

Diss. ETH Nr. 10440

**EFFECT OF COHERENCY STRAINS ON THE DECOMPOSITION
OF Ni-Al-Mo ALLOYS**

Dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by
ANTÓNIO D. SEQUEIRA
MSc. in Nuclear Physics - Lisbon University
born February 12, 1959
Portuguese citizen

accepted on the recommendation of :

Prof. Dr. G. Kostorz, examiner
Prof. Dr. G. Vogl, co-examiner
Dr. H. Calderon, co-examiner

Zusammenfassung

Der Einfluss der elastischen Wechselwirkung zwischen kohärenten Ausscheidungen ("Teilchen") in kristallinen Legierungen auf die Prozesse des Teilchenwachstums und der Umlösung (Teilchenvergrößerung) ist von grossem Interesse. Bis jetzt wurde noch keine vollständige Theorie entwickelt, die die Effekte der elastischen Energie auf die Vergrößerung einbezieht. Neuere theoretische Betrachtungen zeigen, dass unter bestimmten Voraussetzungen die kleineren Teilchen einer Grössenverteilung auf Kosten von grossen wachsen können. Der Mangel an zuverlässigen Resultaten über Teilchengrössenverteilungen und die gesamte Kinetik des Prozesses lässt bisher keine schlüssigen Vergleiche zwischen Experiment und den bestehenden Theorien zu.

Um die Möglichkeiten zu untersuchen, ein System zu erhalten, in dem die Auswirkungen ausgeprägter elastischer Wechselwirkungen beobachtet werden können, wurden Ni-Al-Mo-Legierungen hergestellt und einer Wärmebehandlung unterzogen, die zu einer bimodalen Grössenverteilung der Ausscheidungen führte. Die Kohärenzspannungen wurden durch die Gitterfehlpassung $\delta^{(1)}$ zwischen Matrix (γ -Phase) und Ausscheidungen (γ' -Phase) kontrolliert, und δ konnte durch verschiedene Mo-Konzentrationen über weite Bereiche von positiven und negativen Werten variiert werden.

Legierungen mit verschiedenen Werten von δ (negativ, positiv oder null) wurden bei 1273 K ausgelagert, um eine erste Klasse von Ausscheidungen zu erzeugen. Nach Abkühlung auf 923 K war δ positiv oder null, und eine neue Klasse von Teilchen entstand. Die Entwicklung der Morphologie und der räumlichen Verteilung der beiden Klassen von Teilchen wurde mit Transmissionselektronenmikroskopie und Neutronenkleinwinkelstreuung verfolgt. Die wichtigsten Resultate können folgendermassen zusammengefasst werden:

- Beschleunigtes und bevorzugtes Wachstum kleiner Teilchen in Anwesenheit von grossen Teilchen wird beobachtet.
- Es wird gezeigt, dass bei starken elastischen Wechselwirkung eine Vereinheitlichung der Teilchengrösse auftreten kann. Nach längeren Auslagerungszeiten werden

¹ $\delta = (a_{\gamma'} - a_{\gamma}) / a_{\gamma}$, wobei a = Gitterparameter.

deutlich schmalere Grössenverteilungen gefunden, als nach existierenden Umlösungstheorien zu erwarten wäre.

- Ein Übergangsverhalten, das nicht dem üblichen stationären Umlösungsverhalten entspricht, wird in Legierungen mit grossen Kohärenzspannungen gefunden.
- In den späten Entmischungsstadien werden starke Variationen der Reaktionskonstanten für das Wachstum für die beiden Teilchengrössenklassen gefunden. Diese Änderungen sind deutlich gegenläufig für die beiden Klassen.
- Die starken Änderungen der Kinetik während der Auslagerung können nicht auf mögliche Änderungen des Diffusionskoeffizienten der in der Matrix gelösten Atome zurückgeführt werden. Die Unterschiede in der unmittelbaren Umgebung der Teilchen, d.h. die verschiedenen Spannungsfelder aufgrund verschiedener γ - γ' -Fehlpassung, sind dafür verantwortlich.
- In mittleren Auslagerungsstadien werden für die Legierung mit grosser Fehlpassung zahlreiche Koagulationsprozesse der kleinen Teilchen beobachtet. Dadurch wird die Kinetik der Entmischung beeinflusst, da es zu einem verstärkten Anstieg der mittleren Grösse dieser Teilchenklasse kommt.
- In späten Stadien wird eine Aufspaltung von Teilchen in der Klasse der kleinen Teilchen gefunden. Bei hochsymmetrischen Teilchen beginnt die Aufspaltung bevorzugt durch Hineinwachsen der Matrixphase von den Flächenzentren der Ausscheidungen aus.
- Die Entwicklung der Morphologie der Teilchen hängt nicht nur vom Betrag, sondern auch vom Vorzeichen der Fehlpassung δ ab.

Summary

The influence of elastic strain interactions between coherent precipitates ("particles") in crystalline alloys on the process of particle growth and coarsening has recently gained much interest. However, a complete theory incorporating the effects of elastic energy on growth and coarsening is not yet available. Recent theoretical approaches show that in the coarsening regime smaller precipitates in a particle population can grow at the expense of large ones. The lack of reliable experimental results, e.g. on particle size distributions and the kinetics of the whole process, has prevented a decisive comparison with the current theories.

In order to explore the possibility of obtaining a system where the consequences of strong elastic interactions may be observed, Ni-Al-Mo alloys were prepared and heat treated to contain a bimodal size distribution of precipitates. Coherency strains are controlled by the value of the lattice mismatch $\delta^{(1)}$ between the matrix (γ) and the precipitates (γ'), and δ was varied in a wide range, from positive to negative, by changing the Mo concentration.

Alloys with negative, zero or positive δ were aged at 1273 K to form a first class of large precipitates. After cooling to 923 K, δ was zero or positive and a second class of smaller precipitates were formed. The evolution of the morphology and spatial arrangement of both classes of precipitates were followed using transmission electron microscopy and small-angle neutron scattering. The most relevant results obtained from the study of this bimodal systems can be summarized as follows:

- Accelerated and preferential growth of small precipitates in the presence of larger ones is observed.
- It is shown convincingly that the effect of uniformization of the particle size distribution (PSD) can occur in the presence of strong elastic interactions. A narrowing of PSDs with aging, from very broad down to very peaked distributions with widths well below the predictions of the existing theories is found.
- Transient behavior as opposed to the usual steady-state behavior during coarsening is observed in alloys with high coherency strains.
- Large variations of the coarsening rate "constants" in both classes of precipitates were observed during the late stages of decomposition. These variations are strongly anti-correlated between the two classes of precipitates.

⁽¹⁾ $\delta = (a_{\gamma'} - a_{\gamma}) / a_{\gamma}$, where a is the lattice parameter.

- The large variations of the kinetics during aging can not be explained by changes of the diffusion coefficients in the matrix but rather by the different local environment of the precipitates, i.e. the different strain fields that surround the precipitate-matrix interface owing to the γ - γ' lattice mismatch.
- During the intermediate stages of aging of the alloy with large lattice mismatch numerous coalescence processes of small precipitates are observed. This affects the kinetics of decomposition producing a sudden increase of average size in this class of precipitates. Owing to these coalescence processes the average aspect ratio of the precipitates increases dramatically and “odd” precipitate morphologies are observed.
- In the late stages of aging splitting of precipitates is observed within the class of small precipitates. In particles with high symmetry shapes the splitting is observed to originate preferentially by intergrowth of the matrix phase from the center of the faces of the precipitates.
- The evolution of the precipitate morphology depends not only on the magnitude of the lattice mismatch δ but also on its sign.