



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Festkörperforschung

**Kristallwachstum, Phasendiagramm und
Ordnungs-Unordnungs-Reaktionen im
Konzentrationsbereich der Ni_3Al -Phase**

von

Franz-Josef Bremer

Jül-2199
Mai 1988
ISSN 0366-0885

1938

1938

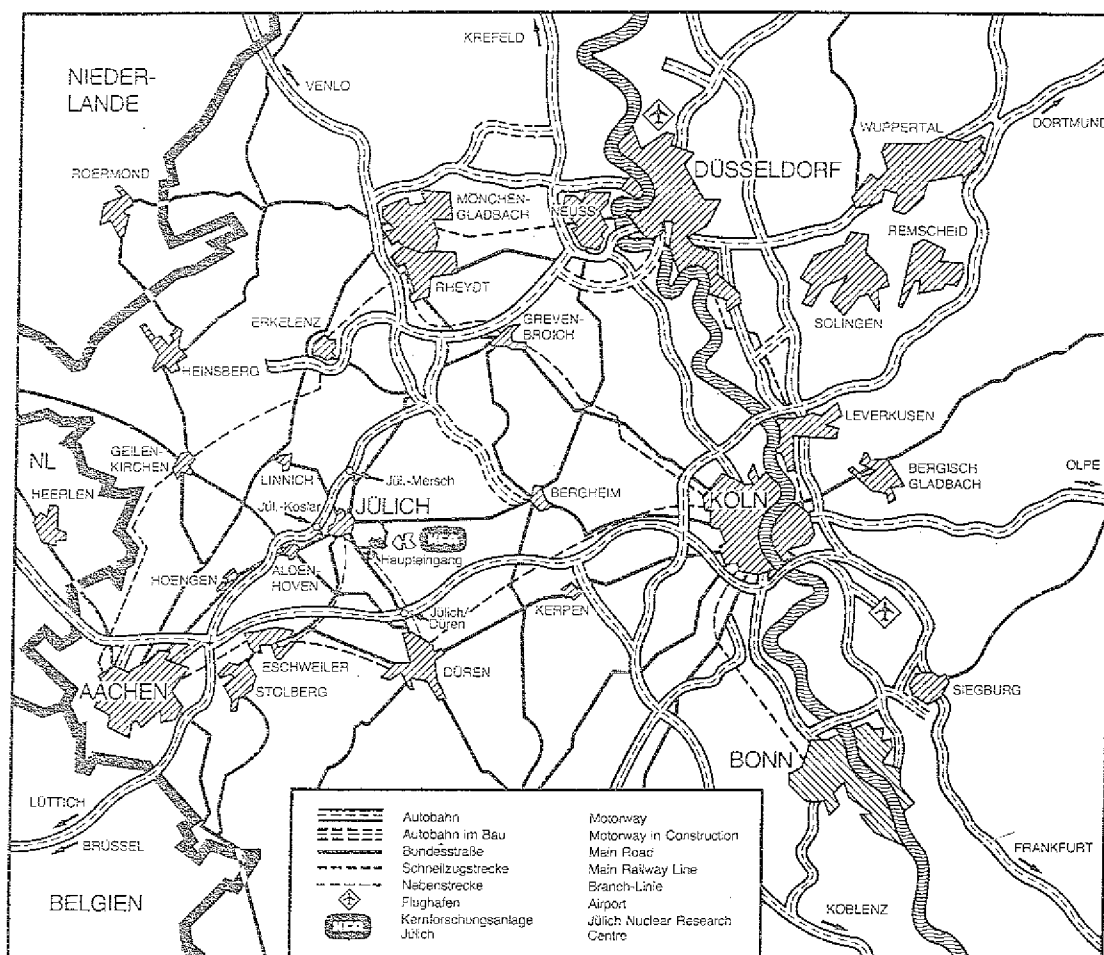
1938

1938

1938

1938

1938



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2199
 Institut für Festkörperforschung Jülich-2199

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
 Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d



1. The first part of the report is a general introduction to the subject.

2. The second part of the report is a detailed description of the methods used in the study.

3. The third part of the report is a discussion of the results of the study and their implications for the field.

4. The fourth part of the report is a conclusion and a list of references.

**Kristallwachstum, Phasendiagramm und
Ordnungs-Unordnungs-Reaktionen im
Konzentrationsbereich der Ni_3Al -Phase**

von

Franz-Josef Bremer

D 82 (Diss. T.H. Aachen)

1. Wiederholung der Vorlesungsinhalte
2. Beantwortung der Aufgaben

3. Beurteilung der Ergebnisse

Die Aufgaben sind in drei Gruppen unterteilt:
1. Grundlagen
2. Anwendung
3. Vertiefung

GLIEDERUNG

0.	Kurzfassung	I
1.	Einleitung	1
1.1.	Mechanische Eigenschaften von Ni ₃ Al	2
1.2.	Die γ' -Phase in einkristallinen Superlegierungen	8
2.	Kristallzüchtung von Ni ₃ Al	11
2.1.	Schmelzmetallurgische Legierungsherstellung	11
2.2.	Verwendete Kristallzüchtungsverfahren	12
2.2.1.	Kristallzüchtung nach dem Czochralski-Verfahren	12
2.2.2.	Kristallzüchtung nach dem Bridgman-Verfahren	17
2.3.	Transportvorgänge in Metallschmelzen	19
2.4.	Der Einfluß von Strömungen auf die Segregation	25
2.5.	Temperaturfeldanalyse bei der Bridgman-Züchtung	28
3.	Das Ni-Al-Phasendiagramm im Bereich der γ' -Phase	32
3.1.	Diskussion vorhandener Phasendiagramme	32
3.2.	Morphologieanalyse der gezüchteten Kristalle und neues Phasendiagramm	35
3.3.	Ergänzende Untersuchungen zum Phasendiagramm	44
3.3.1.	Schnelle Erstarrung	44
3.3.2.	Dichte- und Gitterparameterbestimmung	45
3.3.3.	Differential-Thermo-Analyse	52
4.	Kristallwachstumsprobleme der γ' -Phase und der Einfluß der Bor-Dotierung	56

5.	Die peritektische Erstarrung der γ' -Phase	63
5.1.	Eutektische Erstarrung	63
5.2.	Peritektische Erstarrung	66
6.	Der Ordnungs-Unordnungs-Übergang der γ' -Phase	71
6.1	Gammadiffraktometrie als Meßmethode zur Bestimmung der Ordnungs-Unordnungs-Übergangs-Temperatur	74
6.1.1.	Das Gammadiffraktometer	74
6.1.2.	Beugungstheorie für Gammastrahlung	78
6.1.3.	Ableitung des Ordnungsparameters aus dem integralen Reflexionsvermögen	84
6.1.4.	Durchführung der Messungen	89
6.1.5.	Ergebnisse und Diskussion	92
6.2.	Vergleich mit der Literatur	99
6.3.	Bestimmung der Ordnungs- und Antiphasengrenzenenergie	100
6.4.	Auswertung der Rocking-Kurven-Halbwertsbreite	101
7.	Literaturverzeichnis	104

0. KURZFASSUNG

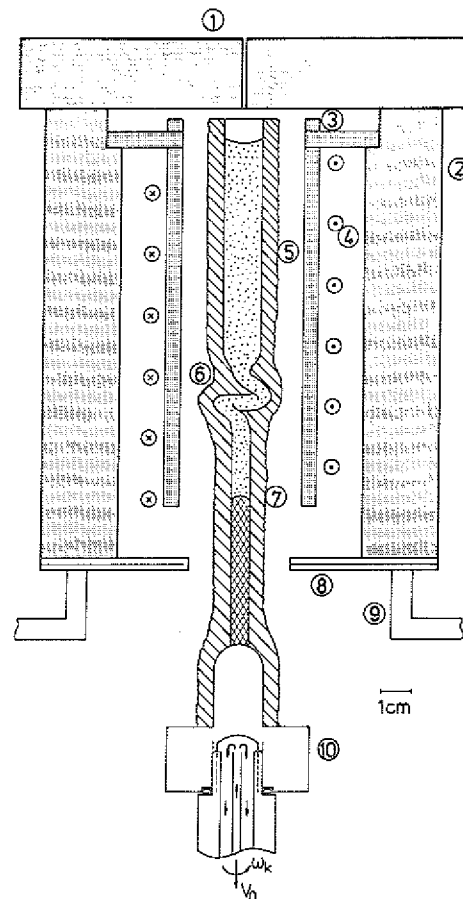
Die intermetallische Phase Ni_3Al (γ') gilt als zukunftssträchtiger Hochtemperatur-Strukturwerkstoff, dessen technische Anwendung bisher durch die intrinsische Sprödigkeit des polykristallinen Materials verhindert wird. Eine Erhöhung der Duktilität läßt sich entweder durch Zugabe von Drittele-menten oder durch die Gewinnung von Ni_3Al in einkristalliner Form erreichen.

Aufgabe dieser Arbeit war es, das Kristallwachstum der γ' -Phase aus der Schmelze zu untersuchen, sowie eine damit verbundene Analyse des Phasen-gramms im relevanten Konzentrationsbereich durchzuführen. Darüberhinaus sollte mit Hilfe der Gammadiffraktometrie an Kristallen unterschiedlicher Stöchiometrie die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrades bestimmt werden.

Zur Kristallzüchtung von Ni_3Al aus der Schmelze wurden die beiden Ver-fahren nach Bridgman und Czochralski angewendet. Wie Fig. 0.1 erläutert,

Fig. 0.1: Prinzipskizze der verwen-
deten Bridgman-Apparatur.

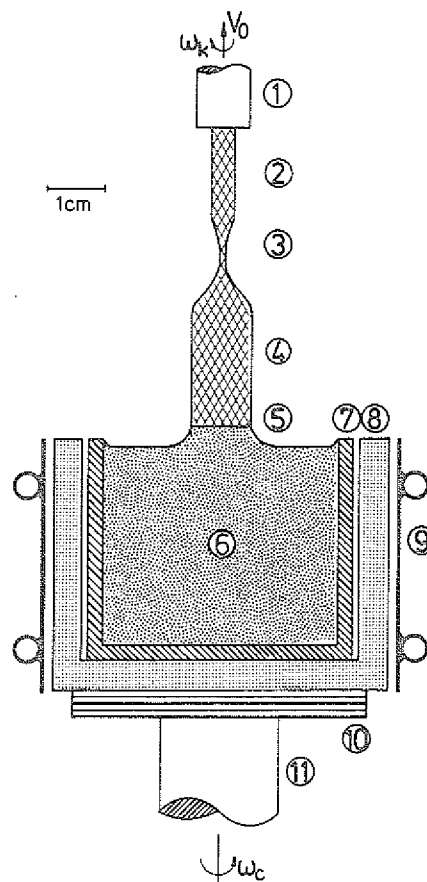
- 1,2 ZrO_2 -Isolierung
- 3 Graphit-Suszeptor
- 4 HF Spule
- 5 Al_2O_3 -Tiegel mit Schmelzgut
- 6 Selektor
- 7 Position der Phasengrenze vor
der Züchtung
- 8 Al_2O_3 -Isolation
- 9 Halterung
- 10 Wassergekühlter Cu-Fuß mit Hub-
drehspindel



befindet sich beim Bridgman-Verfahren das vorlegierte Material in einem Al_2O_3 -Tiegel, der über einen Suszeptor induktiv geheizt wird. Nach dem Aufschmelzen sinkt die Phasengrenze fest/flüssig in den unteren Tiegelbereich ab. Durch Absenken des Tiegels aus dem Heizraum wird die Erstarrungsfront nun durch das zu erstarrende Material geführt. Der helixförmig ausgearbeitete Selektor favorisiert dabei meist eine niedrig indizierte Wachstumsrichtung.

Fig. 0.2: Prinzipskizze der verwendeten Czochralski-Apparatur.

- 1 Hubdrehspindel
- 2 Impfling
- 3 Dünnhals
- 4 Wachsender Kristall
- 5 Fest/flüssig-Phasengrenze
- 6 Schmelze
- 7 Tiegel
- 8 Suszeptor
- 9 HF-Spule
- 10 Keramikträger
- 11 Drehspindel

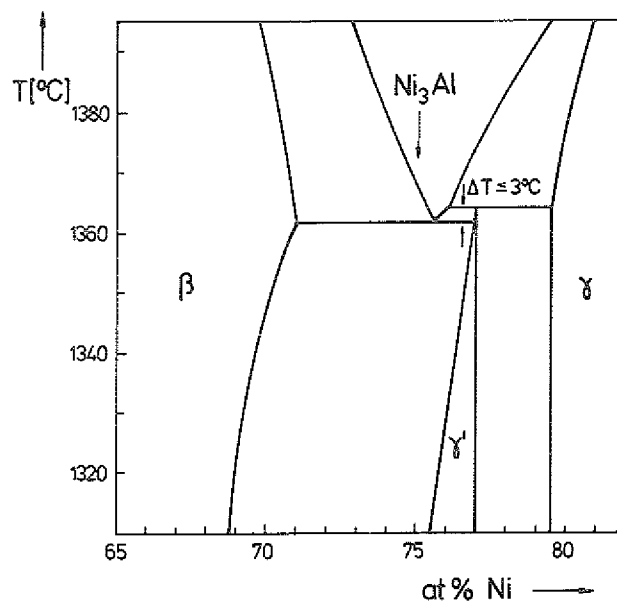


Beim Czochralski-Verfahren wird, wie in Fig. 0.2 dargestellt, ein Impfling, der an einer Spindel befestigt ist, in ein Schmelzenreservoir getaucht und langsam herausgezogen. Es bildet sich ein Meniskus aus, der eine Beobachtung der Phasengrenze zulässt. Der Durchmesser des wachsenden Kristalls wird über den Meniskuswinkel durch Variation der Heizleistung eingestellt. Zur Symmetriesierung des Temperaturfeldes rotieren Tiegel und Kristall

gegenläufig. Als Impflinge kamen Ni-Kristalle mit vorgegebener Orientierung zum Einsatz. Alle Züchtungsversuche wurden unter UHV ($p \leq 10^{-7}$ mbar) durchgeführt mit typischen Wachstumsgeschwindigkeiten $v = 3 \dots 20$ mm/h.

Die Morphologieanalysen der gezüchteten Kristalle konnten das übliche Ni-Al-Phasendiagramm nach Hansen nicht bestätigen. Zusätzliche Untersuchungsmethoden, wie schnelle Erstarrung, Dichte- und Gitterparametermessungen sowie Differential-Thermo-Analyse lieferten im Konzentrationsbereich der γ' -Phase das in Fig. 0.3 gezeigte neue Phasendiagramm: Der Homogenitätsbereich der Ni_3Al -Phase verlagert sich bei hohen Temperaturen zur Ni-reichen Seite. Die γ' -Phase wird über die peritektische Reaktion $S + \gamma \rightarrow \gamma'$ gebildet. Das β/γ' Eutektikum bei 75.5 at.% Ni hat entscheidende Konsequenzen für das Kristallwachstum: Die zur γ' -Phase inkohärente β -Phase verhindert ein geordnetes Kristallwachstum von stöchiometrischem Ni_3Al . Einphasige γ' -Kristalle lassen sich daher nur auf der Ni-reichen Seite (76 at.% Ni $\leq c \leq 77$ at.% Ni) schmelzmetallurgisch herstellen. In diesem Konzentrationsbereich führt eine Bor-Dotierung (≥ 100 wtppm) zu einer erheblichen Steigerung der strukturellen Perfektion, die mit Hilfe der Gammadiffraktometrie ermittelt wurde.

Fig. 0.3: Das in dieser Arbeit vorgeschlagene Ni-Al-Phasendiagramm im relevanten Konzentrationsbereich.



Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit bestand in der Bestimmung der Ordnungs-Unordnungs-Übergangstemperatur T_c von Ni_3Al . Dabei wurde als Meßmethode die Gammadiffraktometrie eingesetzt, die es erlaubt, aufgrund der geringen Wechselwirkung von Gammastrahlen mit Materie, Proben in Öfen zu untersuchen. Der prinzipielle Aufbau des Gammadiffraktometers ist aus Fig. 0.4 ersichtlich. Der Bragg-Williams Ordnungsparameter S ($0 \leq S \leq 1$) läßt sich über die integralen Reflexintensitäten der Haupt- und Überstrukturreflexe ermitteln. Im Falle von Ni_3Al sind bei völliger Ordnung ($S = 1$) die Überstrukturreflexe etwa um einen Faktor 10 schwächer als die Hauptreflexe.

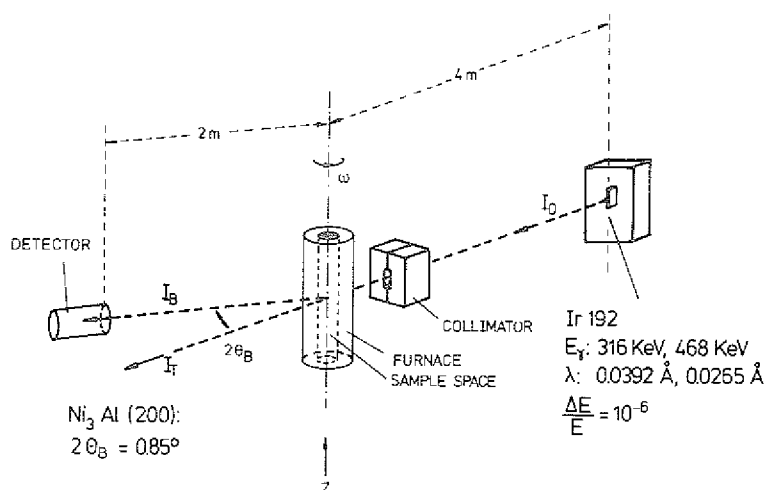


Fig. 0.4: Prinzipskizze des Gammadiffraktometers.

Die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters wurde an zwei Einkristallen unterschiedlicher Zusammensetzung gemessen: $\text{Ni}_{77.8}\text{Al}_{23.2}$ (2 phasig γ/γ') und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 500 \text{ wtpm B}$ (phasenrein γ'). Fig. 0.5 zeigt das Ergebnis für den zweiphasigen Kristall. S nimmt für den unteren und mittleren Temperaturbereich den für die Konzentration maximalen Wert an. Völlige Unordnung wird 30°C unterhalb des Schmelzpunktes bei $T_c = 1330^\circ\text{C}$ erreicht.

Für den phasenreinen γ' -Kristall zeigt der Verlauf des Ordnungsparameters, Fig. 0.6, einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang 1. Ordnung, dessen Übergangstemperatur T_c im Rahmen der Auflösung mit dem Schmelzpunkt gleichgesetzt werden kann ($T_c = T_s = 1363^\circ\text{C}$).

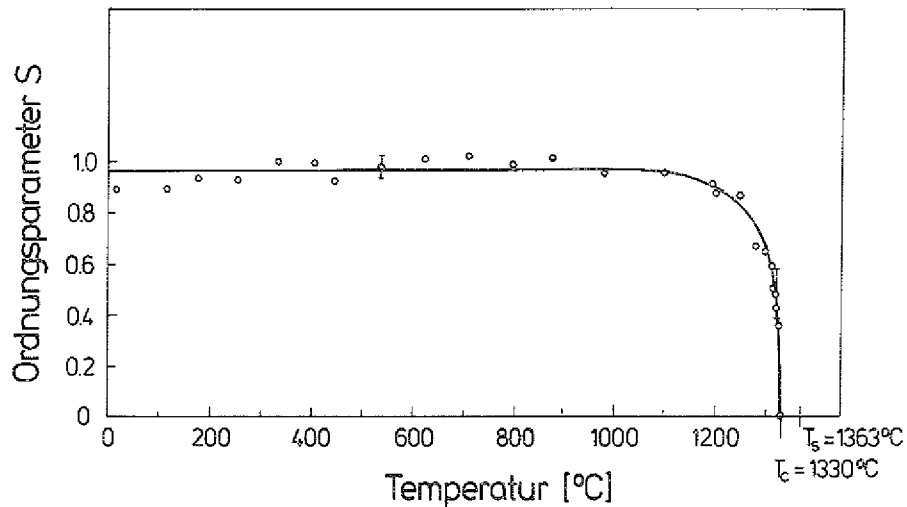


Fig. 0.5: Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrades für einen $\text{Ni}_{77.8}\text{Al}_{22.2}$ -Kristall.

