



Doctoral Thesis

Untersuchung der Nahordnung in Ni-Al-Einkristallen mit diffuser Röntgenstreuung

Author(s):

Klaiber, Felix

Publication Date:

1986

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000397031> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 8134

**UNTERSUCHUNG DER NAHORDNUNG
IN NI-AL-EINKRISTALLEN
MIT DIFFUSER RÖNTGENSTREUUNG**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
FELIX KLAIBER
Dipl. Natw. ETH
geboren am 17. April 1955
von Schaffhausen

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. G. Kostorz, Referent
Prof. Dr. W. Petter, 1. Korreferent
Dr. B. Schönfeld, 2. Korreferent

Zürich 1986

ADAG Administration & Druck AG

10. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die diffuse Röntgenstreuung an binären Systemen erfährt durch Nahordnung und durch atomare Verschiebungen eine Modulation. Ihre Kenntnis erlaubt es, die Mikrostruktur mit makroskopischen Eigenschaften der Legierungen zu korrelieren. Dies setzt auch eine genaue Kenntnis über die Güte der bestimmten Strukturparameter voraus. Messungen der diffusen Streuintensität wurden mit MoK_α -Strahlung an drei verschiedenen einkristallinen Ni-Al-Legierungen auf einem speziell dafür aufgebauten Vierkreis-Diffraktometer durchgeführt.

Röntgenstreuexperimente wurden bisher nach drei Auswerteverfahren analysiert. Am aufwendigsten ist die Methode nach Georgopoulos und Cohen (1977). Sie gestattet es jedoch, individuelle statische Verzerrungsparameter zu bestimmen. Dieselben Daten können aber auch nach Borie und Sparks (1971) und Williams (1972) analysiert werden. Hierbei werden zusätzliche Annahmen verwendet, und es entfällt die Information über die individuellen statischen Verzerrungsparameter. An Hand der bestimmten Nahordnungsparameter, α_{1mn} , und der Verzerrungsparameter erster Ordnung, ϑ_{1mn}^x , kann ein direkter Methodenvergleich durchgeführt werden.

Alle drei untersuchten Proben wurden bei 1100°C homogenisiert. Während die Proben 1 und 2 zusätzlich noch bei 700°C ausgelagert wurden, erfuhr Probe 3 eine zusätzliche Homogenisierung bei 1050°C. Für alle drei Proben wurden diffuse Streumaxima an den Ueberstrukturpositionen der geordneten ϑ' -Phase ($L1_2$ -Ueberstruktur) gefunden.

Die gewonnenen Cowley-Warren-Nahordnungsparameter α_{1mn} zeigen für alle drei eingeschreckten Zustände Nahordnung an. Während aber für die $L1_2$ -Ueberstruktur α_{1mn} mit +1 und -1/3 ungedämpft für aufeinanderfolgende Schalen oszilliert, sind für die nahgeordneten Kristalle die α_{1mn} betragsmässig deutlich kleiner und nähern sich mit wachsendem Abstand vom Aufatom dem Wert für einen ungeordneten Kristall ($\alpha_{1mn} = 0$). So wird bei den Proben 1 und 2 das oszillierende Verhalten bis zur 330-Schale richtig wiedergegeben,

während es bei Probe 3 erst oberhalb der 611-Schale klar durchbrochen wird.

Ein Vergleich der drei Auswertemethoden ergab, dass die Unsicherheiten in den Nahordnungsparametern der ersten fünf Schalen um einen Faktor zwei bis sechs grösser sind als die auf Grund der Zählstatistik erhaltenen Unsicherheiten für die nach Georgopoulos und Cohen analysierten Daten (Wu et al., 1983); in den höheren Paarkorrelationsparametern sind sie dagegen vergleichbar. Für alle untersuchten Kristalle betrug die Übereinstimmung in den Nahordnungsintensitäten, die einerseits aus den gemittelten Nahordnungsparametern und andererseits aus den individuellen Lösungen der Separations- bzw. der Williams-Methode berechnet wurden, zwischen 2,5% und 5,5% bzw. 3% bis 10,5%.

