

Lokale Atomanordnungen in
Ni-Ti und Fe-Al
bei hohen Temperaturen

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE

ZÜRICH

vorgelegt von

Rémy Bucher
Dipl. Phys. ETH
geboren am 7. August 1967
von Schüpfen

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. G. Kostorz, Referent
Prof. Dr. H. Zabel, 1. Korreferent
PD Dr. B. Schönfeld, 2. Korreferent

Zürich 1999

Zusammenfassung

Lokale Atomanordnungen in Ni-Ti und Fe-Al in der Mischkristallphase wurden bei verschiedenen Temperaturen und Zusammensetzungen mit diffuser Streuung untersucht. Drei Einkristalle, ^{58}Ni -5,8 at.% Ti, ^{58}Ni -9,6 at.% Ti und Fe-21,9 at.% Al, wurden mit dem Bridgman-Verfahren gezüchtet. Der Einsatz von isotopenreinem ^{58}Ni dient zur Erhöhung des Streukontrastes um 70% und zur Elimination des hohen inkohärenten Streubeitrages von natürlichem Ni. In allen Fällen wurden thermodynamische Gleichgewichtszustände untersucht. Der Gleichgewichtszustand von ^{58}Ni -5,8 at.% Ti bei 504°C wurde durch Abschrecken in Eiswasser eingefroren. Die anderen Proben wurden direkt bei ihren Auslagerungstemperaturen gemessen: bei 830°C für ^{58}Ni -9,6 at.% Ti und bei 605, 693 und 800°C für Fe-21,9 at.% Al. Die Messungen wurden auf dem Dreiaachsen-Spektrometer IN3 (ILL, Grenoble), das zusätzlich mit einer Eulerwiege ausgestattet wurde, durchgeführt. Dabei wurden thermische Neutronen der Wellenlänge von 2,36 Å verwendet. Der Vorteil eines solchen Neutronenstreuexperimentes ist die Möglichkeit der Messung der rein elastischen Streuung. Für die vier Messungen bei Temperatur wurde ein spezieller Hochtemperaturofen entwickelt, der auf die Eulerwiege montiert werden konnte, ohne deren Bewegungsmöglichkeiten zu behindern. Gute Temperaturstabilität bis ~900°C und ein niedriger Streuuntergrund zeichnen ihn aus.

Die totale elastisch kohärente diffuse Streuintensität umfasst die chemische Nahordnungsstreuung und die Verzerrungsstreuung. Diffuse Streuung wurde in einem Minimalvolumen des reziproken Raumes zur Separation der Nahordnungsstreuung von linearen und quadratischen Termen der Verzerrungsstreuung gemessen. An ca. 1500-2500 Kristallpositionen für Ni-Ti und ca. 800-900 Kristallpositionen für Fe-Al wurde die Streuintensität gemessen. Die verschiedenen Streubeiträge wurden durch eine direkte Anpassung der führenden Fourier-Koeffizienten separiert. Diffuse Streumaxima wurden für Ni-Ti an der 100-Position der $L1_2$ -Struktur und für Fe-Al an der 100-Position der B2-Struktur gefunden.

Ortsraumdarstellungen der lokalen atomaren Anordnung wurden unter Verwendung der Warren-Cowley-Nahordnungsparameter, den Fourier-Koeffizienten

für die Nahordnungsstreuung, in einem Modellkristall von $32 \times 32 \times 32$ Einheitszellen erhalten. Für beide Ni-Ti-Proben wurde als charakteristisches Bauelement, welches hinsichtlich einer statistischen Anordnung verstärkt wird, die Nächste-Nachbarn-Konfiguration der $L1_2$ -Struktur gefunden. Für Fe-21,9 at.% Al bei 605, 693 und 800°C wurde als charakteristisches Bauelement die Nächste-Nachbarn-Konfiguration der $B2$ -Struktur gefunden. Auch Elemente der $D0_3$ -Struktur wurden gefunden. Anhand einer Analyse von Konfigurationen aus einem zentralen Al-Atom, das von Al-Atomen umgeben ist, konnte die in der Literatur für dieses binäre System ebenfalls vorgeschlagene $B32$ -Struktur von $B2$ und $D0_3$ unterschieden werden. Damit lässt sich eine Konfiguration eindeutig der $B32$ -Struktur zuschreiben. Der Verstärkungsfaktor dieser Konfiguration ist jedoch kleiner als eins. Es wurden also keine Bausteine der $B32$ -Struktur gefunden. Mit abnehmender Temperatur nimmt der Verstärkungsfaktor des $B2$ -Elements als einziger deutlich zu. Ferngeordnete Grundzustände wurden auch auf der Basis ihrer Ordnungsenergien diskutiert. Hierbei interessiert für Fe-Al vor allem die Frage, ob $B32$ wirklich eine stabile Grundstruktur darstellt. Es ergibt sich, dass auf der Basis der chemischen Nahordnung $B32$ gegenüber $B2$ eine höhere Energie bei 0 K besitzt.

