



Doctoral Thesis

Decomposition and coarsening in Ni-Ti

Author(s):

Vyskocil, Pavel

Publication Date:

1994

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000937740> →

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](#).

6. April 1994

Decomposition and coarsening in Ni-Ti

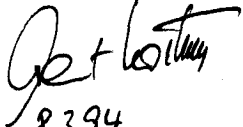
A Dissertation submitted to the
Swiss Federal Institute of Technology
Zürich

For the degree
Doctor of Natural Sciences
presented by

Pavel Vyskocil

Dipl. Phys. University of Bern
born April 26, 1963
citizen of Burgdorf (BE)

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. G. Kostorz, examiner
Prof. Dr. Th. Binkert, co-examiner
Dr. B. Schönfeld, co-examiner


8.3.94
Prof. Dr. G. Kostorz

Summary

The decomposition of Ni-Ti alloys with Ti concentrations ranging from 10.5 to 12.0 at.%, aged up to 1000 h at 580°C, was followed by means of small-angle neutron scattering (SANS). For the study of the early stages of decomposition it is important to start with well-quenched states (i.e. states showing no signs of concentration modulations). Thus all samples were first checked for the quality of the quench and only the best-quenched samples (those giving the flattest scattering patterns) were used for short aging times. Polycrystalline alloys were used primarily for the determination of the integrated intensity \bar{Q} which is a measure for the degree of the decomposition, and for the orientationally averaged structural features like the particle diameter and the width of the particle-matrix interface. Single crystals were used to obtain the size and spacing for various crystallographic directions. The scattering from single crystals was anisotropic even after five minutes of aging. The scattering showed peaks in the $\langle 100 \rangle$ directions. The anisotropy became more pronounced upon longer aging; the peaks grew and were found to shift towards the origin of reciprocal space. An effort was made to extract anisotropic spatial information from the two-dimensional scattering patterns. In particular a procedure was developed for the approximate calculation of the correlation function for distinct directions.

The integrated intensity versus aging time exhibited an early and a late plateau for two alloys with slightly different average Ti concentrations (10.8 and 11.8 at.% Ti). The corresponding plateaus of both alloys are interpreted to represent states where the compositions of matrix and particles remain unchanged. The Ti concentrations of matrix (c_m) and particles (c_p) were determined to be 8.3 ± 0.2 and 18.4 ± 2.5 at.% for the first metastable state while $c_m = 8.5 \pm 0.2$ and $c_p = 22 \pm 2$ at.% were found for the second metastable state. The interface width decreased from 20 Å in the beginning of aging to 10 Å.

From the beginning of aging the titanium-enriched zones were cuboidal, and they tended to align along $\langle 100 \rangle$ directions with an initial spacing of about 100 Å. This value as well as the edge length of the zones (about 40 Å) remained constant for the first two hours of aging. During this period the integrated intensity grew gradually and a good overlap of the scaled scattering curves was

achieved. It is concluded that during the early stages of the phase separation concentration modulations are enhanced with the amplitude growing linearly with aging time. A characteristic feature of the first metastable state (10 - 50 h) is a slow particle growth. Time exponents of 0.21 and 0.26 were found for the directions $\langle 100 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$, respectively. This is compatible with the formation of sharper edges leading to well-defined cubes. With the second plateau (after 350 h) the Ti concentration of the particles reaches almost 25 at.% Ti, as required for the transformation to the stable η -phase. The particles then grow with a time exponent of 0.37.

An attempt was made to model an ensemble of precipitates that shows a scattering compatible with the one from single crystals. It was possible to reproduce the scattering for the three directions $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, and $\langle 111 \rangle$ with clusters consisting of quasi-periodically arranged cubic precipitates. Polydispersity has been implemented on the basis of local monodispersity, i.e. within one cluster only one particle size is admitted and the clusters are assumed as independent subsystems. The ratio of edge length and interparticle distance obtained from a least-squares fit is in good agreement with the one extracted from the correlation function. Also the particle-size distribution overlaps with the apparent particle size as determined from the correlation function. The titanium concentration of the particles obtained from this model, however, is too large. It is concluded that the particles are locally more strongly correlated than has been assumed in the model. Nevertheless, the concept developed here was partly successful, and it seems promising to continue with modeling of precipitate arrangements in real space.