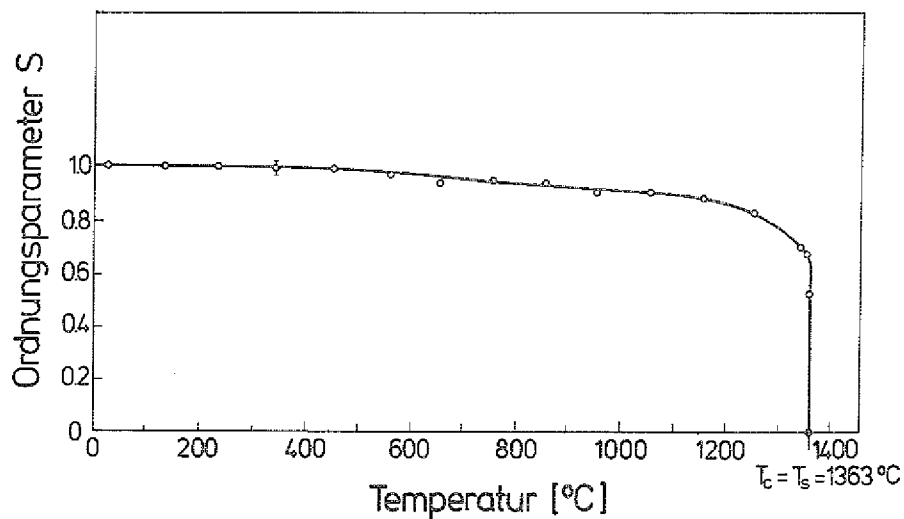


Fig. 0.6: Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrades für einen $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 500 \text{ wtppm B}$ - Kristall.

Die morphologische Konsequenz des Ordnungs-Unordnungs-Überganges von Ni_3Al wurde mit Hilfe der schnellen Erstarrung durch "splat-cooling" ($\dot{T} \approx 10^6 \text{ K/s}$) sichtbar gemacht: Es bildeten sich Gefüge aus Antiphasendomänen ($\phi \approx 0.2 \mu\text{m}$), die darauf schließen lassen, daß Ni_3Al zunächst ungeordnet erstarrt und anschließend über Keimbildungsprozesse in den geordneten Zustand übergeht.

1. EINLEITUNG

Die Faszination, die von einem beherrschbaren Feuer ausgeht, war wohl dafür verantwortlich, daß der Mensch bereits vor 5000 Jahren Metalle erschmelzen und gießen konnte. Der bronzezeitliche Werkstoffachmann legierte bereits Kupfer mit anderen Elementen, um eine Schmelzpunktniedrigung und eine bessere Vergießbarkeit zu erreichen. Man erlernte durch sinnvolle Kombination von Materialien deren mechanische Eigenschaften zu optimieren. Einer der Höhepunkte in der Herstellung von Kompositwerkstoffen bildet sicherlich die Schwertschmiedekunst der Japaner um ca. 1000 n. Chr. Die sagenumwobenen Samurai-Schwerter bestanden aus bis zu 16.000 Lagen abwechselnd harten und weichen Stahls.

Damals wie heute gilt, daß die Synthese aus interessanten Werkstoffen und innovativer Technologie zu genau definierten Gefügen und Strukturen führt, wodurch das Eigenschaftspotential der Materialien in hohem Maße ausgenutzt wird. Hier kann als Beispiel die Kristallzüchtung hervorgehoben werden, bei der durch die Beherrschung von Materie- und Wärmeströme Elementarzellen auf makroskopischer Skala aneinandergereiht werden. Die jährliche Produktion von Kristallen hat weltweit inzwischen die 10.000 Tonnen-Grenze überschritten. Der Hauptanteil wird von Silizium (4000 T), Nickel-Basis-Legierungen (4000 T) und Rubine (700 T) gestellt. In der Zukunft wird es durch die Weiterentwicklung in der Prozeß- und Verfahrenstechnik möglich sein, gezielt Imperfektionen (Dotierungen, gewünschte Mosaikstruktur) in den wachsenden Kristall einzubringen, um perfekt imperfekte Werkstoffe mit hoher Reproduzierbarkeit ihrer Eigenschaften zu erhalten.

Kristalle aus Nickel-Basis-Legierungen enthalten die ausscheidungshärtende Ni_3Al -Phase, der aufgrund ihrer hervorragenden Hochtemperaturfestigkeit eine zentrale Bedeutung zukommt.

1.1 Mechanische Eigenschaften von Ni₃Al

Bereits im Jahre 1957 fiel Westbrook /1/ anhand von Härtemessungen ein im Rahmen der allgemeinen Metallkunde anomales Verhalten von Ni₃Al (γ' -Phase) auf: Die Härte steigt mit steigender Temperatur bis ca. 600 °C an, bevor sie wieder abfällt. Trotz dieser guten Hochtemperatureigenschaft und hoher Oxidationsbeständigkeit verhinderte die intrinsische Sprödigkeit des polykristallinen Materials eine technische Anwendung. Ni₃Al wird bisher als ausscheidungshärtende Phase in Ni-Basis-Legierungen bis ca. 70 Vol.% eingesetzt. Erst 1979 gelang Aoki und Izumi /2/ durch eine Mikrolegierung mit Bor (ca. 0.1 wt %) eine erhebliche Duktilisierung. Im Zugversuch erreichten sie bei Raumtemperatur Dehnungen von ca. 35 %. Der Bruchmodus ändert sich vom intergranularen für reines Ni₃Al zum transgranularen Typ für Bor-legiertes Ni₃Al.

Das Ziel vieler Forschungsaktivitäten besteht seither in der Weiterentwicklung der reinen γ' -Phase hinsichtlich einer Verstärkung der Fließspannungsanomalie durch Gefügeoptimierung und Legierungszusammensetzung. Dabei wird möglichst auf den Einsatz von strategischen Elementen wie Cr und Co verzichtet.

Die intermetallische Verbindung Ni₃Al zeigt bis Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt (ca. 1370 °C) die L1₂-Struktur (Cu₃Au-Struktur), die in Fig. 1.1 dargestellt ist. Die geordnete Atomverteilung verleiht dem Werkstoff hinsichtlich seiner Hochtemperaturfestigkeit eine besondere Eigenschaft. Die Burgers-Vektoren des normalen fcc-Gitters sind keine Translationsvektoren des L1₂-Gitters. Die Bewegung einer einzelnen Versetzung zerstört daher die Ordnung entlang ihres Weges und hinterläßt in ihrem "Kielwasser" eine Antiphasengrenze (APB). Der dazu notwendige Energieaufwand wird durch eine

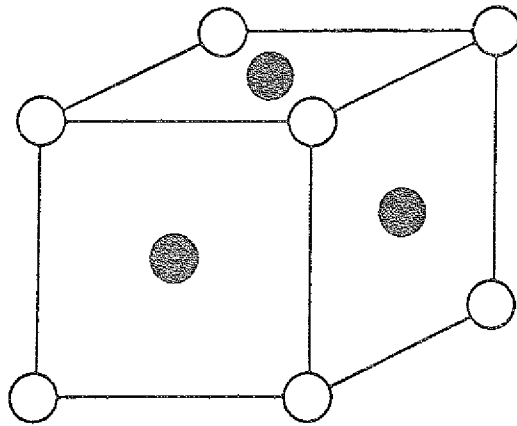


Fig. 1.1: Elementarzelle von Ni_3Al mit Ni-Atomen auf den Flächenmitten und Al-Atomen auf den Würfecken. (L1_2 -Struktur).

zweite Versetzung, die die Ordnung wiederherstellt und damit die APB begrenzt, minimiert. Die beiden Teilversetzungen mit der eingeschlossenen APB nennt man eine Superversetzung der L1_2 -Struktur, die durch Fig. 1.2 veranschaulicht wird. Die Länge einer Superversetzung beträgt ca. $100 \text{ \AA}$.

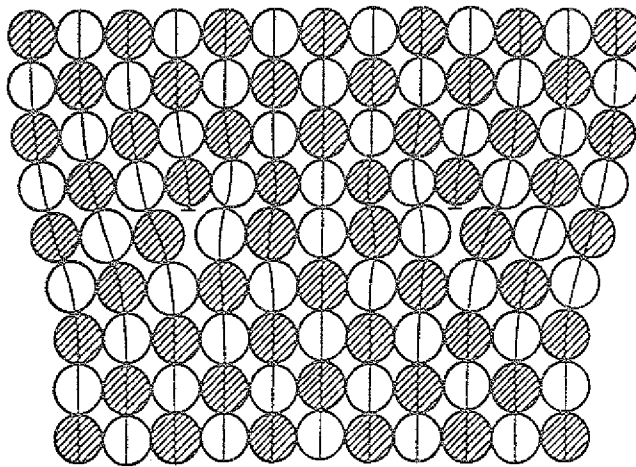


Fig. 1.2: (100)-Ebene der L1_2 -Struktur mit Superversetzung.

Entsprechend den Regeln für das fcc-Gitter können die Teilversetzungen in ihre Shockley-Partialversetzungen (PV) aufspalten, so kann z. B. der Burgers-Vektor $\vec{b} = \frac{1}{2} a_0 [10\bar{1}]$ in der (111)-Gleitebene dissoziieren zu:

$$\frac{1}{2} a_0 [10\bar{1}] \rightarrow \frac{1}{6} a_0 [2\bar{1}\bar{1}] + \frac{1}{6} a_0 [11\bar{2}] \quad a_0 = \text{Gitterparameter}$$

Dies führt zu einem Stapelfehler zwischen den beiden Shockley-PV, deren Auseinanderdriften durch die aufzubringende Stapelfehlerenergie verhindert wird.

Aus der Betrachtung der Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbaratomen leitete Flinn /3/ ab, daß die APB-Energie anisotrop ist, und zwar am niedrigsten auf den (100)-Ebenen. Die Anisotropie der APB-Energie gilt als Voraussetzung für den Kear-Wilsdorf-Mechanismus /4/. Danach erklärt sich der Anstieg der Fließspannung bei steigender Temperatur mit dem thermisch aktivierten Quergleiten von Schraubenversetzungen von (111)-Ebenen, auf denen sie beweglich sind, auf (100)-Ebenen, auf denen sie in einem Energieminimum festgehalten werden ("cross-slip-pinning", Fig. 1.3 nach /4/). Die treibende

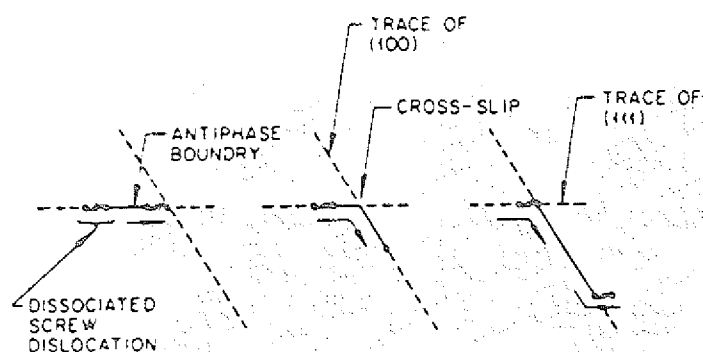


Fig. 1.3: "cross-slip-pinning"-Modell nach Kear und Wilsdorf.

Kraft für die Quergleitung ist also die APB-Energiedifferenz zwischen den (111)- und den (100)-Ebenen. Damit die Quergleitung erfolgen kann, muß zumindest eine der beiden Teilversetzungen ihre Shockley-PV rekombinieren. Eine vollständige Rekombination ist unwahrscheinlich, so daß eine Superversetzung nach dem "cross-slip" immobil ist und so zu einer Erhöhung der Festigkeit beiträgt. Erst nach Erreichen der Peak-Temperatur ($\hat{=}$ max. Fließ-

spannung) können sich die festgehaltenen Versetzungen wieder bewegen und die Festigkeit sinkt.

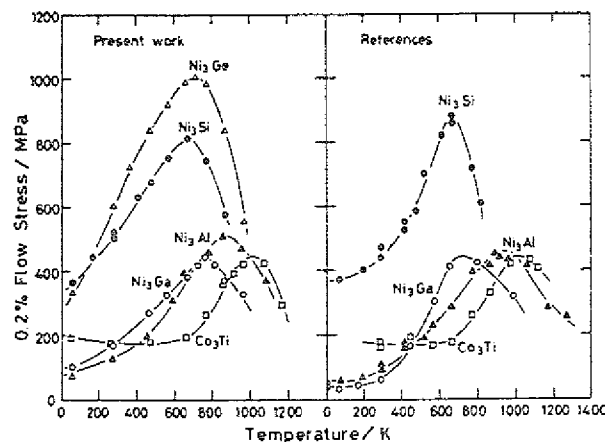


Fig. 1.4: Temperaturabhängigkeit der Fließspannung einiger $L1_2$ -Legierungen.

Neben Ni_3Al weisen nach Wee et al. /5/ auch andere $L1_2$ -Legierungen, wie Fig. 1.4 zeigt, dieses anomale Verhalten auf. Die notwendige Bedingung ist die Aufrechterhaltung der Ordnung, denn sie erlaubt erst die Bildung von Antiphasengrenzen. Im Prinzip gehört auch Cu_3Au in diese Kategorie, jedoch fiel der Nachweis wegen der niedrigen Ordnungs-Unordnungs-Übergangstemperatur ($T_c = 390^\circ C$) schwer /6/.

Mikrolegierung mit Bor

Die von Aoki und Izumi ermittelte Duktilisierung der γ' -Phase durch eine Bor-Zugabe, unter Beibehaltung der Fließspannungsanomalie, gab Anlaß, den Wechselwirkungsmechanismus von Bor im Ni_3Al -Gitter genauer zu untersuchen. Der positive Boreffekt bleibt nach /7/ auf unterstöchiometrisches Ni_3Al ($Ni_{76}Al_{24}$) beschränkt. Bor wird dabei interstitiell gelöst und bildet erst oberhalb 0.3 wt % die $Ni_{20}Al_3B_6$ -Phase. Auger-Elektronenspektroskopie an Bor-legierten $Ni_{76}Al_{24}$ -Bruchflächen zeigte eine starke Segregation von Bor zu den Korngrenzen und nicht zu freien Oberflächen und eine überproportionale Anreicherung von Ni an den Korngrenzen. Offenbar verstärkt dort der Elektrodonor Bor die Ni-Ni-Bindungen, wodurch die Korngrenzenkohäsion signifi-

kant erhöht wird.

Die Diffusion von Bor zu den Korngrenzen wird nach /8/ allerdings bei genau stöchiometrischem Ni_3Al verhindert und es kommt nicht zum Duktilisierungseffekt. Verantwortlich dafür ist das Festhalten der Bor-Atome an den Leerstellen ("Boron clustering"), deren Konzentration im stöchiometrischen Ni_3Al nach Positronenvernichtungsmessungen höher ist als im unterstöchiometrischen Ni_3Al . Die Argumentation wird schwer verständlich, wenn vom gleichen Autor eine Leerstellenkonzentration im stöchiometrischen Ni_3Al von nur ca. 2 ppm angegeben wird. Dies hätte Bor-Cluster von ca. 100 Atomen pro Leerstelle zur Konsequenz. Diffusionsmessungen von Ni und B in Ni_3Al -Einkristallen verschiedener Ni- und B-Konzentrationen könnten hier Klarheit schaffen. Wegen der geringen Leerstellenkonzentration und nach den Dichte- und Gitterparametermessungen von Aoki und Izumi /9/ kann davon ausgegangen werden, daß bei Abweichungen von der Stöchiometrie substitutionelle Umsetzungen ("Antisite" - Defekte) und nur vernachlässigbar wenig konstitutionelle Leerstellen im Homogenitätsbereich der Ni_3Al -Phase auftreten.

Weitere Legierungselemente in der γ' -Phase

Zur Vermeidung der extrinsischen Sprödigkeit von Ni_3Al , hervorgerufen z. B. durch die Segregation von S zu den Korngrenzen, können weitere Elemente wie z.B. Ti, Hf, Ge, Mn hinzulegiert werden, die schädliche Verunreinigungen an harmlosen Ausscheidungen binden (z. B. MnS) /10/. Hf und Mn verbessern die Bearbeitbarkeit von B-dotiertem Ni_3Al . Darüberhinaus führt Hf, wie aus Fig. 1.5 ersichtlich, zu einer erheblichen Erhöhung sowohl der Fließspannung als auch der Peak-Temperatur. Der Härtungseffekt durch Hf ist noch nicht verstanden. Wahrscheinlich erniedrigt Hf die APB-Energie auf (100)-Ebenen, wodurch die treibende Kraft für die Querleitung der Versetzungen von (111)- auf (100)-Ebenen erhöht wird /10/. Ebenfalls unklar scheint

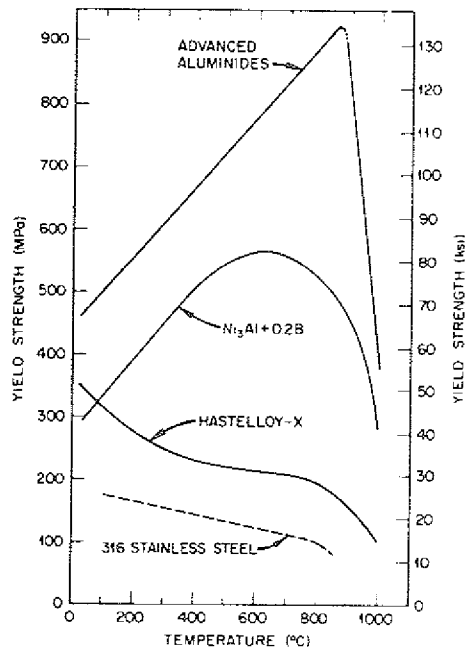


Fig. 1.5: Temperaturabhängigkeit der Fließspannung für Ni_3Al -Legierungen im Vergleich zu kommerziellen Werkstoffen wie Hastelloy X (Ni47, Cr22, Fe18, Mo9) und rostfreiem Stahl 316.

die Gitterplatzbesetzung von Hf in Ni_3Al zu sein /11 - 14/.

Tab. 1.1: Löslichkeiten von Drittelementen in γ' nach /15/

Element:	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W
at.% in γ' :	17	≈ 5	9	10	10	> 8	≈ 10	≈ 6	≈ 6

Wie die Tab. 1.1 zeigt, besitzen neben Hf auch viele andere Elemente eine hohe Löslichkeit in der γ' -Phase. Ti, Nb und Ta erhöhen ebenfalls die APB-Energiedifferenz zwischen (100)- und (111)-Ebenen /16/. Man erkennt, auch aus Fig. 1.5, welches Entwicklungspotential in dieser intermetallischen Verbindung steckt.

1.2 Die γ' -Phase in einkristallinen Superlegierungen

In den ersten Dekaden dieses Jahrhunderts waren Legierungen, die gute mechanische Eigenschaften besitzen sollten, im wesentlichen auf Fe- oder Ni-Basis aufgebaut. Ein genügend hoher Cr-Anteil sorgte für entsprechende Oxidationsbeständigkeit. Gegen Ende der zwanziger Jahre führten Zugaben von Al und Ti zu einer erheblichen Erhöhung der Kriechfestigkeit, die durch Bildung der ausscheidungshärtenden γ' -Phase verursacht wurde. Nachgewiesen wurde die Phase allerdings erst 1940 und ihre feine Morphologie erst durch die Entwicklung des Elektronenmikroskops in den fünfziger Jahren. Man verstand nun die Bedeutung nicht nur der Form sondern auch der Verteilung der harten, kohärenten γ' -Partikel in einer duktilen γ -Matrix (Ni-Mischkristall) für eine optimale Behinderung der Versetzungsbewegung: Das Schneiden der geordneten γ' -Teilchen durch Versetzungsbewegung erfordert das Aufbringen der APB-Energie und einer zusätzlichen Grenzflächenenergie.

Die treibende Kraft für die Entwicklung der Ni-Basis-Superlegierungen bestand aus der Forderung nach immer leistungsfähigeren Flugturbinen, deren Turbinenschaufeln mittlerweile Temperaturen oberhalb von 1000 °C ausgesetzt sind. Wegen der auftretenden Zentrifugalkraft liegt die Hauptkomponente der Spannung in Schaufelachse. Man beobachtete bei steigender Einsatztemperatur und Spannung bei konventionellen Gußstücken ein Rißwachstum entlang der Korngrenzen, die senkrecht zur Schaufelachse orientiert waren. Die Konsequenz, nämlich die Vermeidung der Korngrenzen, führte um 1965 zur Herstellung von zunächst gerichtet erstarrten und später von einkristallinen Turbinenschaufeln (Pratt & Whitney Aircraft Corp.). Korngrenzenverfestigende Elemente wie C, B, Zr und Hf sparte man ein. Die thermisch stabile γ' -Phase stellt in einkristallinen Ni-Basis-Legierungen den entscheidenden Träger der Hochwarmfestigkeit dar.

Neben dem Vakuumschmelzen, das um 1940 erstmalig aufkam, stellt die

Kristallzüchtung die wohl bedeutendste Prozeßentwicklung der Materialtechnologie unseres Jahrhunderts dar.