Um den Einfluss der Zählstatistik auf die gesuchten Strukturparameter zu untersuchen, wurde die Messung bei einer Probe (Ni-9,8 at.% Al) unter identischen experimentellen Bedingungen wiederholt. Dabei zeigte sich, dass die nach Wu et al. (1983) berechneten Fehler die Einflüsse der reinen Zählstatistik auf die Strukturparameter um einen Faktor zwei bis sieben überschätzen. Damit bestimmt die Standardabweichung der Mittelwerte den Fehler der Nahordnungsparameter.

Um detailliertere Informationen über die nahgeordnete Struktur zu erhalten, wurde für jeden der drei gemittelten Parametersätze ein aus 13104 Atomen bestehender kfz Kristall im Computer erzeugt und auf die Nachbarschaftsverhältnisse in der ersten, zweiten und vierten Schale untersucht. Die Häufigkeitsanalysen der auftretenden Anordnungen zeigen eine mit der $L1_2$ -Struktur verträgliche Nahordnung.

Im Modellkristall für Probe 3 kommt die Bildung stark nahgeordneter Domänen vom Ni_3Al -Typ am stärksten zum Ausdruck, vor allem durch das häufige Auftreten der quadratisch-planaren Ni_3Al -Ringe (Anordnung C16). In keinem der drei untersuchten Fälle wurden aber Anzeichen einer dispers verteilten Ordnung (siehe Warlimont und Aubauer, 1973) gefunden, im Einklang mit dem nicht maximalen

Betrag von α_{110} . Die Daten wurden somit zurecht im Modell der homogenen Nahordnung analysiert

Die individuellen statischen Verzerrungsparameter erster Ordnung sind mit einer grossen Unsicherheit behaftet. Sie lassen deshalb keine detaillierten Rückschlüsse auf die vorliegenden Atomverschiebungen zu. Es wird aber deutlich, dass die individuellen Verschiebungen der Al-Atome untereinander in allen drei Proben um etwa zwei Grössenordnungen stärker sind (maximal 4% bei Probe 1) als diejenigen zwischen den Atomen in Ni-Al- und Ni-Ni-Paaren.

Die Streuung in den Verzerrungsparametern erster Ordnung, v_{1mn}^x , ist stärker als bei den Nahordnungsparametern. Sie liegt aber innerhalb des Fehlerbandes, das sich aus den Unsicherheiten der individuellen Verschiebungen ergibt. Das für alle drei Proben ähnliche Streubild der Verzerrungsstreuung erster Ordnung zeigt, dass die atomaren Verschiebungen durch die unterschiedlichen Konzentrationen und verschiedenen eingeschreckten Nahordnungsgrade nicht wesentlich beeinflusst werden.

Methodenvergleiche wurden schon von anderen Autoren dokumentiert. So konnte Lefèbvre et al. (1980, 1981) Neutronenstreudaten von Ni_3Fe mit dem für Neutronenstreuexperimenten adäquaten Verfahren von Borie und Sparks und nach der Methode von Williams auswerten. Die Autoren erhielten für die Nahordnungsparameter (bei kleinen Verzerrungsbeiträgen) eine gute Uebereinstimmung. Im Gegensatz dazu fanden Georgopoulos und Cohen (1981), dass sich Röntgenstreudaten eines nichtstöchiometrischen β' -NiAl-Kristalles weder nach der Methode von Borie und Sparks noch nach der Williams-Methode sinnvoll analysieren liessen. Im vorliegenden Fall gelang es zum ersten Mal, alle drei Methoden erfolgreich auf einen einzigen Röntgendatensatz anzuwenden. Dies ist überraschend, da die Verzerrungsparameter erster Ordnung, v_{1mn}^x , von der selben Grössenordnung sind wie diejenigen in β' -NiAl (siehe Georgopoulos und Cohen, 1981). Obwohl im vorliegenden Fall die Messdaten mit den weniger aufwendigen Methoden (Borie und Sparks, 1971; Williams, 1972) analysiert werden konnten, sind weitere Messungen nötig, um ein Kriterium für die Anwendbarkeit der einzelnen Auswertemetho-

den zu erhalten.

