der Dauer der Auslagerungszeit und mit Erhöhung der Auslagerungstemperatur zu. Eine neue Methode wurde implementiert, die es gestattet, die mittlere Form der Ausscheidungen aus den Streumustern zu bestimmen. Die kuboidale Gestalt der Ausscheidungen, wie sie aus TEM-Untersuchungen bekannt ist, wurde durch einen einfachen Ausdruck mit zwei freien Parametern beschrieben. Diese beiden Parameter wurden als Funktion der Auslagerungszeit durch einen Vergleich mit experimentellen Daten erhalten. Sie gestatten eine quantitative Beschreibung der Gestaltsänderung bis hin zu perfekt kubischen Ausscheidungen.

In-situ-HXRD-Untersuchungen wurden um 400, 220 und 222 Bragg-Reflexe in symmetrischen Bragg-Geometrie als Funktion der Auslagerungszeit durchgeführt. Die zweidimensionalen Streumuster überdeckten einen Bereich von $\pm 0,5 \text{ nm}^{-1}$. Im Verlauf der Entmischung entwickeln sich komplexe Streumuster mit lokalen Maxima bei Streuvektoren, die typischerweise in $\langle 100 \rangle$ -Richtungen nahe dem reziproken Gittervektor liegen. Kein Huang-Verhalten der Streuintensität wird beobachtet, auch ist die Lage der lokalen Maxima nicht mit dem Gitterparameter der γ - oder der γ' -Phase korreliert. Der Betrag der Abweichungsvektoren nimmt mit wachsender Auslagerungszeit ab und deutet damit eine enge Verknüpfung mit dem Radius der Ausscheidungen und/oder ihren mittleren Abständen an.