Die Kristallzüchtung mehrphasiger Legierungen setzt eine gewisse Kohärenz im Gitter der beteiligten Phasen voraus. Das ist im Falle der γ/γ' -Erstarrung erfüllt. Die Fehlpassung ("misfit", "mismatch") δ , definiert als

$$\delta = \frac{a_0(\gamma') - a_0(\gamma)}{a_0(\gamma)}, \quad a_0(i) = \text{Gitterparameter der Phase } i$$

nimmt Werte von höchstens 1 % an und ist meist negativ /16 - 18/. Ist δ klein, so daß keine Fehlpassungsversetzungen auftreten, führt die auftretende Kohärenzspannung um die γ' -Partikel zu einem zusätzlichen Härungsbeitrag. Neben der Fehlpassung beeinflussen der Anteil der γ' -Phase, die Komposition der Phasen γ und γ' , Form und Verteilung der Ausscheidungen sowie die Wachstumsrichtung die mechanischen Eigenschaften von γ/γ' -Kristallen. Die dendritisch erstarrenden Kristalle weisen meist eine inhomogene Struktur auf. Geschickte Temperaturbehandlungen folgen der Züchtung, wobei die γ' -Phase meist völlig aufgelöst wird (Lösungsglühen), um beim Abkühlen die Form und Verteilung der Phase optimal zu gestalten. Günstig sind nach /16/ z. B. 0.25μ Partikelgröße, 0.08μ Zwischenraum bei einem γ' -Anteil von ca. 65 Vol.%. Unter einer angelegten Spannung verformen sich die zunächst kubischen γ' -Ausscheidungen zu länglichen Platten ("rafted structure"), die meist senkrecht zur Zugrichtung liegen. Dies erschwert den Versetzungen das Umklettern der Ausscheidungen und trägt zur Verfestigung bei /19/.

Die Anisotropie der mechanischen Eigenschaften von Superlegierungen macht die Auswahl günstiger Richtungen möglich. Meist stellt sich bei der Kristallzüchtung die schnell wachsende $\langle 100 \rangle$ -Richtung ein. Werden andere Richtungen gewünscht bzw. zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit empfiehlt sich

der Einsatz von Impflingen. Die Kristallzüchtung von Turbinenschaufeln wird z. B. in /20/ beschrieben.

Die aufwendige und damit kostenintensive Herstellung von einkristallinen Turbinenschaufeln auf γ/γ' -Basis findet ihre Rechtfertigung in der möglichen Erhöhung der Gaseintrittstemperatur bei Gasturbinen und der damit verbundenen Steigerung von Wirkungsgrad und Leistung. Der Anteil der γ' -Phase in den Schaufeln stieg auf mittlerweile 70 Vol.%. Die geringe Kriechfestigkeit verhindert (noch) den Einsatz von Werkstoffen aus phasenreinem, legiertem γ' .

Der Sprödigkeit von polykristallinem Ni_3Al steht wahrscheinlich die Duktilität von Einkristallen gegenüber. Nach /21/ zeigen Kristalle aus $\text{Ni}_{77,6}\text{Al}_{22,4}$ in Zugversuchen Dehnungen bis zu 150 % bei Raumtemperatur. Unklar blieb, ob diese Kristalle noch einen Rest γ -Phase enthielten, die für die enorme Duktilität verantwortlich ist. Eigene Biegeversuche an Ni-reichen, phasenreinen Ni_3Al -Kristallen bestätigen eine hohe Duktilität.

2. KRISTALLZÜCHTUNG VON Ni₃Al

2.1. Schmelzmetallurgische Legierungsherstellung

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Ni-Al-Legierungen wurde Reinst-Nickel (Hersteller: Société Metallurgique le Nickel - SLN, Paris, Qualität: HP) mit einem Reinheitsgrad von 99.99% und Reinst-Aluminium (Hersteller: Vereinigte Aluminiumwerke VAW-Bonn, Qualität: OZ1) mit einem Reinheitsgrad von 99.999% verwendet. Nachdem bei ersten Kristallzuchtversuchen unter UHV Gasblasenbildung beobachtet wurde, erwies sich ein Vakuum- Induktionsschmelzen des Nickels als unumgänglich. Bei diesem Reinigungsschritt werden nach /22/ gelöste Gase und bestimmte Spurenelemente im wesentlichen entfernt. Das Umschmelzen wurde in einer kleinen Mittelfrequenz-Gießanlage unter einem Druck von ca. $7 \cdot 10^{-6}$ mbar durchgeführt. Vor dem Abgießen in eine wassergekühlte Kupfer-Kokille (Fassungsvermögen ca. 2 kg Ni) konnte die Schmelze mind. 30 Min. entgasen. Eine chemische Analyse ergab für das auf diese Weise umgeschmolzene Nickel den Reinheitsgrad von 99.997%, wobei die Hauptverunreinigung Aluminium war. Insbesondere lag der Kohlenstoff- und Schwefelgehalt unter 0.001% bzw. unter 0.0002%. Der Nickel-Barren wurde nach dem Abguß zersägt, mechanisch gesäubert und ebenso wie das in stangenform vorliegende Aluminium mit einer Schlagschere zerkleinert. Vor der Einwaage erfolgte ein chemisches  tzen mit $\text{HNO}_3:\text{Hf} = 1:1$ für Ni und Konz. NaOH für Al. Die Metallstücke wurden anschließend im  thanol- Ultraschallbad gespült und nach dem Trocknen zu Chargen von jeweils ca. 20-25 g im gewünschten Atomverhältnis auf 0.1 mg genau eingewogen. Hier erfolgte eine ggf. gewünschte Bor-Dotierung (Reinheit 99.8%), wobei Bor-Pulver in ausgebohrte Löcher der Ni-St cke gef llt wurde.

Die eigentliche Legierungsbildung fand in einem "kalten Schmelztiegel" statt, in dem die Charge induktiv über eine Hochfrequenzspule (300 kHz) in

einem wassergekühlten Cu-Tiegel erhitzt wird. Der Rezipient aus Quarz wurde vorher auf 10^{-5} mbar evakuiert und mehrfach mit hochreinem Argon (Mindestreinheit 99.9997%) gespült. Vor dem Aufschmelzen war es möglich, durch Erhitzung eines Ti-Getters auf ca. 800°C den Sauerstoffpartialdruck in der Ar-Atmosphäre zu senken /23/. Trotzdem konnte beim Aufschmelzen eine leichte Oxidhautbildung festgestellt werden. Es wird vermutet, daß ein Restsauerstoff in Ni zur Bildung von Al_2O_3 beiträgt. Um eine möglichst hohe Homogenität zu erreichen, wurden die Proben 2-3 mal gewendet und wieder erschmolzen. Dabei tragen auch die durch eine Überhitzung der Schmelze entstehenden Turbulenzen zur Durchmischung bei. Die Abkühlung der Probe erfolgte verhältnismäßig langsam mit etwa 500 K/h. Die Oxidhaut wurde anschließend mechanisch durch Sandstrahlen entfernt.

Dieses Verfahren produzierte die besten Ergebnisse hinsichtlich Homogenität, Oxid- und Lunkerfreiheit. Die so hergestellten Vorlegierungen waren Ausgangsmaterial für die im folgenden beschriebenen Kristallzüchtungsverfahren.

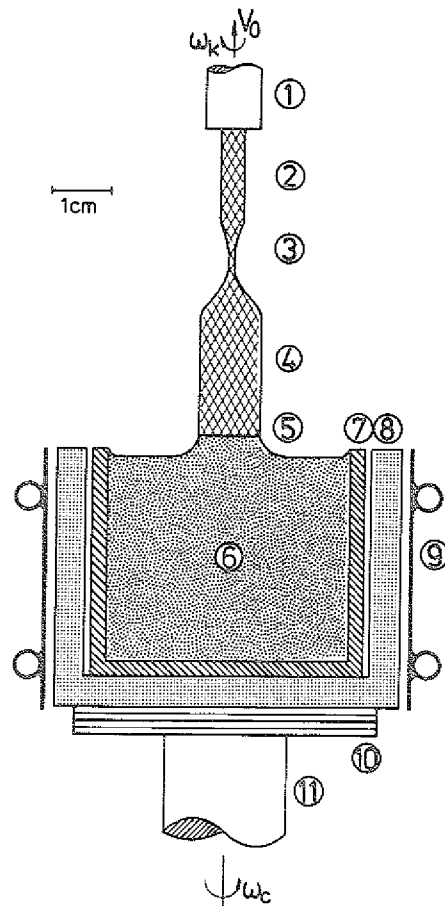
2.2. Verwendete Kristallzüchtungsverfahren

2.2.1. Kristallzüchtung nach dem Czochralski-Verfahren

Dieses Verfahren, das seinen Ursprung in einer Arbeit von J. Czochralski /24/ findet, dient mittlerweile u.a. zur großtechnischen Herstellung von elektronischen Materialien. Es liefert bei optimierten Züchtungsparametern Kristalle von höchster Perfektion, die allerdings durch einen großen Aufwand an Meß- und Regelelektronik erkaufte werden muß. Ausführliche Beschreibungen dieser Technik finden sich z.B. in /25, 26, 27, 32/.

Fig. 2.1: Prinzipskizze der verwendeten Czochralski-Apparatur.

- 1 Hubdrehspindel
- 2 Impfling
- 3 Dünnhals
- 4 Wachsender Kristall
- 5 Fest/flüssig-Phasengrenze
- 6 Schmelze
- 7 Tiegel
- 8 Suszeptor
- 9 HF-Spule
- 10 Kreamikträger
- 11 Drehspindel



Zu Beginn des Züchtungsprozesses wird, wie in Fig. 2.1 dargestellt, ein Impfling mit vorgegebener Orientierung, der an einer rotierenden Zugspindel befestigt ist, in eine Schmelze getaucht. Beheizt wird über eine Hochfrequenzspule ein Suszeptor, der den Tiegel mit der Schmelze enthält. Durch geeignete Dosierung der Induktionsleistung und Ziehgeschwindigkeit v_0 wächst beim Hochziehen der Spindel der Kristall an der Phasengrenze fest/flüssig, die sich, bedingt durch das Ausbilden eines Schmelzenmeniskus, stets oberhalb der Schmelzoberfläche befindet. Die Phasengrenze kann durch den Helligkeitskontrast zwischen Schmelze und Kristall (unterschiedliche Emissionsgrade) via Fernsehmonitor direkt beobachtet werden, wodurch eine genaue Durchmesserführung während der Züchtung gewährleistet ist. Der Durchmesser des

wachsenden Kristalls wird über die Schmelzentemperatur und damit über die Hf-Leistung eingestellt. (Eine Temperaturänderung der Schmelze von nur 1°C verursacht bei Cu eine Durchmesseränderung von ca. 10%!).

Wegen der stets vorhandenen Temperaturunsymmetrie und wegen der Forderung nach axialsymmetrischen Kristallen erfolgt eine Rotation des Kristalls mit $\omega_K \approx 30$ U/Min. Darüberhinaus bewirkt dieser Rühreffekt bei Mehrkomponentensystemen den Abbau des Konzentrationsaufbaus einer Komponente und verringert so die Gefahr der konstitutionellen Unterkühlung, die Instabilitäten an der Phasengrenze hervorruft.

Um die durch die Art der Heizung bedingte asymmetrische Temperaturverteilung in der Tiegelwand auszugleichen, hat sich eine zum Kristall gegenläufige Tiegelrotation als günstig erwiesen. Die Rotationsgeschwindigkeit sollte allerdings nicht viel höher als $\omega_C \approx 1$ U/Min. gewählt werden, da es sonst zur Ausbildung der Taylor-Proudman-Zelle in der Schmelze kommt, wodurch eine gute Durchmischung der Komponenten verhindert wird [28, 29]. Zusammenfassend sind folgende Vorteile des Czochralski-Verfahrens zu nennen:

- Kristall und Phasengrenze berühren keine Tiegelwände.
- Die Phasengrenze kann beobachtet werden.
- Eine Stabilisierung der Phasengrenze gegen Zellenbildung bzw. Dendritenwachstum ist durch Rühren der Schmelze mittels Kristallrotation möglich.
- Starke Konvektion bedingt hohe Stabilität der Phasengrenze.

Bei der Ni_3Al -Czochralski-Züchtung kamen Ni-Impflinge (ϕ 4 mm, $L=40$ mm) mit vorgegebener Orientierung (z.B. $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$) zum Einsatz, die funkenerosiv aus großen Ni-Kristallen herausgebohrt wurden. Der Nickelüberschuß in der Schmelze durch das Anschmelzen des Impflings betrug weniger als $1^{\circ}/_{\text{oo}}$ und wurde bei der Einwaage berücksichtigt. Etwa $2/3$ der Schmelzencharge befand sich vor dem Aufschmelzen bereits im Al_2O_3 -Tiegel (ϕ 36 mm,

h=34 mm). Gänzlich gefüllt wurde der Tiegel allerdings erst durch Abschmelzen eines präparierten Stabes, der durch einen Schwenkmechanismus bewegt werden konnte. Eine oxidfreie Schmelzenoberfläche als Voraussetzung zu einem gelungenen Züchtungsversuch war nur unter UHV-Bedingungen realisierbar. Eine Turbomolekularpumpe in Kombination mit einem LN_2 -Kühlschild im Rezipienten erbrachten einen Druck von ca. 10^{-8} mbar. Züchtungsversuche unter einer 100 mbar Ar-Atmosphäre (≤ 1 ppm O_2), die zusätzlich durch einen Zr-Getter gereinigt wurde, führten zu einer leichten Oxidhautbildung auf der Schmelzenoberfläche. Die Ziehgeschwindigkeiten v_o betrugen zwischen 3 mm/h und ca. 20 mm/h. Bei der Ermittlung der effektiven Wachstumsgeschwindigkeit v_{eff} ist die Absenkgeschwindigkeit $\dot{h}$ der Schmelzenoberfläche gemäß

$$v_{\text{eff}} = v_o + \dot{h} \quad (2.1)$$

zu berücksichtigen. Mit $\dot{h} = \left(\frac{r_k}{r_T}\right)^2 v_o$ (r_k - Kristallradius, r_T - Tiegelradius) ergibt sich:

$$v_{\text{eff}} = v_o \left(1 + \left(\frac{r_k}{r_T}\right)^2\right) \quad (2.2)$$

Da die Impflinge aus präparativen Gründen meist von mäßiger Qualität waren, schloß sich nach dem Impfen der Schmelze ein "Dünnhals"-Ziehen an, um das Weiterwachsen etwaiger Subkörner zu behindern. Dabei ist es möglich, den Durchmesser des Dünnhalses auf einige Zehntelmillimeter zu beschränken. Als endgültiger Durchmesser wurden ca. 12 mm angestrebt, da bei dieser Dicke die Reflektivität bei der Beugung mit Gammastrahlen (dazu Kap. 6.1) ein Maximum erreicht. Der Züchtungsversuch wurde meist beendet, wenn die Phasengrenze unter den Tiegelrand abgesunken war, da nun keine Beobachtung der Grenzfläche und damit keine Durchmesserregelung mehr durchgeführt werden konnte. Es erstarrten also nur etwa 10-20% der Schmelzenmasse einkristallin.

Ein geringes Abdampfen der Komponenten aus der Schmelze wurde bei den Züchtungen unter UHV in Kauf genommen. Hier sei auf eine Dampfdruckanomalie im System Ni-Al hingewiesen. Da bisher nur die Aktivität von Ni im System Ni-Al bekannt war /33/, wurden in Zusammenarbeit mit dem Inst. für Reaktorwerkstoffe der KFA Jülich auch Dampfdruckuntersuchungen hinsichtlich Al durchgeführt. Tabelle 2.1 zeigt einige Werte für Ni und Al bei Temperaturen um den Schmelzpunkt (ca. 1363°C).

Tab. 2.1 Dampfdrücke p_i und Aktivitäten Q_i ($= p_i^s/p_i^o$) bei verschiedenen Temperaturen einer $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ -Probe. Dampfdrücke der reinen Komponenten p_i^o sind entnommen aus /30/; Dampfdrücke über die Legierung p_i^s aus /31/.

T [°C]	p_{Ni}^o [Torr]	p_{Al}^o [Torr]	p_{Ni}^s [Torr]	p_{Al}^s [Torr]	Q_{Ni}	Q_{Al}
1277	$1.13 \cdot 10^{-4}$	$2.78 \cdot 10^{-2}$	$1.24 \cdot 10^{-5}$	$7.42 \cdot 10^{-8}$	0.110	$2.67 \cdot 10^{-6}$
1315	$2.47 \cdot 10^{-4}$	$4.87 \cdot 10^{-2}$	$2.54 \cdot 10^{-5}$	$2.56 \cdot 10^{-7}$	0.103	$5.26 \cdot 10^{-6}$
1352	$5.08 \cdot 10^{-4}$	$8.25 \cdot 10^{-2}$	$4.89 \cdot 10^{-5}$	$8.10 \cdot 10^{-7}$	0.0964	$9.82 \cdot 10^{-6}$
1455	$3.32 \cdot 10^{-3}$	$3.20 \cdot 10^{-1}$	$2.08 \cdot 10^{-3}$	$1.78 \cdot 10^{-4}$	0.627	$5.56 \cdot 10^{-4}$

Bemerkenswert ist die erhebliche Abweichung vom Raoult'schen Gesetz für Al. Als Folge davon dampft wesentlich mehr Ni als Al aus Ni_3Al ab.

Nach allen erfolgreich abgeschlossenen Züchtungsversuchen wurden die Kristalle hinsichtlich ihrer strukturellen Perfektion und Phasenmorphologie mittels Gammadiffraktometrie, metallographischer Methoden und ggf. chemischer Analyse untersucht.

2.2.2. Kristallzüchtung nach dem Bridgman-Verfahren

Die ursprüngliche Anordnung zur Kristallzüchtung nach dieser Methode besteht aus einem Rohrofen, durch den ein mit dem zu erstarrenden Material gefüllter Tiegel abgesenkt wird. Dieses von P.W. Bridgman 1925 eingeführte Verfahren /34/ zeichnet sich durch einen einfachen apparativen Aufbau und durch im allgemeinen wenig Regelaufwand aus. Der entscheidende Vorteil hierbei besteht in der Möglichkeit, auch komplizierte Kristallgeometrien durch einen entsprechend geformten Tiegel vorzugeben. So werden z.B. einkristalline Turbinenschaufeln aus Nickel-Basis-Legierungen nach dieser Methode hergestellt /35/.

Die Bridgman-Kristallzüchtung wurde in der gleichen UHV-Anlage wie die Czochralski-Kristallzüchtung durchgeführt. Fig. 2.2.a erläutert den experimentellen Aufbau und Fig. 2.2.b zeigt den fertigen Kristall. Der mit dem vorlegierten Rohling und Impfling gefüllte Al_2O_3 -Tiegel steht auf einem wassergekühlten Cu-Fuß. Die Tiegel wurden aus dem Gießereinstitut der RWTH Aachen bezogen. Die Technik der Herstellung ist beschrieben in z.B. /36/. Der obere Teil wird induktiv über einen Graphitsuszeptor geheizt. Um Abstrahlungsverluste zu vermeiden, ist die Züchtungseinheit von einer ZrO_2 -Isolierung umgeben, in die der Suszeptor eingehängt wird. In der oberen Abdeckplatte ist eine Bohrung angebracht, durch die ein Thermoelement in verschiedene Höhen der Schmelze abgesenkt werden kann. Die Heiz- und Isolationseinheit steht im Rezipienten fest montiert. In Fig. 2.2.a ist der Beginn des Züchtungsversuches angedeutet: Nach dem Aufschmelzen sinkt die Phasengrenze fest/flüssig in den Impfbereich des Tiegels ab. Der wird nun bei konstanter Heizleistung mit der Geschwindigkeit v_0 (ca. 5 ... 20 mm/h) abgesenkt. Um ein axialsymmetrisches Temperaturfeld im Kristall zu erzeugen, rotiert man dabei den Tiegel mit ca. 15 U/Min. Im Bezugssystem der Heizung bleibt die Phasengrenze nach Verlassen des Selektorbereichs im Verlauf der

werden.

Bei den ersten Versuchen stellte sich heraus, daß die Phasenmorphologie der Kristalle entsprechend dem Phasendiagramm äußerst empfindlich auf kleine Konzentrationsunterschiede (ca. 0.2 at%) reagierte. Wegen der stark eingeschränkten Konvektion in der Schmelze werden Konzentrationsgradienten nur wenig ausgeglichen. Es wurde daher bei der Bridgman-Züchtung auf den Einsatz von Impflingen verzichtet, die eine vom Rohling abweichende Zusammensetzung aufwiesen. Dabei stand weniger die Produktion von guten Kristallen im Vordergrund, als vielmehr Erkenntnisse über den Erstarrungsablauf der verschiedenen Phasen zu sammeln, um damit einen Beitrag zur Klärung des Ni-Al-Phasendiagramms zu liefern.