In einem nächsten Schritt sollten solche Messungen bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden, um mit Sicherheit Gleichgewichtszustände zu analysieren und somit Wechselwirkungsenergien bestimmen zu können. Neben der Hochtemperaturnäherung von Clapp und Moss (1966; 1968) können diese mit Hilfe der Clustervariations-Methode von Kikuchi (1951) oder der inversen Monte-Carlo-Methode von Kern (1983) bestimmt werden. Beiden zuletzt genannten Methoden ist gemeinsam, dass sie sehr rechenintensiv sind. Im Falle der Clustervariationsmethode ist die Güte der Näherung durch die Wahl des Basisclusters bestimmt, während sich die Energieparameter mit der Kernschen Methode näherungsfrei bestimmen lassen. Damit können dann Phasendiagramme (Schweika, 1985) oder der Beitrag der Nahordnungshärtung (Fischer, 1954; Flinn, 1958, Büchner und Pitsch, 1985) berechnet werden.

Die lange Messdauer pro Datensatz (etwa eineinhalb bis zwei Monate bei einer Messung mit einer Röntgenröhre) kann erheblich verkürzt werden, falls das Experiment an einer intensiven Synchrotronstrahlungsquelle durchgeführt wird (siehe Matsubara und Cohen, 1983). Durch Messungen in der Nähe der Absorptionskanten kann dann auch - dank der durchstimmbaren Wellenlänge der Synchrotronstrahlung - der Kontrast gesteigert werden.

11. SUMMARY

The diffuse X-ray scattering of binary alloys is modulated as a consequence of short-range order and static displacements. Measurements of this diffuse intensity of Ni-Al single crystals were carried out on a specially designed four-circle diffractometer with MoK_α -radiation. The intensity data were analysed in three ways. The method of Georgopoulos and Cohen (1977) is most laborious, but the only one to determine the individual static displacements. The methods of Borie and Sparks (1971) and Williams (1972) require additional assumptions. Whereas the first two procedures are separation methods, the third is a least-squares analysis. All three methods are compared with one another with respect to the resulting short-range order parameters, α_{lmn} , and first-order displacement coefficients, δ_{lmn}^x . For the first time for X-ray data, all three methods led to consistent results for the structure parameters α_{lmn} and δ_{lmn}^x .

Three samples were investigated. They were homogenized at 1100°C and quenched in water. Whereas sample 1 and sample 2 (with 9,5 and 9,8 at.% Al) were heat treated at 700°C , sample 3 (12,8 at.% Al) was water quenched after an additional heat treatment at 1050°C .

All three samples showed diffuse intensity maxima near the $L1_2$ -superstructure positions. The oscillations of the Cowley-Warren short-range order parameters α_{lmn} with interatomic distance lmn are strongly damped and consistent with an $L1_2$ -superstructure up to the 330 coordination shell for samples 1 and 2 and to the 611 shell for sample 3.

The quenched-in state of short-range order was modelled in a fcc computer crystal consisting of 13104 atoms. The spectrum of atomic configurations was determined for the first, second and fourth coordination shell. For all three samples the analysis showed a preference of Ni_3Al -structure elements in the short-range ordered state if compared with a random distribution of atoms. No indication of dispersed ordered domains was found even

for sample 3, where the $L1_2$ -consistent structure elements are most pronounced.

A comparison between the three methods showed that the variation of the first five parameters α_{lmn} is about two to six times higher than the calculated uncertainty (Wu et al., 1983) of the parameters found after the Georgopoulos-Cohen procedure. For the other pair correlation parameters the uncertainties correspond to the calculated ones.

The uncertainties of the individual static displacements are of the same order as the parameters themselves. The displacements between two Ni-atoms (which amount to $\sim 10^{-3}$ of the mean lattice constant) are one to two orders of magnitude smaller than the displacements between Al-pairs. This means, that the mean lattice is mainly fixed by the Ni-atoms.

A comparison of the first-order displacement parameters, σ_{lmn}^x , determined by the three methods shows stronger fluctuations in these values than in the α_{lmn} -parameters, but the fluctuations are smaller than the uncertainties calculated from the atomic static displacements.

All three samples showed a similar intensity distribution in reciprocal space due to first-order displacements. This indicates that the atomic displacements were not significantly affected by the different states of short-range order in the studied crystals.