Phase separation in Ni-rich Ni-Ti: the metastable states

Doctoral Thesis**Author(s):**

Kompatscher, Michael

Publication date:

2001

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004268259>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Phase separation in Ni-rich Ni-Ti: the metastable states

Dissertation submitted to the
Swiss Federal Institute of Technology Zurich

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by
Michael Kompatscher
Mag. rer. nat. (University of Vienna)
born August 24, 1972
Italian citizen

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

Zusammenfassung

Die Entmischung von Ni-(10 bis 12) at.% Ti wurde im Temperaturbereich 600 – 1000°C mit Neutronenkleinwinkelstreuung, Röntgenbeugung und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Die hierbei auftretenden metastabilen Ausscheidungen (γ'' -Bereich gefolgt von γ') sind kohärent, teilweise geordnet, würfelförmig und entlang $\langle 100 \rangle$ ausgerichtet. Nach langen Auslagerungszeiten und/oder bei hohen Temperaturen entwickeln sich plattenförmige Ausscheidungen der stabilen η -Phase mit hexagonaler Struktur.

Für die Experimente mit Neutronenkleinwinkelstreuung konnten Homogenisierung und schnelle Temperaturänderungen *in situ* in einer Hochtemperatur-Messkammer durchgeführt werden. Damit konnte die isotherme Entmischung an einer Probe pro Temperatur verfolgt werden. Die Untersuchung von polykristallinem Ni-11,3 at.% Ti bei 600, 630 und 680°C bestätigte die Existenz der γ'' -Ausscheidungen zwischen 1 und 20 h. Die Zusammensetzung der Ausscheidungen wurde aus der Integralintensität der Kleinwinkelstreuung unter Verwendung der kohärenten Phasengrenze gemäss Rastogi und Ardell zu $(18,2 \pm 0,9)$, $(17,6 \pm 1,5)$ und $(16,7 \pm 0,9)$ at.% Ti bestimmt. Diese Werte entsprechen den Ergebnissen früherer Untersuchungen mit Röntgenbeugung und mit Kleinwinkelstreuung an verschiedenen Proben nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen.

Zusätzliche Informationen über die Mikrostruktur liefern die Untersuchungen an Einkristallen. Während sich die metastabilen Ausscheidungen durch stark anisotrope zweidimensionale Streumuster mit Intensitätsmaxima entlang $\langle 100 \rangle$ infolge von Teilchen-Teilchen-Korrelationen auszeichnen, führen die plattenförmigen Teilchen der η -Phase zu Intensitätsstreaks entlang $\langle 111 \rangle$. Die in der Integralintensität der Kleinwinkelstreuung gefundenen Plateaus sind nicht mit der Bildung der η -Phase verbunden.

Am ausgedehntesten konnte die Metastabilität während der Auslagerung bei 600°C beobachtet werden. Daher wurde an einem Einkristall der Fernordnungsgrad in den Teilchen für ausgewählte Zustände bestimmt. Hierzu wurden die integrierten Intensitäten von $L1_2$ -Ueberstrukturreflexen und benachbarten Fundamentalreflexen mittels Röntgenbeugung bestimmt. Bereits der von 1170°C eingeschreckte Ausgangszustand zeigte ausgeprägte Ordnung. Während der Auslagerung ändern sich Fernordnungsparameter und Konzentration der Ausscheidungen in ähnlicher Weise, d.h. es liegt der jeweils maximal mögliche Fernordnungsparameter vor. Ein

zweiter metastabiler Zustand (γ') mit etwa $(22,8 \pm 1,5)$ at.% Ti tritt nach etwa 200 h auf.

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen von aus der γ -Phase abgeschreckten Proben bestätigten die Intensitätsmaxima an $L1_2$ -Ueberstrukturpositionen. Gleichzeitig ergaben sich keine Hinweise auf Heterogenitäten bei Dunkelfeldabbildungen und Abbildungen auf der Basis von Elektronenenergieverlustspektroskopie. Beides ist konsistent mit den Befunden aus Neutronenkleinwinkelstreuung und Röntgenbeugung. Bereits nach kurzen Auslagerungszeiten (30 min bei 600°C) zeigen die Dunkelfeldabbildungen sowie Hellfeld-Zonenachsen-Abbildungen das Vorliegen würfelförmiger Teilchen. Im Bereich der γ'' -Entwicklung nimmt die Grösse der Teilchen nur geringfügig zu. Die Ausrichtung der Teilchen entlang $\langle 100 \rangle$ nimmt mit der Auslagerungszeit zu.