Alle Züchtungsversuche fanden unter einem Druck von höchstens 10^{-7} mbar statt. Sowie bei der Czochralski- als auch bei der Bridgman-Züchtung wurde eine HF-Leistung von ca. 20 KW benötigt.

2.3. Transportvorgänge in Metallschmelzen

Wärme- und Materieströme in Kristallzüchtungsschmelzen prägen durch ihren Einfluß an der Phasengrenze fest/flüssig ganz entscheidend die chemische und strukturelle Beschaffenheit des erstarrenden Kristalls. Daß dabei je nach verwendeter Kristallzüchtungsanordnung (Bridgman oder Czochralski) prinzipielle Unterschiede auftreten, wird im folgenden diskutiert.

Grundlage zur quantitativen Erfassung der Strömungs- und Temperaturfelder $\vec{u}(\vec{r}, t)$ und $T(\vec{r}, t)$ bildet die Navier-Stokes- Gleichung und die konvektive Wärmeleitungsgleichung /37,38,39/, die für inkompressible Flüssigkeiten ($\text{div } \vec{u} = 0$) die Form annehmen:

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = -(\vec{u} \nabla) \vec{u} - \frac{1}{\rho} \text{grad } p + \nu \Delta \vec{u} + \vec{g} \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\vec{u} \cdot \text{grad } T + \kappa \Delta T, \quad (2.4)$$

wobei ρ - Dichte, p - Druck, ν - kinematische Viskosität, $\vec{g}$ - Erdbeschleunigung, κ - Wärmediffusivität $= \frac{\lambda}{\rho c_p}$, λ - Wärmeleitfähigkeit, c_p - Wärmekapazität bei konstantem Druck.

Dieses gekoppelte Differentialgleichungssystem ist analytisch nicht lösbar. Die Gleichungen werden daher meist getrennt betrachtet und zur analytischen Lösung stark vereinfacht. So erhält man für ruhende Flüssigkeiten bzw. Festkörper aus Gleichung (2.2) die bekannte Fouriersche Gleichung:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \Delta T. \quad (2.5)$$

In wenigen Fällen ist es gelungen, mit vereinfachten Randbedingungen das obige Gleichungssystem numerisch zu lösen und über Computersimulation Strömungen in Czochralski-Kristallzüchtungsschmelzen sichtbar zu machen /40,41,42/.

Um trotz der mathematischen Schwierigkeiten ein Gefühl für den Wärme- und Materietransport zu bekommen, ist eine phänomenologische Betrachtungsweise angebracht. Czochralski Anordnungen sind im Ggs. zu Bridgman-Anordnungen hydrostatisch instabil, da die Richtung des Schwerfeldes der des Wärmeflusses entgegengesetzt ist und die meisten Substanzen positive thermische Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Daraus resultieren Konvektionsströmungen, die Wärme und Materie schnell transportieren können. Wärme- und Materieströme sind also miteinander gekoppelt.

Wärme wird in Metallschmelzen durch Leitung und Konvektion, Materie durch Diffusion und Konvektion übertragen. Welcher Mechanismus im jeweiligen System zum Tragen kommt, hängt vom Strömungszustand sowie von materialspezifischen Kenngrößen ab.

Freie Strömungen werden durch Auftriebskräfte hervorgerufen, die durch Dichteunterschiede verursacht werden. Letztere beruhen auf Temperaturgradienten (thermische Konvektion), Konzentrationsgradienten (konstitutionelle Konvektion) und Oberflächenspannungsgradienten (Marangoni-Konvektion). Erzwungene Strömungen werden zusätzlich durch Kristall- und/oder Tiegelrotation erzeugt. Eine Charakterisierung des Strömungszustandes kann mittels folgender hydrodynamischer Kennzahlen durchgeführt werden:

$$\text{Grashof-Zahl} \quad Gr = \frac{g\beta l^3 \Delta T}{\nu^2} = \frac{\text{Auftriebskraft}}{\text{Reibungskraft}}$$

$$\text{Reynolds-Zahl} \quad Re = \frac{\omega_k R_k^2}{\nu} = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Reibungskraft}}$$

$$\text{Wärme: } Pe^W = \frac{uL}{\kappa_L} = \frac{\text{Impulsdiffusion}}{\text{Wärmediffusion}}$$

Peclet-Zahl

$$\text{Materie: } Pe^M = \frac{uL}{D_L} = \frac{\text{Impulsdiffusion}}{\text{Materiediffusion}}$$

$\beta = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}$ - thermischer Ausdehnungskoeffizient; L - Gefäßdimension, z.B. Tiegelradius; ν - kinematische Viskosität; g - Erdbeschleunigung; ω_k - Winkelgeschwindigkeit der Kristallrotation; R_k = Kristallradius.

Die Grashofzahl nimmt für eine angenommene Temperaturdifferenz $\Delta T = 80 \text{ K}$ zwischen Tiegelrand und der Phasengrenze den Wert $Gr = 2 \cdot 10^6$ an. Die Auftriebskräfte überwiegen also bei weitem die Reibungskräfte. Mit $u_{\max} \approx \sqrt{Gr} \nu / L = 4 \text{ cm/s}$ läßt sich die Strömungsgeschwindigkeit ungefähr abschätzen. Die Größenordnung der Reynoldszahl ist etwa $10^2 \gg 1$, so daß die Strömung als dünnflüssig betrachtet werden kann. Wegen $Pe^W \approx 10$ hat die Strömung auf das Temperaturfeld einen entscheidenden Einfluß. Tab. 2.1 enthält die hier verwendeten Materialparameter für Ni_3Al .

Tab. 2.1

Materialparameter für Ni_3Al

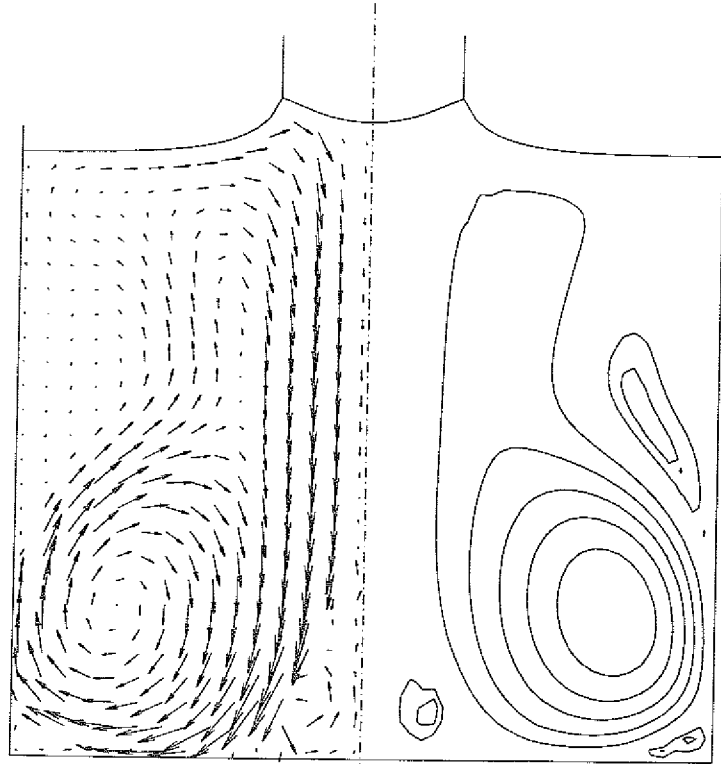
$\beta = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \text{ (Ni)}$	$\rho_L = 6.7 \text{ g/cm}^3 \text{ (A)}$
$L = R_{\text{Tiegel}} = 2 \text{ cm}$	$\rho_s = 7.4 \text{ g/cm}^3$
$\nu = 6.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ (Ni)}$	$\kappa_L = 0.2 \text{ cm}^2/\text{s} \text{ (Ni)}$
$\lambda_L = 0.83 \text{ W/cmK}$	$c_p = 0.62 \text{ Ws/gK}$
$\lambda_s = 0.36 \text{ W/cmK}$	$D_L = 4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ (Ni)}$
$\frac{\partial \sigma}{\partial T} = 0.001 \text{ dyn/cmK} \text{ (A)}$	$\Delta T = 80 \text{ K} \text{ (A)}$

(A) - Annahme; (Ni) - Wert für Ni; σ - Oberflächenspannung.

Die Materie wird wegen des kleinen Diffusionskoeffizienten in Metallschmelzen nur über Strömungen transportiert: $\text{Pe}^M \approx 10^5$. Die relative Bedeutung von thermischer und erzwungener Konvektion auf die Strömungsgeschwindigkeit kann grob durch das Verhältnis Gr/Re^2 charakterisiert werden. Da hier $\text{Gr}/\text{Re}^2 \gg 1$, überwiegt in diesem Anwendungsbeispiel die thermische Konvektion.

Fig. 2.3.a zeigt die Projektion einer Computersimulation der Strömung im Tiegel einer Ni_3Al -Schmelze für die in dieser Arbeit verwendete Czochralski-Geometrie /43/; links der Symmetrieachse Geschwindigkeitspfeile, deren Länge dem Betrag der Strömungsgeschwindigkeit proportional ist, rechts Stromlinien. Zusätzlich zur Auftriebskonvektion wurde noch die Marangoni-Konvektion ($\frac{\partial \sigma}{\partial T}$) berücksichtigt, die verstärkend heißes Material von der Tiegelwand zum Kristall transportiert. Daraus resultiert eine konvex gekrümmte Phasengrenze, die experimentell bestätigt werden konnte, Fig. 3.4. Die Kristallrotation beeinflusst das Strömungsfeld im Tiegel nur wenig. Sie macht sich nur durch einen kleinen Wirbel rechts unten im Strömungsbild von Fig. 2.1.a bemerkbar. Die Strömungsgeschwindigkeit ist unter dem Kristall am größten und

a



b

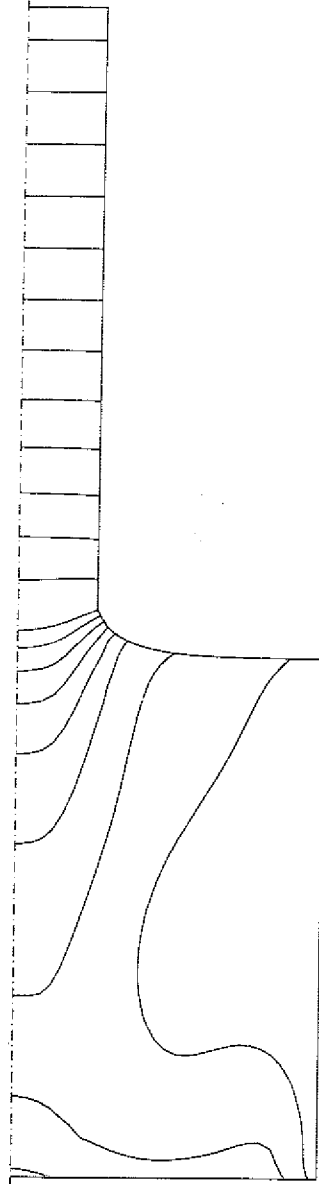


Fig. 2.3: Computersimulation der Strömungsverhältnisse (a) und Isothermen (b) in einer Ni_3Al -Schmelze während einer Czochralski-Kristallzucht.

$$v_o = 12 \text{ mm/h}$$

$$\omega_K = 30 \text{ U/min}$$

$$\omega_T = 0$$

$$R_K = 0.52 \text{ cm}$$

$$R_T = 2.03 \text{ cm}$$

$$t = 240 \text{ s}$$

ist dort abwärts gerichtet. Insgesamt läßt das Strömungsmuster auf eine gute Durchmischung der Schmelze schließen. In Fig. 2.3.b sind die korrespondierenden Isothermen dargestellt. Ihr Abstand im Kristall beträgt 100°C , in der Schmelze 10°C . Als Randbedingung wurde die Temperatur des oberen Kristallrandes auf 20°C festgesetzt. Die zu den Isothermen senkrecht verlaufenden Wärmeströme sind im oberen Bereich des Tiegels auf die Phasengrenze gerichtet. Im unteren Bereich wird auch Wärme durch den nicht beheizten Tiegelboden abgeführt.

Die Kombination von freier und erzwungener Konvektion an der Phasengrenze übt zwar einen stark ausgleichenden Einfluß auf die Konzentrationsverteilung aus, kann jedoch selbst bei völliger Rotationssymmetrie zu instabilen asymmetrischen Strömungsmustern an der Phasengrenze führen, die in dieser Arbeit im Gedächtnis der Schmelze, dem Kristall, nachgewiesen werden konnten (Fig. 3.6).

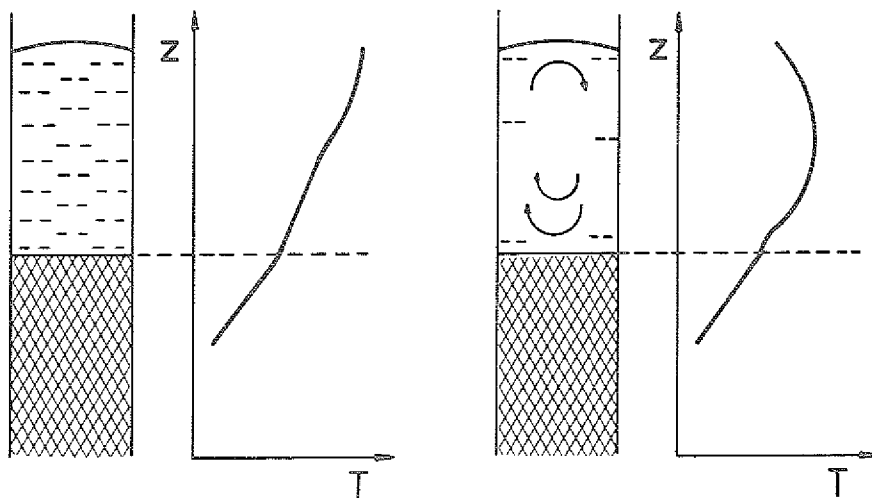


Fig. 2.4: Strömungsmuster in Bridgman-Tiegeln für verschiedene Temperaturverläufe

Bei der hydrodynamisch stabilen Bridgman-Anordnung, die kaum zum Schwerfeld entgegengesetzte Dichteunterschiede aufweist, ist die Konvektion, insbesondere bei kleinen Tiegelradien ($\lesssim 2$ cm), stark eingeschränkt. Fig. 2.4 zeigt mögliche Strömungsmuster für ein senkrechtes Erstarrungssystem. Die Strömungsbehinderung durch die Tiegelwand in Fig. 2.4b führt zu unerwünschten radialen Konzentrationsgradienten.

2.4. Der Einfluß von Strömungen auf die Segregation

Bei der Züchtung von Legierungskristallen können Temperatur- und Konzentrationsverlauf in der Grenzschicht fest/flüssig nicht unabhängig voneinander betrachtet werden. Ihre Wechselwirkung bedingt die Phasengrenzenstabilität. Die Phasengrenze als Randbedingung für die Schmelze bedeutet für die Strömungsgeschwindigkeit $|\vec{u}|$, daß sie dort gegen einen konstanten Wert u_k strebt, der durch die Rotationsgeschwindigkeit des Kristalls festgelegt ist. Es läßt sich eine Strömungsgrenzschicht δ_s definieren, in der $|\vec{u}|$ von u_k auf einen mittleren Wert $\langle u \rangle$ ansteigt. In dieser Grenzschicht der schwachen Strömung werden Wärme und Materie verstärkt diffusiv transportiert, so daß sich auch entsprechende Wärme- und Materiediffusionsgrenzschichten δ_w und δ_M angeben lassen, die den Wärme- bzw. Materiediffusionskoeffizienten berücksichtigen:

$$\begin{aligned}\delta_s &\approx \frac{L}{\sqrt{Re}} \quad (\approx 0.1 \text{ mm}) \quad L - \text{charakteristische Länge, z. B.} \\ &\quad \text{Kristallradius} \\ \delta_w &\approx \sqrt{\frac{\kappa}{\omega_k}} \\ \delta_M &\approx \sqrt{\frac{D}{\omega_k}}.\end{aligned}$$

Fig. 2.5 stellt die verschiedenen Grenzschichten bei einer Kontinuumsströmung dar. Das Strömungsfeld kann Fluktuationen enthalten, die wiederum Fluk-

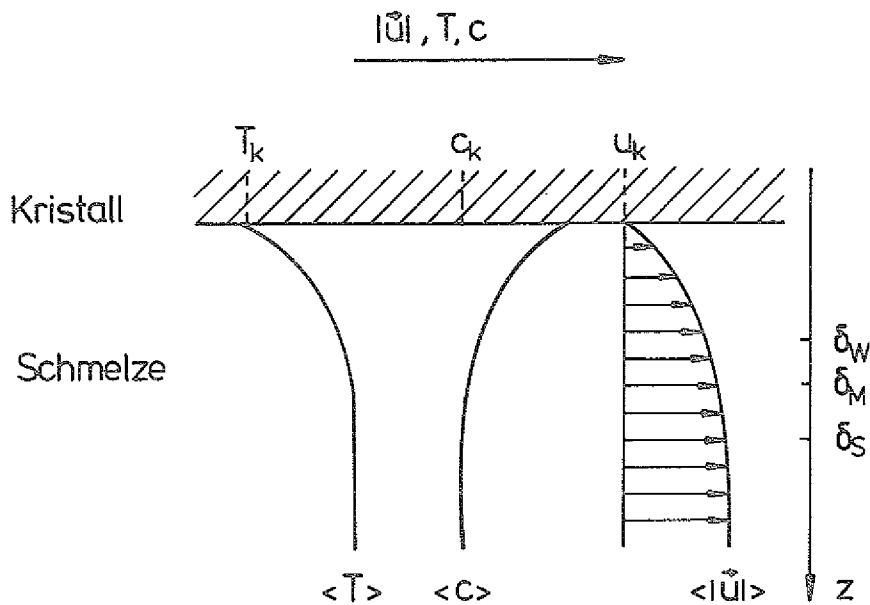


Fig. 2.5: Grenzschichtdicken δ_i bei einer Kontinuumsströmung und die sich einstellenden Mittelwerte für Temperatur, Konzentration und Strömungsgeschwindigkeit vor der Phasengrenze.

tuationen des Kristallisationsvorgangs hervorrufen können /44/. Schwankungen der Grenzschichtdicke als Folge von instationären Strömungen führen zur Mikrosegregation.

Je nach Konvektionszustand der Nährflüssigkeit wird bei Legierungszüchtungen der Aufstau einer Komponenten vor der Phasengrenze, gegeben durch das Phasendiagramm, mehr (Czochralski) oder weniger (Bridgman) stark abgebaut und in die Schmelze transportiert. Fig. 2.6 veranschaulicht die Segregationsverhältnisse. Die Konzentration im Kristall $c_s(z)$ ist bei vernachlässigbarer Festkörperdiffusion durch die die Makrosegregation beschreibende Scheil-Gleichung /45/ gegeben:

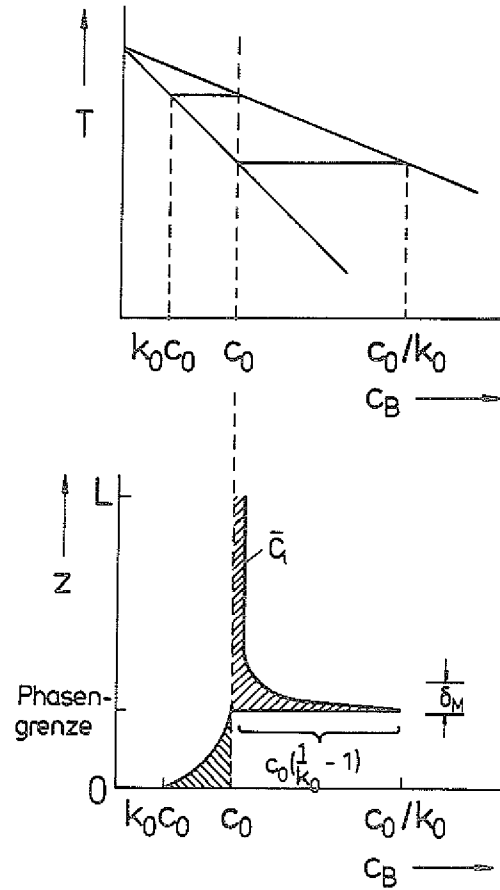
$$c_s(z) = k_{\text{eff}} c_o (1-f_s)^{k_{\text{eff}}-1} \quad (2.6)$$

mit

$$f_s = \frac{v_{\text{eff}} t}{L} \quad \text{- erstarrter Bruchteil} \quad (2.7)$$

(v_{eff} - effektive Erstarrungsgeschwindigkeit, L - gesamte Erstarrungslänge).