Im System Ni-Ti bleibt die Frage, warum $D0_{24}$ gegenüber $L1_2$ stabil ist, offen. Beide Strukturen sind durch einen Schermechanismus formal ineinander überführbar. Weder bei den statischen Verschiebungen, noch bei longitudinalen und transversalen Phononenzweigen entlang $\langle \zeta\zeta\zeta \rangle$ an ^{58}Ni -9,6 at.% Ti ergeben sich Hinweise auf die $D0_{24}$ -Struktur.

Summary

Local atomic arrangements in Ni-Ti and Fe-Al in the solid solution regime were investigated by means of diffuse scattering for different temperatures and concentrations. Three single crystals, ^{58}Ni -5.8 at.% Ti, ^{58}Ni -9.6 at.% Ti and Fe-21.9 at.% Al, were grown by the Bridgman technique. The use of isotopic ^{58}Ni increases the scattering contrast by 70% and also highly reduces the incoherent scattering of natural Ni. All three samples were investigated in a state of thermodynamic equilibrium. The equilibrium state of ^{58}Ni -5.8 at.% at the aging temperature of 504°C was frozen in by a quench in iced water. The other samples were measured at their aging temperatures; at 830°C for ^{58}Ni -9.6 at.% Ti and at 605, 693 and 800°C for Fe-21.9 at.% Al. The measurements were performed at the triple-axis spectrometer IN3 (ILL, Grenoble) which was equipped with an Eulerian cradle. Thermal neutrons with a wavelength of 2.36 Å were used. The advantage of such an experiment is to measure purely elastic scattering. A special high temperature oven was constructed for the four measurements at temperature in such a way that it could be mounted on the Eulerian cradle without disturbing its functionality. Stable temperatures up to 900°C and a low background intensity are its main characteristics.

The total elastic coherent diffuse scattering comprises short-range order scattering as well as displacement scattering. Diffuse scattering was measured within a specific minimal volume of reciprocal space in order to separate the short-range order scattering from the linear and quadratic terms of displacement scattering. Diffuse scattering was measured at up to 1500-2500 crystal positions for Ni-Ti and about 800-900 crystal positions for Fe-Al. The different scattering contributions were separated on the basis of a set of Fourier coefficients by least-squares fitting. Diffuse scattering peaks were found at the position 100 of the $L1_2$ structure for Ni-Ti and at the position 100 of the B2 structure for Fe-Al.

Real space simulations of the local atomic positions in a modelled crystal of $32 \times 32 \times 32$ unit cells were performed on the basis of Warren-Cowley short-range order parameters, i.e. the Fourier coefficients of the short-range order scattering. For both Ni-Ti samples the enhancement factor for the characteristic nearest-neighbor

configuration of the $L1_2$ structure is found to be strongly increased. For Fe-21.9 at.% Al at 605, 693 and 800°C the characteristic nearest-neighbor configuration of the B2 structure is mainly found. Elements of the $D0_3$ structure are also found. The B32 structure also proposed as a stable structure in this binary system, was distinguished from B2 and $D0_3$ by considering the analysis of configurations with a central Al atom surrounded by Al atoms; there is thus a specific configuration belonging only to B32. Its enhancement factor, however, is smaller than one. So, no elements of the B32 structure were found. Only the enhancement factor of the B2 element increases with decreasing temperature. Ordered ground-state structures were also discussed in terms of their ordering energies. The main question about Fe-Al is to know whether B32 really represents a ground-state structure. On the basis of chemical short-range order, B32 has a higher ground state energy than the B2 structure.

For Ni-Ti there still remains the question why $D0_{24}$ is more stable than $L1_2$. With a formal shear mechanism both structures can be transformed into each other. Neither static displacements nor acoustic and optical phonon dispersion branches in $\langle \xi\xi\xi \rangle$ for ^{58}Ni -9.6 at.% Ti show any traces of the $D0_{24}$ structure.