Verzerrungsstreuung nahe dem 220 Braggreflex wurde an einem Einkristall mit hochaufgelöster Röntgenbeugung untersucht. Man findet eine rasche Zunahme der Intensitäten um den Braggreflex und das Ausbilden von Satelliten entlang $\langle 100 \rangle$. Die Position der Satelliten relativ zum Braggreflex fällt mit der Lage der Intensitätsmaxima nahe am direkten Strahl zusammen. Eine starke Abnahme der Breite der Satellitenreflexe während der γ'' -Entwicklung und eine Zunahme des Intensitätsmaximums werden dem Abbau der elastischen Verzerrungsenergie durch Optimierung der Teilchenanordnung zugeschrieben.

Summary

The decomposition of Ni-(10 to 12) at.% Ti in the temperature range 600 – 1000°C was investigated using small-angle neutron scattering, X-ray diffraction and transmission electron microscopy. Metastable precipitates (γ'' followed by γ') are known to appear. They are coherent, partially ordered, of cuboidal shape and preferentially aligned along $\langle 100 \rangle$. After long ageing times and/or at high temperatures, platelets of the stable η phase with hexagonal structure develop.

The experiments with small-angle neutron scattering were performed *in situ* in a high-temperature cell with the possibility of solution treatment and fast temperature changes. Thus, it was possible to study the decomposition path isothermally with one sample at each temperature. The investigation of polycrystalline Ni-11.3 at.% Ti at 600, 630 and 680°C confirmed the presence of the γ'' precipitates between 1 and 20 h. The composition of the precipitates was obtained from the integrated intensity of small-angle scattering using the values of the coherent phase boundary as given by Rastogi and Ardell. The values obtained [(18.2 ± 0.9) , (17.6 ± 1.5) and (16.7 ± 0.9) at.% Ti] are close to the results of previous investigations of small-angle neutron scattering and X-ray diffraction partly performed with different samples quenched after various heat treatments.

Additional information on the microstructure is obtained when employing single crystals. While the metastable precipitates are characterized by strong anisotropic two-dimensional scattering patterns with intensity maxima along $\langle 100 \rangle$ due to particle-particle correlations, the platelets of the η phase lead to intensity streaks along $\langle 111 \rangle$. The plateaus found in the integrated intensity of small-angle scattering as a function of ageing time are not correlated with the formation of the η phase.

Metastability was most extensively observed during ageing at 600°C. For this ageing temperature, the long-range order parameter of the particles was determined for selected states. The integrated intensities of the peaks at the $L1_2$ superstructure positions and neighboring fundamental reflections were measured by X-ray diffraction. Well developed order was already observed for the homogenized state quenched to room temperature. During ageing, the long-range order parameter and the concentration of the precipitates show a similar change; the degree of long-range order is always close to its maximum permissible value. A second metastable state (γ') with about (22.8 ± 1.5) at.% Ti appears after 200 h of ageing.

Transmission electron microscopical investigations of samples quenched from the

γ phase confirm the intensity maxima at $L1_2$ superstructure positions. At the same time, no signs for compositional inhomogeneities are seen in dark-field images and images based on electron energy loss spectroscopy. Both results are consistent with the results of small-angle neutron scattering and X-ray diffraction. After short ageing times (30 min at 600°C), dark-field images as well as bright-field zone-axis images confirm the presence of cuboidally shaped precipitates. During the γ'' stage, the size of the particles only slightly increases. The alignment of the particles along $\langle 100 \rangle$ increases with ageing time.

Displacement scattering close to the 220 Bragg reflection was investigated for a single crystal using high-resolution X-ray diffraction. A fast increase in intensity close to the Bragg reflection and the appearance of satellites along $\langle 100 \rangle$ are observed. Their position with respect to the Bragg reflection coincides with the position of the intensity maxima close to the direct beam. A fast decrease of the width of the satellites during the γ'' stage of ageing and a fast increase of the intensity maxima are attributed to a reduction in elastic energy by optimizing the particle arrangement.