Fig. 2.6: Phasendiagramm eines binären Systems mit dem sich vor der Phasengrenze bildenden Konzentrationsaufstau.



Der effektive Verteilungskoeffizient $k_{\text{eff}} = c_s|_{\text{Ph}}/\bar{c}_\ell$ ($c_s|_{\text{Ph}}$ - B-Konzentration im Kristall an der Phasengrenze, $\bar{c}_\ell$ - mittlere B-Konzentration in der Schmelze) hängt von den Strömungsverhältnissen in der Schmelze und damit von der Materiegrenzschichtdicke δ_M ab. Die Abhängigkeit wird beschrieben durch die Burton-Prim-Slichter-Beziehung /46/:

$$k_{\text{eff}} = k_0[k_0 + (1 - k_0) \exp(-v_{\text{eff}} \delta_M / D_L)]^{-1}. \quad (2.8)$$

Die gute Durchmischung bei der Czochralski-Züchtung bedeutet im allgemeinen, daß $\delta_M < \frac{D_L}{v_{\text{eff}}}$, so daß $k_{\text{eff}} \rightarrow k_0$. Die Anfangstransiente in Fig. 2.6 erstreckt sich sehr weit in den Kristall hinein. Darüberhinaus erstarrt nur ein kleiner Teil der gesamten Schmelze ($f_s \lesssim 0.3$), so daß sich die Arbeitskonode im Phasendiagramm nur wenig verschiebt.

Anders ist die Situation bei der durch wenig Konvektion gekennzeichneten Bridgman-Züchtung. Hier gilt $\delta_M > \frac{D}{v_{\text{eff}}}$. Der Diffusionsaufstau kann sich ausbilden und führt zu einer kurzen Anfangstransiente der Länge $\frac{D}{v_{\text{eff}} k_0}$. Fig. 2.7 zeigt die Konzentrationsverteilung im Kristall als Funktion von f_s für unterschiedliche Schmelzendurchmischung. Im allgemeinen entspricht Fall A der Bridgman- und Fall C der Czochralski-Züchtung.

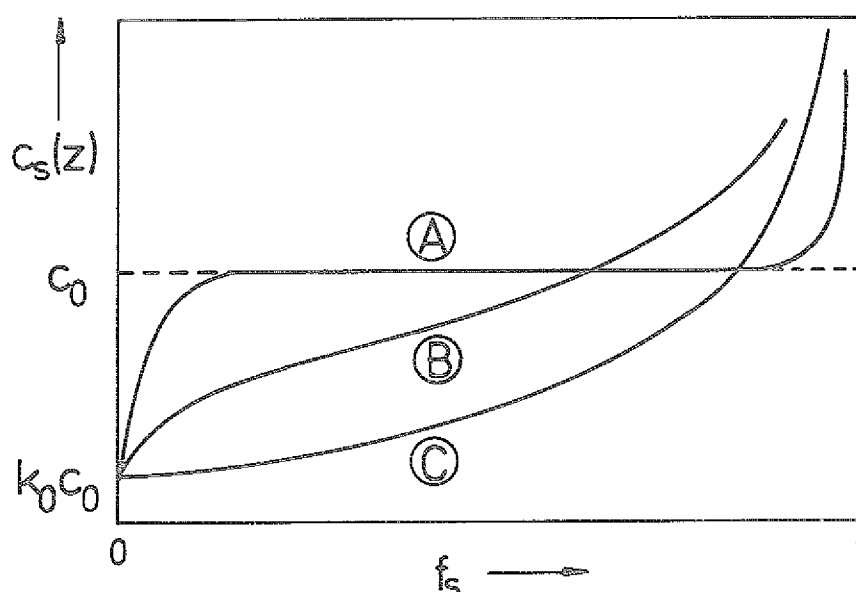


Fig. 2.7: Konzentrationsverteilung nach der Erstarrung für verschiedene Konvektionsgrade, Konvektionseinfluß steigt von A nach C.

2.5. Temperaturfeldanalyse bei der Bridgman-Züchtung

Wie aus Fig. 2.2.a ersichtlich, bestand bei der Bridgmanzüchtung die Möglichkeit, durch Einführung eines Thermoelements durch die Zirkonoxid-Isolierung das Temperaturfeld $T(z)$ in der Schmelze bei verschiedenen Tiegelhöhen im Ofen auszumessen. Als Referenzpunkt $z=0$ wurde das untere Ende des Suszeptors gewählt. Die Position des Tiegels im Suszeptor wird mit z_T bezeichnet. So bedeutet z.B. $z_T=10$ cm, daß die Oberkante des Tiegels 10 cm

über dem unteren Ende des Suszeptors steht.

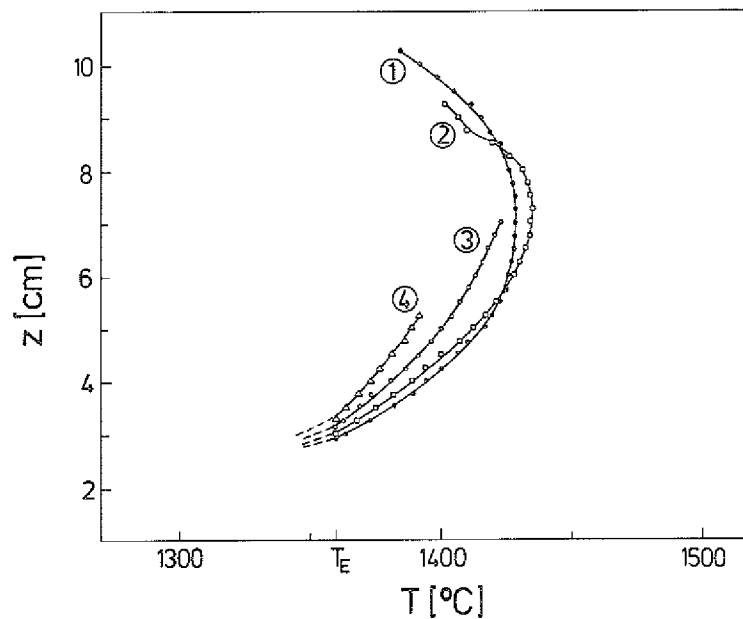


Fig. 2.8: Gemessene Temperaturprofile in der Schmelze eines Bridgman-Tiegels für verschiedene Tiegelpositionen: 1 $Z_T = 11.5$ cm, 2 $Z_T = 9.5$, 3 $Z_T = 7.5$, 4 $Z_T = 5.5$ cm; Der Tiegel wurde von 1 nach 4 im Ofen gesenkt.

Die Temperaturmessungen wurden mit der eutektischen Konzentration $c_E = 75.5$ at% Ni durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Fig. 2.8 eingezeichnet. Bei hohen Tiegelstellungen erkennt man eine Inversion des Temperaturprofils, so daß hier Konvektion im oberen Teil auftreten kann. Die Tiegelgeometrie läßt allerdings vermuten, daß die Konvektion keinen Einfluß auf die Phasengrenze fest/flüssig hat. Die Lage der Phasengrenze ändert sich im Bezugssystem Ofen während der Tiegelabsenkung nur wenig. Berücksichtigt man die jeweils letzten Meßpunkte in Fig. 2.8, ergibt sich der Temperaturgradient in der Schmelze nahe der Phasengrenze $\text{grad } T|_p$ in Abhängigkeit von der Stellung des Tiegels im Ofen, dargestellt in Fig. 2.9. Die verwendete Bridgman-Anordnung führt also im oberen Teil des Tiegels, dem eigentlichen Kristallwachstumsbereich, zu einem linearen Temperaturgradienten. Der Temperaturgradient

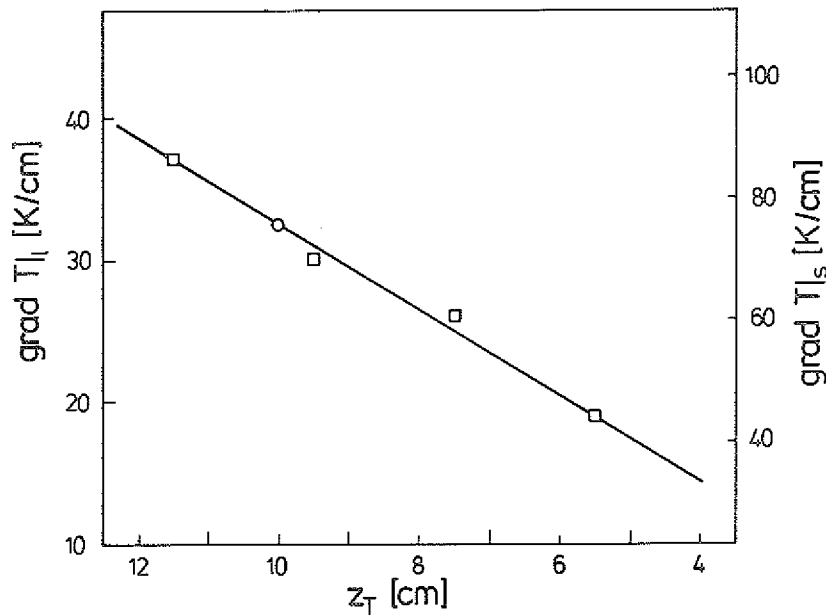


Fig. 2.9: Temperaturgradient an der Phasengrenze in Abhängigkeit von der Position des Tiegels im Ofen. □ - aus Fig. 2.8 ermittelt, o - durch Messung der Abkühlgeschwindigkeit bestimmt.

im Kristall, nahe der Phasengrenze $\text{grad } T|_s$ läßt sich über die Wärmebilanzgleichung

$$\lambda_s \text{ grad } T|_s - \lambda_L \text{ grad } T|_\ell = \rho \Delta H_m v \quad (2.9)$$

ermitteln. Die Schmelzwärme ΔH_m von Ni_3Al beträgt nach /31/

$$\Delta H_m = 81.78 \text{ kJ/mol}.$$

Der Schmelzwärmeterm in Gleichung (2.9) kann daher nach einer einfachen Abschätzung vernachlässigt werden. Aus Gleichung (2.9) folgt dann

$$\frac{\text{grad } T|_s}{\text{grad } T|_\ell} = \frac{\lambda_\ell}{\lambda_s} \quad (2.10)$$

Für die Abkühlgeschwindigkeiten $\dot{T}_i$ nahe der Wachstumsfront gelten die Beziehungen

$$\begin{aligned}\dot{T}_s &= v \text{ grad } T|_s, \\ \dot{T}_\ell &= v \text{ grad } T|_\ell.\end{aligned}\tag{2.11}$$

Das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten $\frac{\lambda_\ell}{\lambda_s}$, das für Ni₃Al nicht bekannt war, läßt sich demnach mit

$$\frac{\lambda_\ell}{\lambda_s} = \frac{\dot{T}_s}{\dot{T}_\ell}\tag{2.12}$$

durch die Bestimmung der $\dot{T}_i$ festlegen. Letzteres ist durch Einfrieren eines Thermoelements durchgeführt worden. Für $v = 5\text{mm/h}$ ergab sich: $\dot{T}_s = 37.9\text{ K/h}$, $\dot{T}_\ell = 16.3\text{ K/h}$. Nach (2.12) resultiert daraus $\lambda_\ell/\lambda_s = 2.3$ (zum Vergleich: für Ni ist $\lambda_\ell/\lambda_s = 1.7$) und

$$\text{grad } T|_s = 2.3 \text{ grad } T|_\ell.\tag{2.13}$$

Diese Beziehung führt zu einem Knick im Temperaturverlauf an der Phasengrenze, der in Fig. 2.8 gestrichelt angedeutet ist.

3. DAS Ni-Al-PHASENDIAGRAMM IM BEREICH DER γ' -PHASE

3.1 Diskussion der vorhandenen Ni-Al Phasendiagramme

Die nun fast 80 Jahre währende Diskussion um das Ni-Al-Phasendiagramm ist gekennzeichnet durch zahlreiche Untersuchungen und immer wieder korrigierte Ergebnisse. Der folgende Rückblick auf die Entwicklung beschränkt sich auf den Konzentrationsbereich um die γ' -Phase.

Erste Konstitutionsuntersuchungen wurden 1908 von Gwyer /47/ durchgeführt. Das verwendete Ni war jedoch mit 1.9% Co verunreinigt. Mittels Abkühlkurven konnte er ein Phasendiagramm erstellen, in dem die Ni_3Al -Phase noch fehlte. Sie konnte erst 1924 von Iitaka nachgewiesen /48/ und von Westgren und Ekman 1930 bestätigt werden /49/. 1937 erfolgten gleich von mehreren Autoren grundlegende Untersuchungen zum Ni-Al-Phasendiagramm. Zunächst ergaben röntgenographische Analysen an langsam abgekühlten und abgeschreckten Proben von Bradley und Taylor /50/ einen Homogenitätsbereich der γ' -Phase bei 700°C von 73-76 at% Ni. Man fand jedoch auch eine Mischungslücke unterhalb ca. 1100°C, in der die Ni-reiche γ -Phase in $(\gamma+\gamma')$ aufspaltet. Mit dieser Vorstellung standen sie im Widerspruch zu Alexander und Vaughan /51/: Ihre Ergebnisse aus dem gleichen Jahr weisen darauf hin, daß die γ' -Phase bis zur Soliduslinie stabil ist und über die peritektische Reaktion $S+\beta \rightarrow \gamma'$ gebildet wird. Bei 75 at% Ni wurde das γ/γ' -Eutektikum ermittelt und liegt damit oberhalb des Homogenitätsbereichs der γ' -Phase (Fig. 3.1.a). Die heutigen Standardwerke über Phasendiagramme, Metals Handbook /52/ und Hansen /31/, haben diese Version von Alexander und Vaughan leicht modifiziert übernommen, obwohl sie nicht unwidersprochen blieb. So konstatierte Schramm /54/ 1941 aufgrund thermischer, mikroskopischer und röntgenographischer Unter-

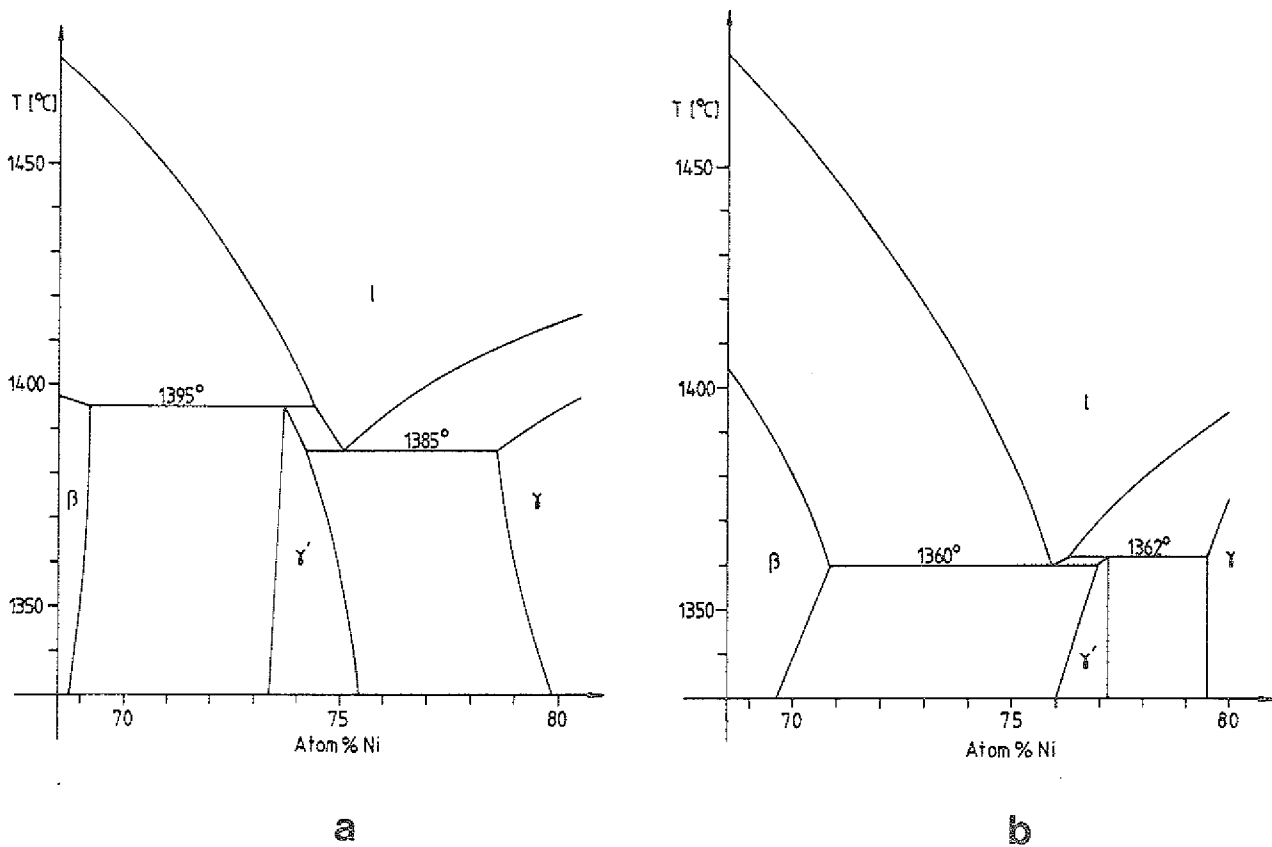


Fig. 3.1: Relevanter Ausschnitt aus dem Ni-Al-Phasendiagramm nach Alexander u. Vaughan (a) und Schramm (b).

suchungen ein β/γ' -Eutektikum und die peritektische Reaktion $S+\beta \rightarrow \gamma'$. Darüberhinaus liegen die charakteristischen Temperaturen um ca. 20°C niedriger als bei den vorherigen Autoren.

Obwohl das Schramm'sche Diagramm, dargestellt in Fig. 3.1.b, den Ergebnissen dieser Arbeit sehr nahe kommt, soll nicht verschwiegen werden, daß die damaligen Materialien einen um Größenordnungen höheren Verunreinigungspegel aufwiesen als die heutigen. Insbesondere enthielt das vor 50 Jahren verfügbare Karbonynickel mindestens 1000 atppm C.

Groeber und Hauck /55/ erklärten 1950 das Phasendiagramm nach Schramm im

Bereich hoher Temperaturen für gültig. Bereits ein Jahr später wird die Diskussion von Floyd /56/ erneut aufgenommen. Er versuchte qualitativ den Bildungsmechanismus der γ' -Phase allein über eine Morphologieanalyse von abgeschreckten Proben zu klären, ohne Aussagen über charakteristische Temperaturen machen zu wollen. Um eine Verzögerung der ablaufenden Festkörperreaktionen zu erreichen, legierte er seine Ni-Al-Proben mit ca. 2.5 at% Cr. Nur mit diesem Cr-Zusatz war es ihm möglich, in den Schlifffbildern die peritektische Reaktion $S+\beta \rightarrow \gamma'$ nachzuweisen und damit die Version nach Alexander und Vaughan zu unterstützen.

Es folgte 1952 eine Arbeit von Taylor und Floyd /57/, in der die Phasengrenzenlinien der Ein- und Zweiphasenräume im Bereich β , γ' und γ beschrieben sind. Ihre Ergebnisse haben in die oben angeführten Standardwerke Einzug gehalten.

Schöbel und Stadelmaier /58/ beschäftigten sich 1962 mit dem Dreistoffsystem Ni-Al-B, wobei sie erstmalig ein ternäres Borid bei Konzentrationen oberhalb 1.5 at% B nachweisen konnten. Sie bestätigten im Randsystem Ni-Al in abgeschreckten Proben das γ/γ' -Eutektikum bei 75 at% Ni.

Neben diesen ausführlichen Untersuchungen am Ni-Al-System gibt es weitere, die Morphologie betreffende Hinweise in der Literatur, die Rückschlüsse auf das Phasendiagramm zulassen. So wiesen Baker et al. /59/ in schnell erstarrtem Pulver stöchiometrischer Ni_3Al -Konzentration martensitische Lamellen der β -Phase in einer γ' -Matrix mittels Transmissions- Elektronen-Mikroskopie nach. Sie vermuteten, daß aus der Schmelze zunächst β -Dendriten ausgeschieden werden und die Ni-reichere Restschmelze anschließend in das β/γ' -Eutektikum zerfällt. Diese Beobachtungen werden von Chang et al. /60/ an schnell erstarrten Bändern bestätigt. Sie zeigten auch, daß die Bildung der β -Phase durch Zulegieren von B (≤ 2 at%) vollständig unterdrückt werden kann.