Zusammenfassung

Die Entmischung in Ni-Ti-Legierungen mit Titankonzentrationen zwischen 10,5 und 12,0 at.% wurde mittels Neutronenkleinwinkelstreuung untersucht. Dazu wurden Poly- wie Einkristalle bei einer Temperatur von 580°C bis zu 1000 Stunden ausgelagert. Die Voraussetzung für das Studium der frühen Entmischungsstadien ist ein gut abgeschreckter Anfangszustand (d.h. ein Zustand ohne Anzeichen von Konzentrationsmodulationen). Deshalb wurden alle Proben auf die Güte des Abschreckens untersucht, und die am besten abgeschreckten (diejenigen mit einem homogenen Streusignal) wurden für kurze Wärmebehandlungen ausgewählt. Polykristalle dienten hauptsächlich zum Bestimmen der Integralintensität \bar{Q} , die ein Mass des Entmischungsgrades darstellt. Aber auch über alle Richtungen gemittelte Größen, wie der mittlere Teilchendurchmesser und die Dicke der Phasengrenze, wurden aus den Streukurven berechnet. Einkristalle wurden zum Bestimmen des Teilchendurchmessers und -abstandes für verschiedene kristallographische Richtungen benutzt. Die Streumuster der Einkristalle waren bereits nach einer Auslagerungszeit von fünf Minuten anisotrop, wobei sich die Anisotropie bei längerem Auslagern noch verstärkte: Intensitätsmaxima in $\langle 100 \rangle$ Richtungen wuchsen und verschoben sich hin zu kleineren Streuvektoren. Besonderer Nachdruck wurde darauf gelegt, aus den zweidimensionalen Streumustern Informationen über die räumlich anisotrope Verteilung der Streumasse zu gewinnen. Insbesondere wurde ein Verfahren entwickelt, welches die näherungsweise Berechnung der Korrelationsfunktion für spezielle Richtungen erlaubt.

Die Integralintensität als Funktion der Auslagerungszeit zeigt ein früheres und eine späteres Plateau bei zwei Legierungen mit leicht unterschiedlicher Titankonzentration (10,8 und 11,8 at.%). Unter der Annahme, dass die entsprechenden Plateaus beider Legierungen Zustände mit gleicher Teilchen- und Matrixkonzentration (c_p und c_m) repräsentieren, wurden für c_m und c_p Werte von $8,3 \pm 0,2$ und $18,4 \pm 2,5$ at.% Ti für das erste und $8,5 \pm 0,2$ und 22 ± 2 at.% Ti für das zweite Plateau gefunden. Die Dicke der Phasengrenze nimmt von anfänglich 20 auf 10 Å ab.

Die titanreichen Zonen waren vom Anfang der Wärmebehandlung an annähernd würfelförmig, und sie ordneten sich vorzugsweise in $\langle 100 \rangle$ Richtungen an. Sowohl der Teilchendurchmesser wie auch der Teilchenabstand blieben während der ersten zwei Stunden der Wärmebehandlung konstant und betragen 40 bzw. 100 Å. In

dieser Zeit stieg die Integralintensität kontinuierlich an, und die Streukurven konnten durch Skalieren zur Deckung gebracht werden. Daraus wird geschlossen, dass das wichtigste Merkmal der Phasentrennung in frühen Stadien ein Aufschaukeln von Konzentrationsmodulationen ist, wobei die Amplitude linear mit der Auslagerungszeit zunimmt. Für den ersten metastabilen Zustand (10 - 50 h) ist ein langsames Teilchenwachstum charakteristisch. Zeitexponenten von 0.21 und 0.26 wurden für die Richtungen $\langle 100 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ gefunden. Dies lässt sich als Herausbilden von Ecken und Kanten interpretieren, was schliesslich zu gut definierten Würfeln führt. Im Bereich des zweiten Plateaus (nach 350 h) erreichte die Teilchenkonzentration fast 25 at. % Ti, wie für die Umwandlung in die stabile η -Phase erforderlich. Die Teilchen wachsen jetzt mit einem Zeitexponenten von 0.37.

Es wurde versucht, Anordnungen von Teilchen zu modellieren, deren Streufunktion mit derjenigen von Einkristallen kompatibel ist. Eine gute Übereinstimmung konnte für die drei Richtungen $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ erreicht werden mit Gruppen, die aus quasiperiodisch angeordneten Würfeln bestehen. Polydispersität wurde auf der Basis von lokaler Monodispersität eingeführt, d.h. die Gruppen bilden unabhängige Untereinheiten, und innerhalb einer Gruppe ist nur eine Würfelgrösse zugelassen. Das Verhältnis von Kantenlänge zu Teilchenabstand konnte mit Kurvenanpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt werden, und es stimmt mit dem mittels der Korrelationsfunktion ermittelten Wert gut überein. Die Teilchengrößenverteilung überdeckt die effektive, mittels der Korrelationsfunktion gefundene Teilchengrösse. Die aus diesem Modell resultierende Titankonzentration der Teilchen ist jedoch zu hoch. Daraus wird geschlossen, dass die titanreichen Zonen lokal stärker korreliert sind, als im Modell angenommen. Trotzdem war das hier entwickelte Konzept teilweise erfolgreich, und es scheint vielversprechend, mit dem Modellieren von Teilchenanordnungen fortzufahren.