Zusammenfassend ergibt die Literaturübersicht, daß

1. der Reaktionsmechanismus, durch den die γ' -Phase gebildet wird, zu Beginn dieser Arbeit ungeklärt war:
entweder $S + \beta \rightarrow \gamma'$ und $S \rightarrow \gamma + \gamma'$
oder $S + \gamma \rightarrow \gamma'$ und $S \rightarrow \beta + \gamma'$,
2. die geringe Temperaturdifferenz ($\Delta T = 10^\circ\text{C}$ bei Alexander und Vaughan, $\Delta T = 2^\circ\text{C}$ bei Schramm) zwischen der eutektischen und peritektischen Linie thermische Analysen sehr erschwert,
3. ein Eutektikum in der Nähe der stöchiometrischen Konzentration (75 at% bei Alexander und Vaughan, 75.5 at% bei Schramm) existiert.

Da das Auftreten der zur γ' -Phase inkohärenten β -Phase an der Phasengrenze während der Erstarrung zu Schwierigkeiten bei der Gitteranpassung und dadurch zu einem vermehrten Einbau von Versetzungen führt, war eine Klärung des Phasendiagramms im relevanten Bereich für eine erfolgreiche Kristallzüchtung von besonderer Bedeutung.

3.2. Morphologieanalyse der gezüchteten Kristalle und neues Phasendiagramm

Die Betrachtungen zum Ni-Al-Phasendiagramm in Kap. 3.1 zeigten, daß die Temperaturdifferenz zwischen der eutektischen und peritektischen Linie nur wenige Grad beträgt, wodurch eine thermische Analyse erschwert wird. Hinzu kommt die hohe Anforderung an die Homogenität der dabei zu verwendenden Proben. Die Kristallzucht bietet sich hier als Erstarrung nahe dem Gleichge-

wichtszustand als Ausweg an: In Schliffbildern von Kristallen sollten entsprechend dem Segregationsverhalten alle beteiligten Phasen entlang der Kristallisationsachse sichtbar werden. Im allgemeinen erhält man so sehr genaue Informationen über die Topologie eines Phasendiagramms.

Um den Konzentrationsbereich der γ' -Phase wurden Kristalle unterschiedlicher Stöchiometrie nach den beiden Verfahren Czochralski und Bridgman gezogen. Es schloß sich eine metallographische Untersuchung der Kristalle an, die zunächst funkenerosiv zerlegt, poliert und dann chemisch geätzt wurden. Das Ätzmittel, HNO_3 (1.4): H_2SO_4 (1.84): H_3PO_4 (1.71): Eisessig = 3:1:1:5,

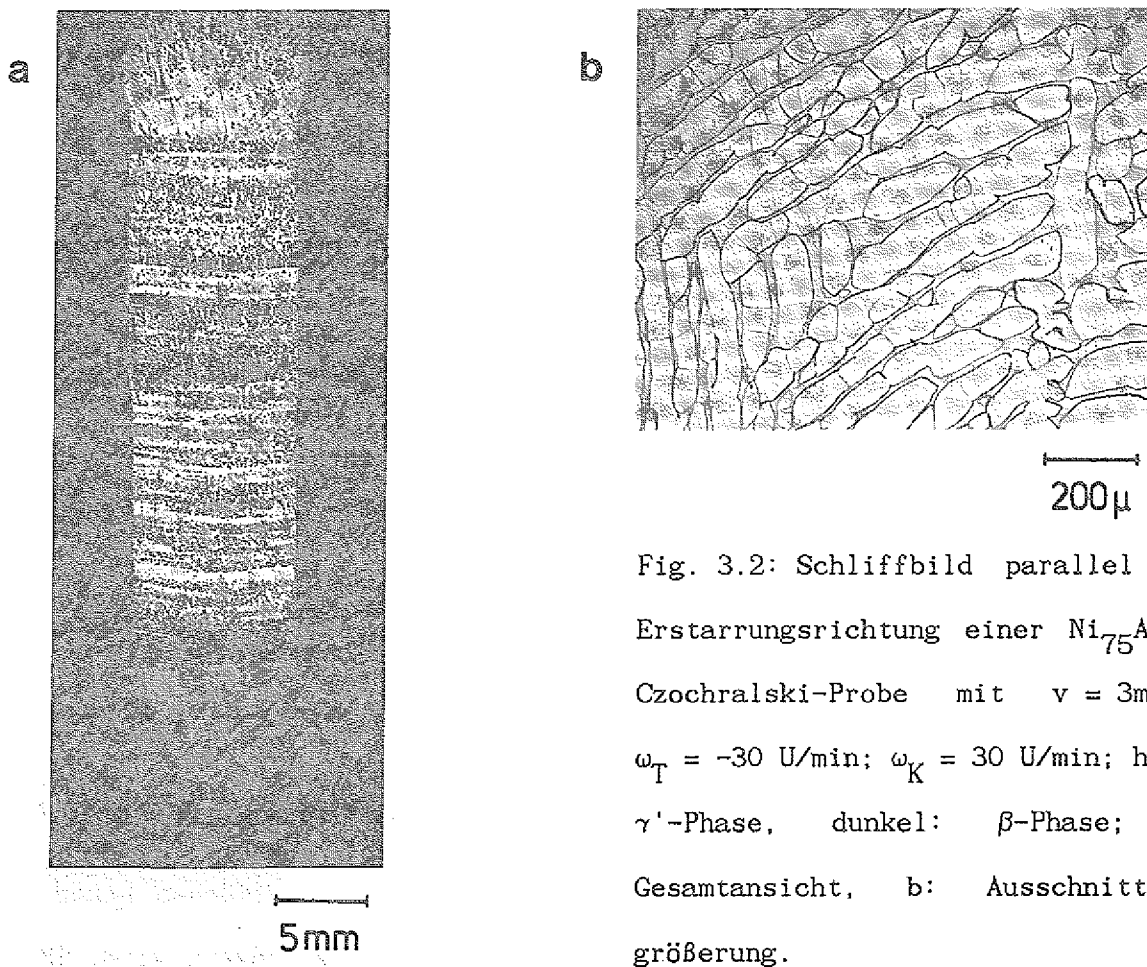


Fig. 3.2: Schliffbild parallel zur Erstarrungsrichtung einer $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ -Czochralski-Probe mit $v = 3\text{mm/h}$; $\omega_T = -30\text{ U/min}$; $\omega_K = 30\text{ U/min}$; hell: γ' -Phase, dunkel: β -Phase; a: Gesamtansicht, b: Ausschnittvergrößerung.

greift auf 90 °C erhitzt sowohl die β - als auch die γ -Phase an. Nach einiger Erfahrung ist es leicht möglich, β/γ' - von γ/γ' -Morphologien im Schliffbild zu unterscheiden. Zusätzlich wurden zur Phasenidentifizierung röntgenographische Pulverdiffraktogramme aufgenommen.

Fig. 3.2 zeigt einen Längsschliff durch eine aus einer stöchiometrischen Schmelze ($\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$) nach dem Czochralski-Verfahren mit 3 mm/h gezogenen Probe. Der gesamte Erstarrungsbereich zeigt eine eutektische Struktur der beiden Phasen β und γ' . Das Auftreten der zur γ' -Phase inkohärenten β -Phase verhindert ein einkristallines Wachstum. Korngrenzen verlaufen häufig zwischen den β -Lamellen (Fig. 3.3b). Das β/γ' -Eutektikum konnte im Konzentrationsbereich 75 at % Ni $\leq c < 76$ at % Ni immer wieder bestätigt werden. Querschliffe eines $\text{Ni}_{75.5}\text{Al}_{24.5}$ -Czochralski-Kristalls sind in Fig. 3.3 dargestellt. Bei den hier eingestellten kleinen Erstarrungsgeschwindigkeiten

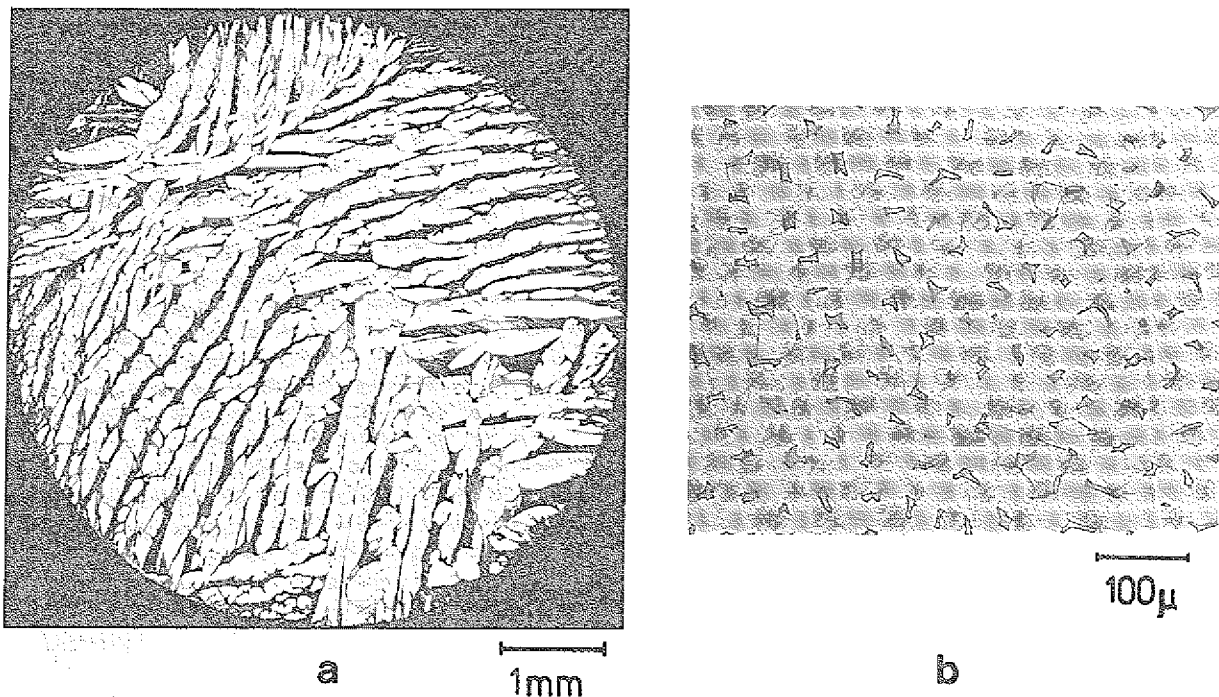


Fig. 3.3: Schliffbilder senkrecht zur Erstarrungsrichtung eines $\text{Ni}_{75.5}\text{Al}_{24.5}$ Czochralski-Polykristalls; hell: γ' -Phase, dunkel: β -Phase; $\omega_T = -1$ U/min, $\omega_K = 30$ U/min; a: $v = 3$ mm/h; b: $v = 15$ mm/h.

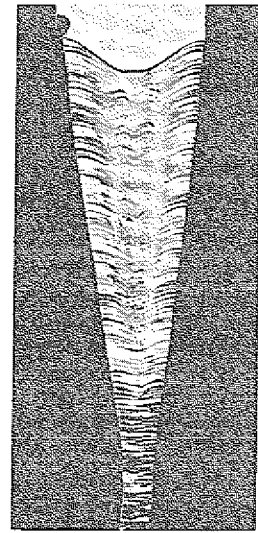
(Fig. 3.3a) können sich entsprechend dem $\lambda_\theta^2 v$ -Gesetz für Eutektika große β/γ' -Lamellen entwickeln, die nur durch langes Tempern in phasenreines γ' übergehen. Höhere Wachstumsgeschwindigkeiten führen zu kleinen Lamellen (Fig. 3.3b), die schneller durch Festkörperdiffusion verschwinden können. Die Konzentration der β -Phase beträgt nach dem Phasendiagramm ca. 70 at.% Ni, die der γ' -Phase ca. 77 at.% Ni.

Die Problematik der Detektion des β/γ' -Eutektikums liegt also darin begründet, daß es bezgl. der Temperatur oberhalb des Homogenitätsbereiches der γ' -Phase liegt. Nur sehr kleine (große Lamellen) oder sehr hohe Abkühlgeschwindigkeiten (kaum Festkörperdiffusion) lassen einen Nachweis zu. Letzteres wird anhand von Klatschkühl - Proben in Kap. 3.3.1 diskutiert. Die folgende Abschätzung zeigt, daß die Festkörperdiffusionslänge $\langle X_D \rangle = \sqrt{2D_s t}$ (D_s -Diffusionskoeffizient im Festkörper nahe dem Schmelzpunkt, t -Zeit) bei der Kristallzucht des β/γ' -Eutektikums ähnliche Werte annehmen kann, wie der Lamellenabstand λ_θ : Für Ni ist $D_s = 4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ [61]. Bei einer Züchtungsgeschwindigkeit von 15 mm/h läßt sich für $t \approx 2 \text{ h}$ ansetzen, so daß $\langle X_D \rangle \approx 75 \mu$. Es ist daher anzunehmen, daß die β/γ' -Morphologie in Fig. 3.3b, die einen mittleren Lamellenabstand von $\lambda_\theta \approx 45 \mu$ zeigt, schon durch Festkörperdiffusion beeinflusst ist. Dies mag ein Grund dafür sein, daß das $\lambda_\theta^2 v$ -Gesetz beim β/γ' -Eutektikum nicht ganz bestätigt werden konnte. Der $\lambda_\theta^2 v$ -Wert schwankte zwischen $8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{sec}$ und $2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{sec}$.

Erhöht man die Schmelzenzusammensetzung auf 76 at % Ni, so ändert sich die Phasenmorphologie vollkommen. Wie in Fig. 3.4 dargestellt, entwickelt sich nach dem Impfen zunächst ein zweiphasiges γ/γ' -Wachstum. Im weiteren Erstarrungsverlauf wird jedoch nur noch die reine γ' -Phase gebildet. Bei der Bridgman-Züchtung erstreckt sich die γ/γ' -Anfangstransiente bei der $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$ -Konzentration nur über wenige Millimeter. Die Erstarrungsfolge $\gamma/\gamma' \rightarrow \gamma'$ ist mit einem γ/γ' -Eutektikum nicht in Einklang zu bringen. Ein System,

a

2mm



b

1 mm

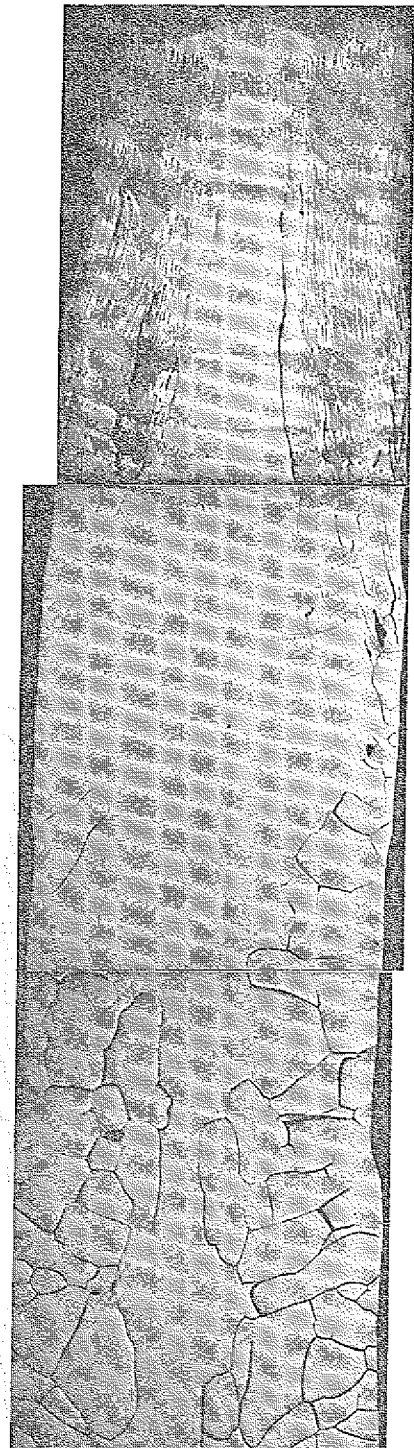


Fig. 3.4: Schliffbild parallel zur Erstarrungsrichtung eines $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$ -Czochralski-Kristalls; $v = 3\text{mm/h}$, $\omega_T = -1\text{ U/min}$, $\omega_K = 30\text{ U/min}$, dunkel: γ/γ' , hell: γ' .

Nach dem Impfen mit einem $\langle 100 \rangle$ Ni-Kristall entwickelt sich ein-kristallines γ/γ' -Wachstum, das sich über den Dünnhals (a) bis zu dem eigentlichen Kristall (b) erstreckt. Beim Übergang zur reinen γ' -Phase setzt polykristallines Wachstum ein. Dabei markieren die bandartig auftretenden γ/γ' -Bereiche die konvex gekrümmte Phasengrenze.

das den eutektischen Punkt erreicht hat, erstarrt über dem gesamten Probenbereich zweiphasig.

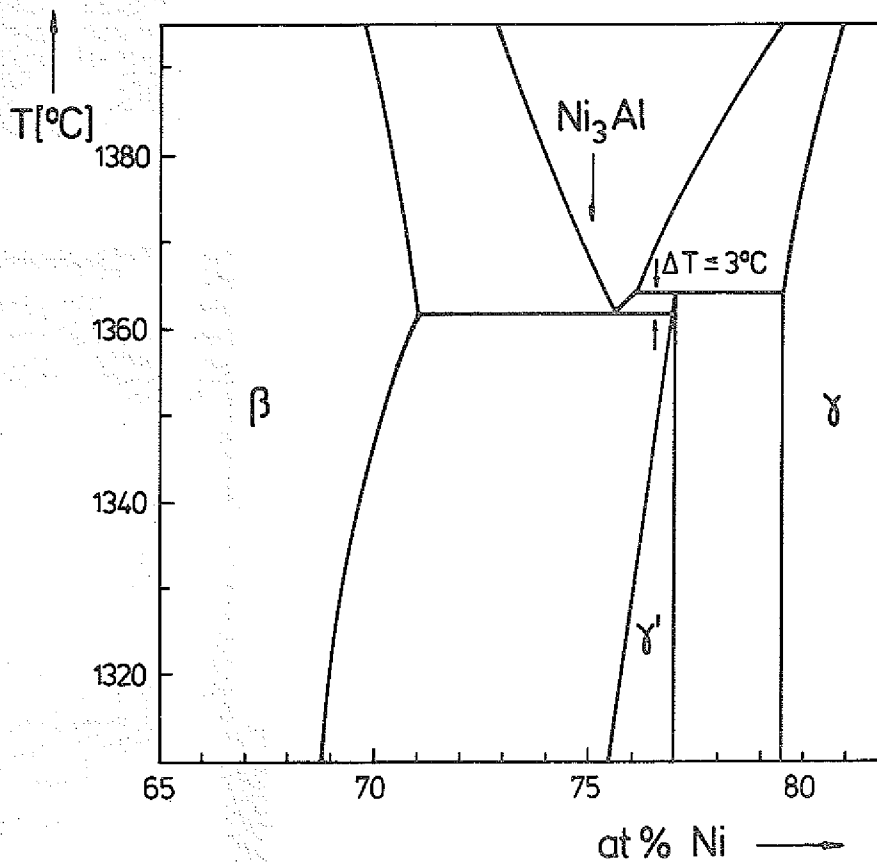
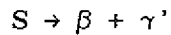


Fig. 3.5: Vorgeschlagenes Ni-Al-Phasendiagramm im Bereich der Ni_3Al -Phase.

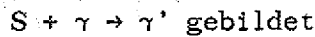
Die während der Kristallzucht aufgetretenen Phasenmorphologien und die ergänzenden Untersuchungen in Kap. 3.3 veranlaßten die Erstellung eines neuen Ni-Al-Phasendiagramms, Fig. 3.5, das gegenüber dem herkömmlichen, Fig. 3.1a, folgende Änderungen beinhaltet:

- die charakteristischen Temperaturen liegen ca. 20 $^{\circ}\text{C}$ niedriger

- bei 75.5 at % Ni tritt die eutektische Reaktion auf:



- die γ' -Phase wird über die peritektische Reaktion



- der peritektische Punkt liegt bei 76 at % Ni
- der Homogenitätsbereich der γ' -Phase verlagert sich bei hohen Temperaturen auf die Ni-reiche Seite.

Wie schon angedeutet zeigt das Ni-Al-System jedoch eine Abweichung vom idealen peritektischen Verhalten: Bevor der peritektische Punkt (T_p , c_p) während der Erstarrung erreicht wird, sollte im Idealfall nur γ -Phase und beim Unterschreiten von T_p nur γ' -Phase ausgeschieden werden. Dieses Segregationsverhalten konnte nicht beobachtet werden. Stattdessen zeigen Einwaagen mit 77 at % Ni $> c > c_p$ zunächst zweiphasiges γ/γ' -Wachstum, das beim Überschreiten des peritektischen Punktes in reines γ' übergeht. Kristalle mit $c > 77$ at % erstarren vollständig zweiphasig γ/γ' . Hier erhebt sich die Frage nach der peritektischen Erstarrung zweier Phasen an einer ebenen Phasengrenze. Dazu wird in Kap. 5.2 ein Modell vorgeschlagen.

Die γ/γ' -Morphologie reagiert sehr empfindlich auf Fluktuationen des Strömungsfeldes, die bei der Czochralski-Züchtung sehr ausgeprägt sein können, obwohl die für die Konvektion verantwortlichen Kräfte zeitlich konstant bleiben. Die Fluktuationen bewirken Temperaturschwankungen, die zu Schwankungen der Wachstumsgeschwindigkeit /44/ und der Konzentrationsverteilung an der Phasengrenze führen. Die Strömungsmuster lassen sich anhand von Schliffbildern im Kristall sichtbar machen. Ein Beispiel zeigt Fig. 3.6a. Der hell/dunkel-Kontrast wird durch verschieden große γ' Bereiche geliefert. Die dunklen Gebiete in der Ausschnittvergrößerung Fig. 3.6b bestehen aus zweiphasigem γ/γ' . Sie sind in Fig. 3.6c in einem Transmissionselektronenmikro-

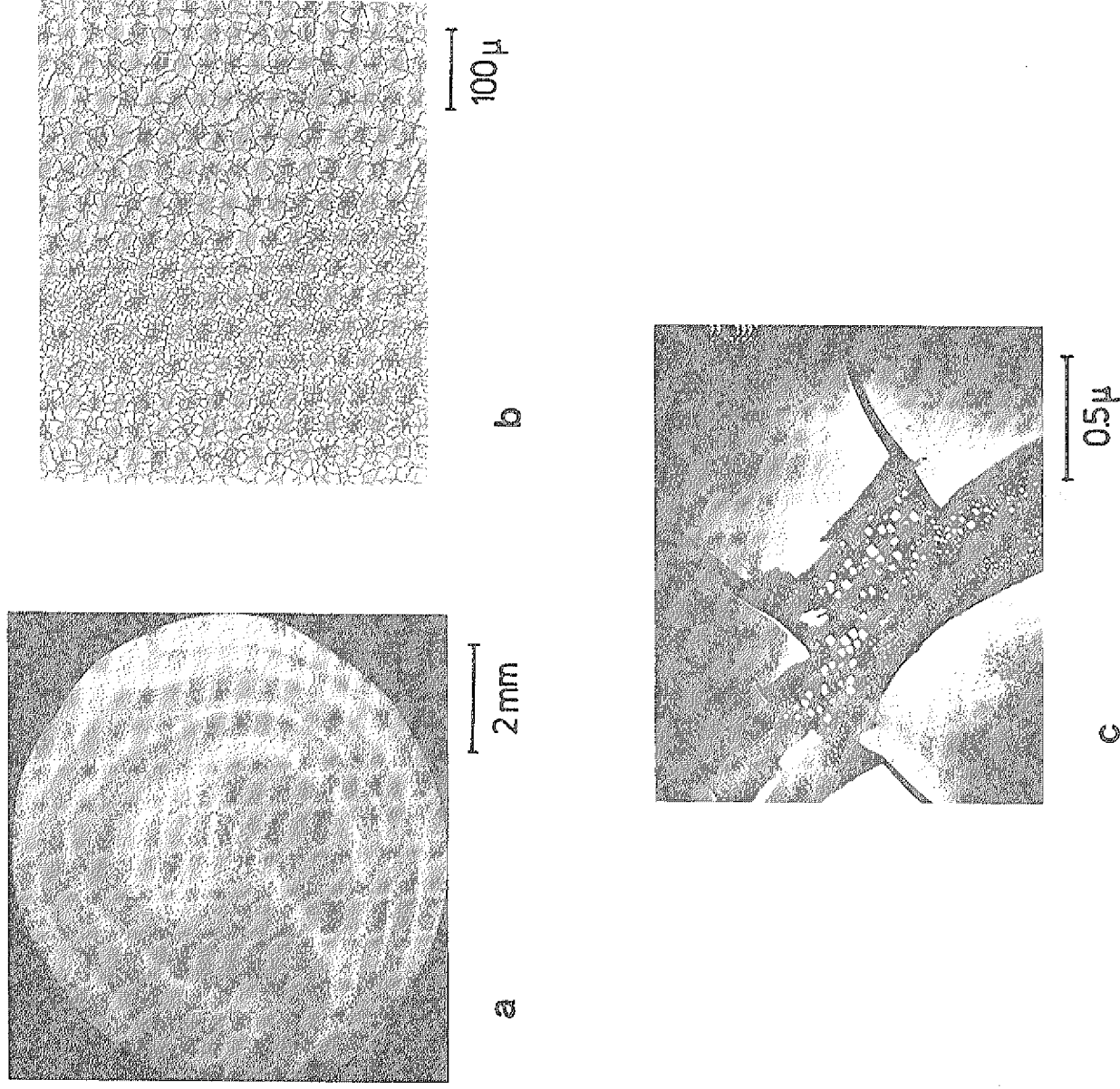


Fig. 3.6: Schliffbild senkrecht zur Erstarrungsrichtung $\langle 110 \rangle$ eines zweiphasigen $\text{Ni}_{77.8}\text{Al}_{22.2}$ Czochralski-Kristalls; $v = 3\text{ mm/h}$, $\omega_T = -30\text{ U/min}$, $\omega_K = 30\text{ U/min}$;
a: Gesamtansicht, b: Ausschnittvergrößerung, c: TEM-Dunkelfeldaufnahme mit einem Überstrukturreflex der γ' -Phase.

skopbild aufgelöst dargestellt. Der Gefügetyp des feinverteilten γ' in γ ist oft beschrieben /62,63/ und dient, wie bereits in der Einleitung diskutiert, in Ni-Basis-Legierungen der Ausscheidungshärtung. Die quadratische Form der γ' -Teilchen wird durch die Anisotropie der Grenzflächenenergie verursacht. Sie ist auf den (100)-Ebenen am geringsten /64/.

Die Erfahrungen mit der Czochralski-Züchtung zeigen, daß schnelle, gegenläufige Kristall- und Tiegelrotationen ($\omega_K = 30$ U/min, $\omega_T = -30$ U/min) zu Zellenbildung in der Schmelze und asymmetrischen Strömungsmustern führen. Bei kleinen, gegenläufigen Tiegelrotationen ($\omega_T \approx -1$ U/min) werden nahezu stationäre, axialsymmetrische Strömungen initiiert.

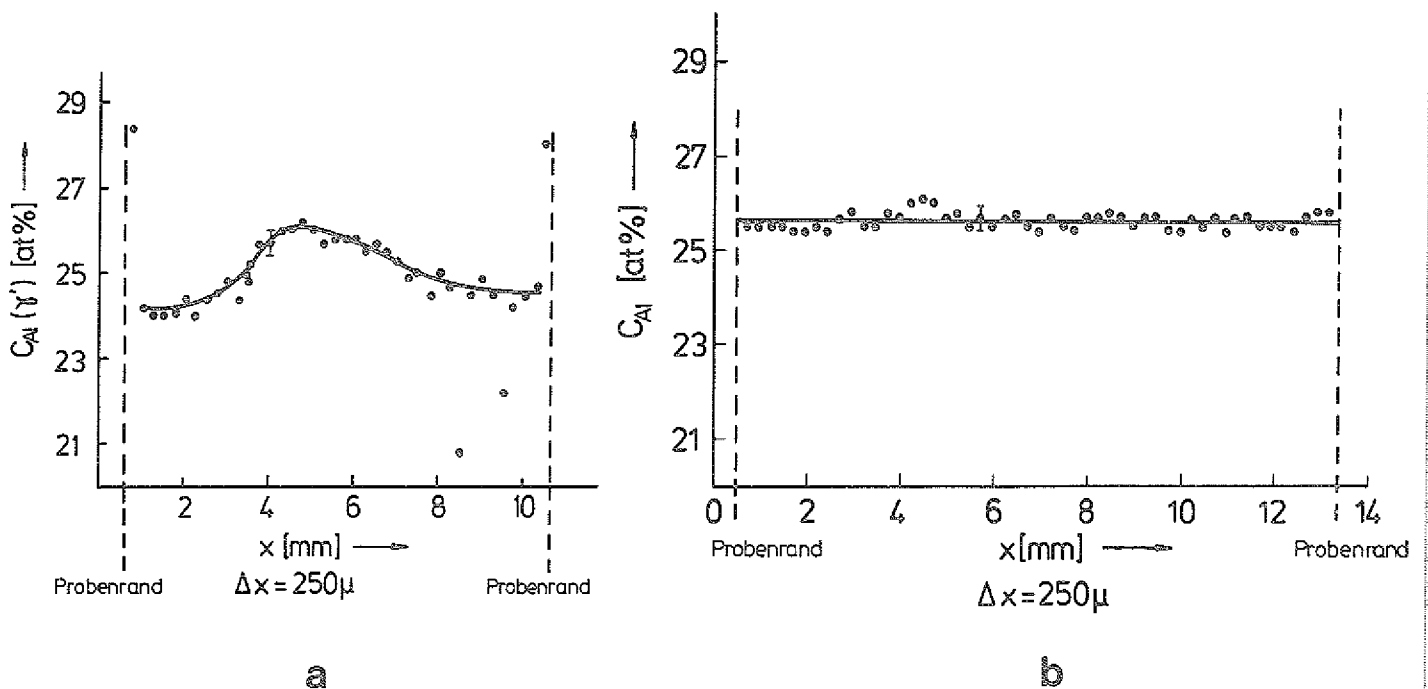


Fig. 3.7: Radiale Konzentrationsverteilung von Al in der γ' -Phase eines Czochralski-Kristalls (a) und eines Bridgman-Kristalls (b).

Im Ni-Al-System wirken sich beide Strömungsarten nachteilig auf eine homogene Konzentrationsverteilung im wachsenden Kristall aus. In Fig. 3.7 ist das an Querschliffen mit der Mikrosonde ermittelte radiale Al-Konzentrationsprofil eines Czochralski-Kristalls dem eines Bridgman-Kristalls gegen-

über gestellt. Beide Tiegeleinwaagen betrug 76 at % Ni. Die absolute Al-Konzentration der Bridgman-Probe liegt etwas höher als die Einwaage, da entsprechend dem Phasendiagramm eine Anreicherung an Al stattfindet und die Probe aus dem zuletzt erstarrten Bereich entnommen wurde. Die konvektionslose Bridgman-Anordnung führt zu einem homogenen Verteilungsprofil, während die Konzentrationsamplitude im Czochralski-Kristall 2 at % erreicht. Zur Unterdrückung der für die inhomogene Konzentrationsverteilung verantwortlichen Konvektion in Czochralski-Schmelzen ist der Einsatz eines axialen Magnetfeldes geplant.

Es sei darauf hingewiesen, daß alle Querschliffe keine Momentaufnahme der Phasengrenze darstellen, da diese bei beiden Züchtungsverfahren konvex gekrümmt ist.

3.3 Ergänzende Untersuchungen zum Ni-Al-Phasendiagramm

3.3.1. Schnelle Erstarrung

Wie bereits erwähnt, bestehen Schwierigkeiten bei der Festlegung des peritektischen ($S + \gamma \rightarrow \gamma'$) bzw. eutektischen Punktes ($S \rightarrow \beta + \gamma'$), da sie hinsichtlich Temperatur und Konzentration nur wenig voneinander abweichen. Eng damit verbunden ist die Klärung des Homogenitätsbereichs der γ' -Phase nahe dem Schmelzpunkt. Diese Probleme wurden u.a. im Rahmen zweier Diplom-Arbeiten /65, 66/ versucht zu lösen.

In einer Klatschkühl - Apparatur wurden Proben um den Konzentrationsbereich der γ' -Phase ($\Delta c = 1 \text{ at.}\%$) aus der Schmelze unter einer Reinstargon-Atmosphäre abgeschreckt, wodurch ein Nichtgleichgewichtszustand direkt unterhalb der Soliduslinie eingefroren wurde. Die Abkühlungsgeschwindigkeit hängt dabei stark von der Probendicke ab. Sie beträgt z. B. bei einer Probendicke von $60 \mu\text{m}$ ca. 10^6 K/s . Die Proben wurden anschließend transmissionselektronen-mikroskopisch (TEM) untersucht, wobei

unterschiedliche Phasen durch energiedispersive Röntgenanalyse (XEDS) identifiziert werden konnten. Die Phasenanteile in den Abschreckproben lassen sich allerdings durch TEM nur ungenau bestimmen. Darüberhinaus können sowohl geringe lokale Konzentrationsschwankungen als auch kurzreichende Seigerungen während der Erstarrung nicht ausgeschlossen werden. TEM-Bilder liefern hier nur qualitative Hinweise.

Die Ergebnisse der schnellen Erstarrung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Alle Proben im relevanten Konzentrationsbereich waren 2-phasig.
 - Kleiner Homogenitätsbereich der γ' -Phase.
- Die martensitische β -Phase trat mit abnehmendem Volumenanteil zwischen 65 at.% und 77 at.% Ni auf.
 - Homogenitätsbereich der γ' -Phase liegt auf der Ni-reichen Seite.
- Durchmesser der Antiphasendomänen innerhalb der γ' -Phase ist kleiner als der Korndurchmesser.
 - Ordnungs-Unordnungs-Übergangstemperatur liegt unter der Schmelztemperatur.

Auf den letzten Punkt wird in Kap. 6 noch ausführlich eingegangen. Die aus den Proben resultierenden Ergebnisse sind in dem Phasendiagramm, Fig. 3.5, bereits implementiert.

3.3.2. Präzisions-Dichtemessungen

Der Unterschied zwischen dem in dieser Arbeit vorgestellten Phasendiagramm und dem von Alexander und Vaughan besteht u.a. im Vorzeichen der Liquidus- bzw. Soliduslinie der γ' -Phase (Fig. 3.5 und Fig. 3.1a)). Obwohl der Segre-

gationskoeffizient in dem betrachteten Konzentrationsbereich nahe 1 ist, sollte sich eine geringe Ni bzw. Al-Anreicherung im Verlauf der Erstarrung durch Präzisionsdichte- und Gitterparametermessung ermitteln lassen.

Mit der vorhandenen Dichtemesseinrichtung /67,68/ kann die Dichte ρ von Flüssigkeiten und Festkörpern ($\geq 1 \text{ cm}^3$) mit einer absoluten Unsicherheit $\frac{\Delta\rho}{\rho} \leq 4 \cdot 10^{-5}$ gemessen werden.

Unter der Voraussetzung, daß im Ni-reichen Ni_3Al

- überschüssiges Ni nur Al Plätze /9/
- Al nur Al-Plätze
- Bor nur Zwischengitterplätze

belegt, ergibt sich die makroskopische Dichte zu

$$\rho = \frac{(\text{Ni}_{\text{Ni}} + \text{Ni}_{\text{Al}}) M_{\text{Ni}} + \text{Al}_{\text{Al}} M_{\text{Al}} + \text{B}_{\text{I}} M_{\text{B}}}{N_{\text{L}}} \quad (3.1)$$

mit Ni_{Ni} - Konzentration der Ni-Atome auf Ni-Untergitterplätzen

Ni_{Al} - Konzentration der Ni-Atome auf Al-Untergitterplätzen

B_{I} - Konzentration der B-Atome auf Zwischengitterplätzen

M_i - Atomgewicht der Atomsorte i

N_{L} - Loschmidt'sche Zahl $= (6.0221367 \pm 6 \cdot 10^{-7}) \text{ mol}^{-1}$

Konzentration bedeutet hier die Zahl der Atome pro Volumeneinheit. Für die Al-Atome gelten analoge Beziehungen.

Der entsprechende Ausdruck für die aus der Gitterparametermessung zu bestimmende Röntgendichte ρ_{x} lautet:

$$\rho_{\text{x}} = \frac{\text{Ni}_{\text{Ni}} M_{\text{Ni}} + (\text{Al}_{\text{Al}} + \text{Ni}_{\text{Al}}) M_{\text{Al}}}{N_{\text{L}}} = \frac{3 M_{\text{Ni}} + M_{\text{Al}}}{a_0^3 N_{\text{L}}} \quad (3.2)$$

mit a_0 - Gitterparameter

Leerstelleneffekte können hierbei vernachlässigt werden: Die in Ni_3Al experimentell festgestellte Leerstellenkonzentration beträgt nach /8/ höchstens $3 \cdot 10^{-6}$. Nach theoretischen Berechnungen /69/ ergibt sich bei 1273°C eine Gleichgewichts-Leerstellenkonzentration auf dem Ni- und Al-Untergitter von nur ca. $5 \cdot 10^{-8}$ bzw. 10^{-10} , wobei eine schwache Abhängigkeit von der Stöchiometrie registriert wurde. Um also Leerstelleneffekte in Ni_3Al nachweisen zu können, müßte die Auflösung der Dichtemeßvorrichtung um mehrere Größenordnungen gesteigert werden.

Der gesuchte Ni-Molenbruch X_{Ni} kann nun aus der Dichte- und Gitterparametermessung wie folgt ermittelt werden:

$$X_{\text{Ni}} = \frac{4 M_{\text{Al}} - a_0^3 \rho N_L (1 + c_B)}{(M_{\text{Al}} - M_{\text{Ni}}) (4 + a_0^3 \rho c_B N_L / M_B)} \quad (3.3)$$

mit c_B - Massenbruch von Bor.

Entsprechend ergibt sich ohne eine Bor-Dotierung ($c_B = 0$)

$$X_{\text{Ni}} = \frac{4 M_{\text{Al}} - a_0^3 \rho N_L}{4(M_{\text{Al}} - M_{\text{Ni}})} \quad (3.4)$$

Die Dichtemessungen wurden an zwei nach der Bridgman-Methode hergestellten phasenreinen Proben durchgeführt:

Probe 1: $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$ - polykristallin

Probe 2: $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1000 \text{ wtpm B}$ - einkristallin

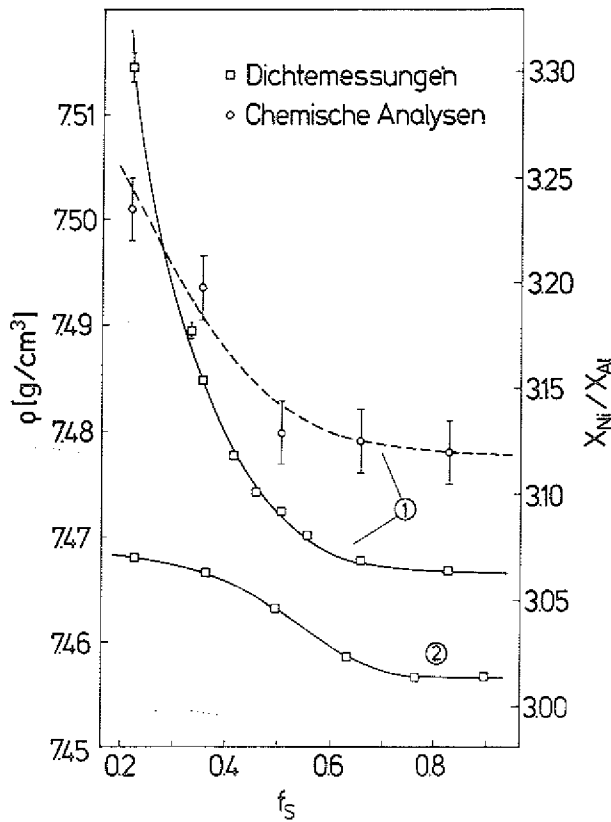


Fig. 3.8:

Dichteverlauf zweier Bridgman-

Kristalle; 1: $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$.

2: $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}^{+1000 \text{ wtppm B.}}$

Die Züchtungsgeschwindigkeit betrug bei beiden 11 mm/h. Das Material wurde funkenerosiv in mehrere Teile zerlegt und anschließend poliert. In Fig. 3.8 sind die Dichtewerte in Abhängigkeit vom erstarrten Bruchteil f_s aufgetragen. Die Bor-dotierte Probe zeigt eine deutlich geringere Dichte, was auf eine Gitteraufweitung durch B hindeutet. Eine Schwierigkeit bestand in der genauen Gitterparameterbestimmung der polykristallinen Probe. Als Ausgangswert wurde für $X_{\text{Ni}} = 0.76$ der Gitterparameter $a_0 = 3.5640 \text{ \AA}$ gemessen und zur Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit von a_0 die in /9/ angegebene Steigung benutzt:

$$a_0(X_{\text{Ni}}) = (3.7979 - 0.312 X_{\text{Ni}}) \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad (3.5)$$

Mit Hilfe des in /68/ aufgezeigten Iterationsverfahren lassen sich nun die Meßwerte $\rho(X_{Ni})$ und $a_o(X_{Ni})$ dem Molenbruch X_{Ni} zuordnen. X_{Ni} ist in Fig. 3.9 für Probe 1 über dem erstarrten Bruchteil aufgetragen. Die großen Fehlerbalken resultieren aus der Unsicherheit im Gitterparameter. Ebenso eingetragen

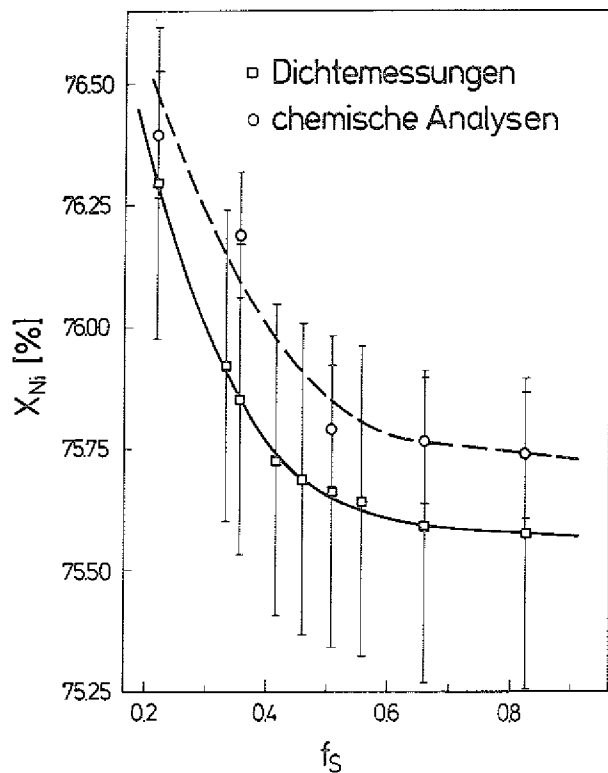


Fig. 3.9:

Ni-Molenbruch aus den Dichtemessungen im Vergleich zur chemischen Analyse für Probe 1 ($Ni_{76}Al_{24}$) in Abhängigkeit vom erstarrten Bruchteil f_s .

sind die Ergebnisse der chemischen Analyse (Atom-Emissions-Spektroskopie). Beide Kurven zeigen eine Abnahme der Ni-Konzentration, was auf eine positive Liquidussteigung im Bereich der γ' -Phase hinweist und das hier vorgeschlagene Phasendiagramm unterstützt.

Der Bor-dotierte Kristall, Probe 2, erlaubte eine genaue Gitterparameterbestimmung nach der Bondmethode ($\frac{\Delta a_o}{a_o} = 3 \cdot 10^{-5}$). Der Verlauf von a_o und ρ in Probe (2) zeigt Fig. 3.10. Mit Hilfe von Gleichung (3.3) und dem aus

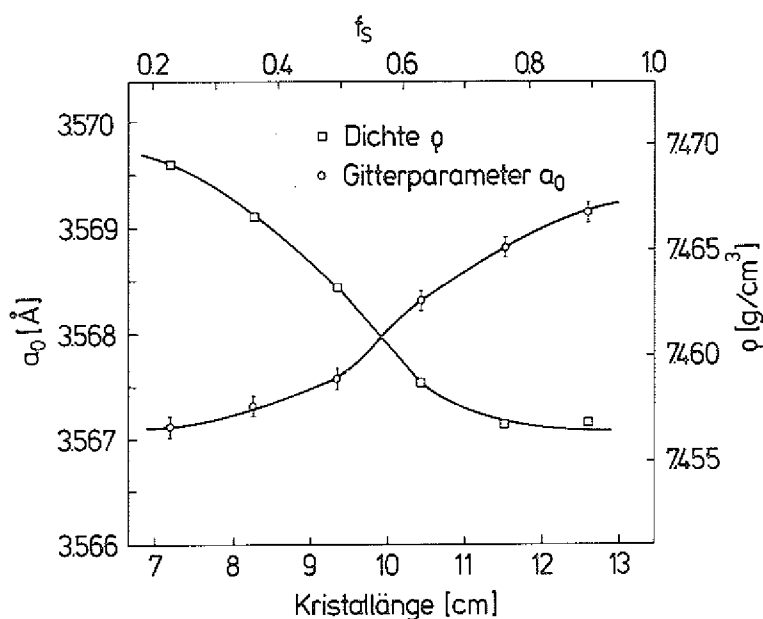


Fig. 3.10: Verlauf von Gitterparameter und Dichte in Probe 2 ($\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}^{+1000}$ wtpm B)

Fig. 4.4 zu entnehmenden Bor-Gehalt c_B folgt daraus der Ni-Molenbruch, dargestellt in Fig. 3.11. Auch hier zeigt der Kristall eine Abnahme der Ni-Konzentration, die mit der chemischen Methode nicht aufgelöst werden kann. Ein Problem besteht allerdings in der Genauigkeit des Borgehalts: Der Fehler in X_{Ni} bzgl. c_B beträgt $\Delta X_{\text{Ni}}(c_B) = 0.02$ und ist um den Faktor 20 größer als $\Delta X_{\text{Ni}}(a_0)$. Der durch die Bor-Analyse verursachte Fehler ist in der Auftragung in Fig. 3.11 nicht berücksichtigt.

Die verwendeten Atomgewichte sind aus /70/ entnommen und mit ihren mittleren Fehlern in Tab. 3.1 aufgelistet.

Tab. 3.1: Atomgewichte der hier relevanten Elemente

Element	Atomgewicht [g/mol]
Ni	58.69 $\pm$ 0.01
Al	26.981514 $\pm$ 0.000004
B	10.811 $\pm$ 0.005

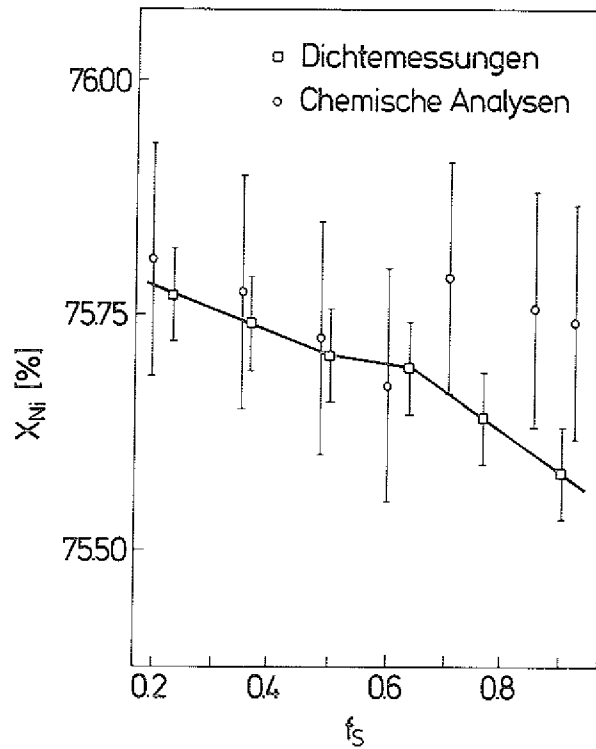


Fig. 3.11: Ni-Molenbruch aus Dichte- und Gitterparametermessung im Vergleich zur chemischen Analyse für Probe 2 ($Ni_{76}Al_{24}+1000$ wtppm B) in Abhängigkeit vom erstarrten Bruchteil.

Wie aus Fig. 3.8 ersichtlich, führt die Bor-Dotierung zu einer Dichteerniedrigung bzw. Gitteraufweitung in Ni_3Al , ähnlich dem ebenfalls interstitiellen Wasserstoff in Metallen /67/. Die Dichte ρ_B von Ni_3Al mit gelöstem Bor läßt sich wie folgt ausdrücken:

$$\rho_B = \rho_o + \Delta\rho = \frac{m_o + \Delta m}{V_o + \Delta V} = \frac{m_o(1 + c \frac{M_B}{M_{Ni_3Al}})}{V_o(1 + c \frac{\Delta V}{\Omega})} \quad (3.6)$$

mit ρ_o - Dichte von Ni_3Al ohne Bor

c - Zahl der Bor-Atome/Zahl der Ni_3Al -Atome

$\Delta V'$ - Volumenzunahme der Probe durch Bor-Dotierung = $V_0 c \Delta V/\Omega$

Δm - Massenzunahme der Probe durch Bor-Dotierung

ΔV - Volumenzunahme der Probe durch Einlagerung eines Bor-Atoms

Ω - mittleres Gitterplatzvolumen in Ni_3Al

$\Delta V/\Omega$ - Raumbedarf eines Bor-Atoms/Gitterplatzvolumen = Gitteraufweitung

Aus Gleichung (3.6) kann man die Gitteraufweitung $\Delta V/\Omega$ direkt entnehmen:

$$\frac{\Delta V}{\Omega} = \frac{\rho_0 (1 + c \frac{M_B}{M_{Ni_3Al}}) - \rho_B}{\rho_B c} \quad (3.7)$$

Setzt man für ρ_0 und ρ_B Werte aus den Ausläufern der Kurve in Fig. 3.8 (gleiche Ni-Molenbrüche) und für $c \approx 1500$ wtppm (aus Fig. 4.4) folgt für die Gitteraufweitung in Ni_3Al durch die Bor-Dotierung:

$$\frac{\Delta V}{\Omega} \approx 0.4$$

(Zum Vergleich: Für Wasserstoff in Vanadium ergibt sich $\frac{\Delta V}{\Omega} = 0.196$.) Unklar bleibt, warum die Dichte des Bor-dotierten Kristalls (Probe 2) nicht mit steigendem Bor-Gehalt abnimmt. Ein Grund könnte in der Abweichung von der Linearität der Volumenzunahme bzgl. der Borkonzentration liegen, so daß hier evt. Sättigungseffekte eine Rolle spielen.

3.3.3. Differential-Thermo-Analyse

Phasenumwandlungen 1. Ordnung lassen sich wegen der auftretenden latenten Wärme mit Hilfe der Differential-Thermo-Analyse (DTA) quantitativ untersuchen. Dabei befinden sich Probe und Inertsubstanz in einem gut regel-

baren Ofen. Durch Vergleich der Wärmeflüsse (ΔT -Signal) können Phasenübergänge während des Heizens bzw. Abkühlens analysiert werden. Die Temperaturführung an der Probe $T(t)$ wird ebenfalls aufgezeichnet, wodurch mit geeichten Thermoelementen eine absolute Zuordnung des ΔT -Signals gegeben ist. Die Topologie des Phasendiagramms ergibt sich durch Messungen mit verschiedenen Konzentrationen.

Wegen Unterkühlungseffekten liefern Abkühlkurven nur bedingt Informationen über die Lage des Phasenübergangs. Es werden daher meist Aufheizkurven ausgewertet.

Insbesondere im Bereich der γ' -Phase stellt das Ni-Al-Phasendiagramm hohe Anforderungen an die Homogenität der Proben. Einzelheiten über die hier diskutierten DTA-Messungen finden sich in /65/ und /71/.

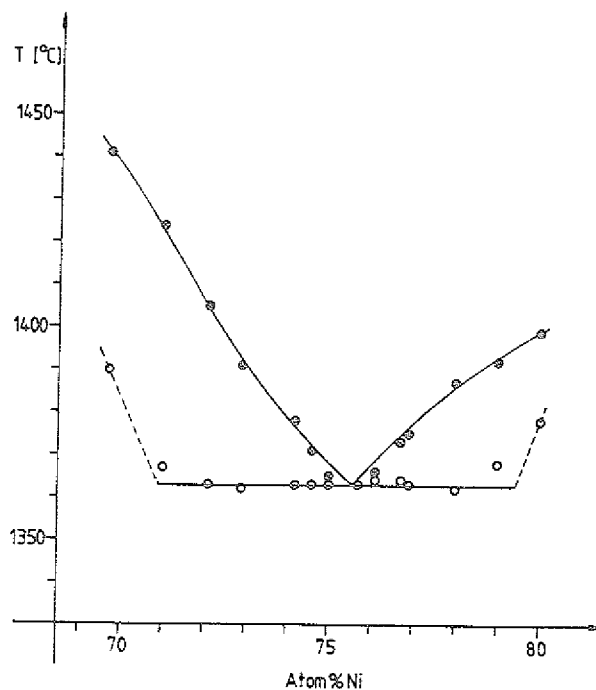


Fig. 3.12: Ergebnisse der DTA-Untersuchungen aus /65/.

Fig. 3.12 zeigt die ermittelten Solidus- und Liquiduskurven. Der eutektische Punkt befindet sich bei ca. 75.6 at.% Ni und 1363 °C und liegt in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Schramm. Eine zusätzliche pe-

ritektische Reaktion konnte nicht aufgelöst werden. In Zusammenarbeit mit dem Institut für Reaktorwerkstoffe der KFA sind daher Präzisions-DTA-Messungen in einer strömenden Helium-Atmosphäre (Reinheit 99.9999 Vol.%) durchgeführt worden. Das Helium wurde zusätzlich durch einen auf 230 °C erwärmten Calcium-Sauerstoffgetter geleitet, bevor es in den Analysator eintrat. Dadurch konnte die Oxidhautbildung auf den Ni-Al-Proben weitgehend vermieden werden, die einen intensiven Wärmekontakt mit dem Tiegelboden sonst verhindert. Fig. 3.13 enthält die Ergebnisse dieser DTA-Messungen. Sie bestätigen

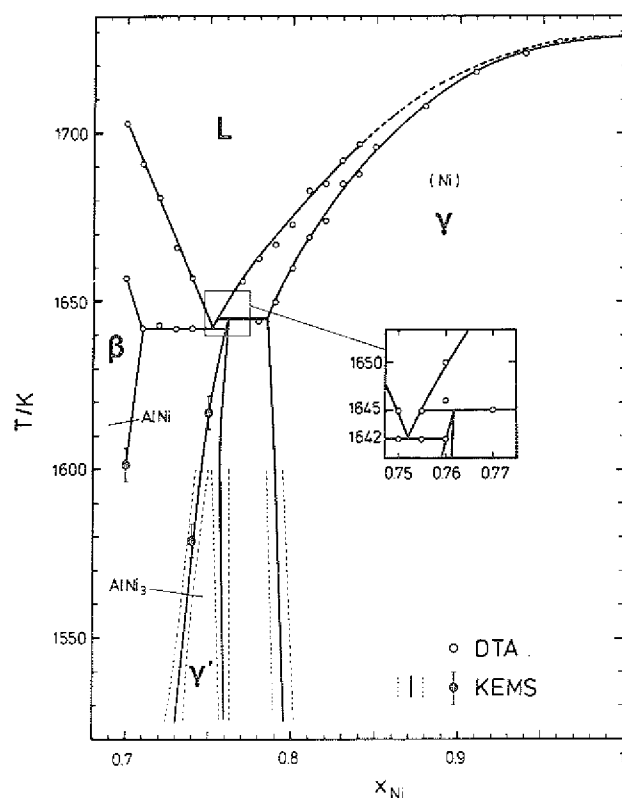


Fig. 3.13: Ni-Al-Phasendiagramm nach DTA-Untersuchungen aus /71/.

das β/γ' -Eutektikum bei 1369 °C und 75.2 at.% Ni sowie den peritektischen Punkt bei 75.5 at.% Ni und 1372 °C. Der Homogenitätsbereich der γ' -Phase verlagert sich daher bei hohen Temperaturen auf die Ni-reiche Seite. Letzteres wird auch durch Dampfdruckuntersuchungen mit Hilfe von Knudsen-Effusion-

Massen-Spektrometrie (KEMS) belegt.

Die Schwierigkeit bei der Kristallzucht von reinem Ni_3Al sind also auch in dem kleinen Liquidusbereich (0.3 at.% bzw. 3 K) begründet, der nur Ni-reiches γ' erstarren läßt. Das in dieser Arbeit vorgeschlagene Phasendiagramm erfährt durch die diskutierten Präzisions-DTA-Messungen eine zusätzliche Bestätigung.

4. KRISTALLWACHSTUMSPROBLEME DER γ' -PHASE UND DIE AUSWIRKUNGEN DER BOR-DOTIERUNG

Das vorgestellte Phasendiagramm in Fig. 3.5 zeigt, daß es auf schmelzmetallurgischem Weg nicht möglich ist, genau stöchiometrische Ni_3Al -Kristalle zu gewinnen: durch die eutektische Reaktion bei 75.5 at.% Ni ($S \rightarrow \beta + \gamma'$) tritt an der Phasengrenze die zur γ' -Phase inkohärente β -Phase auf, die ein geordnetes Kristallwachstum verhindert. Alle Autoren, die sich bisher mit der Kristallzucht von Ni_3Al beschäftigt haben [72 - 76], arbeiten daher auf der Ni-reichen Seite (≥ 76 at % Ni), ohne die Problematik des Phasendiagramms zu diskutieren. Die Erfahrungen dieser Arbeiten lassen sich mit folgendem Zitat aus [75] zusammenfassen:

"It is known that a single crystal of Ni_3Al with a non-stoichiometric composition always contains a small amount of the γ -phase and stoichiometric Ni_3Al with a single phase does not grow into a single crystal."

Der einzige stöchiometrische Ni_3Al -Kristall, von dem in der Literatur berichtet wird [77], enthält 0.2 % Verunreinigungen (insbesondere Schwefel), die erhebliche Auswirkungen auf das Phasendiagramm haben können.

Die in Kap. 3.2 diskutierten Phasenmorphologien zeigen bei einer Konzentration zwischen 76 at % und 77 at % Ni zunächst einkristallines (geordnetes) γ/γ' -Wachstum, das nach einer Anfangstransiente in polykristallines γ' übergeht. Ein Querschliff dieses Übergangs ist in Fig. 4.1 an einem Czochralski-Kristall dargestellt. man erkennt einen polykristallinen γ' -Kern, der von einem einkristallinen Ring aus γ/γ' umgeben ist. Der Rand der Probe besteht ebenfalls aus polykristallinem γ' .

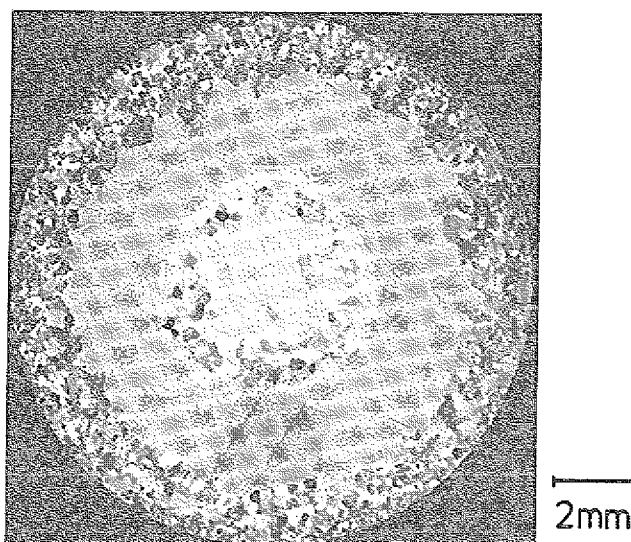


Fig. 4.1: Schliffbild senkrecht zur Erstarrungsrichtung $\langle 100 \rangle$ eines $\text{Ni}_{76.6}\text{Al}_{24.4}$ -Czochralski-Kristalls; $v = 3 \text{ mm/h}$, $\omega_T = -1 \text{ U/min}$, $\omega_K = 30 \text{ U/min}$.

Die Kristallwachstumsprobleme der γ' -Phase lassen sich auch anhand von gammadifraktometrischen Aufnahmen demonstrieren. Fig. 4.2 zeigt einen Längsschliff durch einen mit $v = 10 \text{ mm/h}$ gewachsenen $\text{Ni}_{76.8}\text{Al}_{23.2}$ -Bridgman-Kristall. Im Bereich I hat sich nach Passieren des Selektors ein einkristallines γ/γ' -Wachstum eingestellt (Wachstumsrichtung: $\langle 111 \rangle$). Die ebene Phasengrenze geht von I nach II über eine zellular-dendritische Form. Entsprechend den Ausführungen zur Temperaturfeldanalyse in Kap. 2.5 herrscht an dieser Stelle ($Z_T = 10.7 \text{ cm}$) ein Temperaturgradient von 34.5 K/cm . Daraus erhält man für das Stabilitätskriterium:

$$\left(\frac{\text{grad } T_\ell}{v} \right)_{\text{krit.}} \geq \frac{\Delta T}{D_L} \quad (4.1)$$

ΔT - Schmelzintervall

den Wert: $\left(\frac{\text{grad } T_\ell}{v} \right)_{\text{krit}} = 34,5 \text{ Kh/cm}^2$

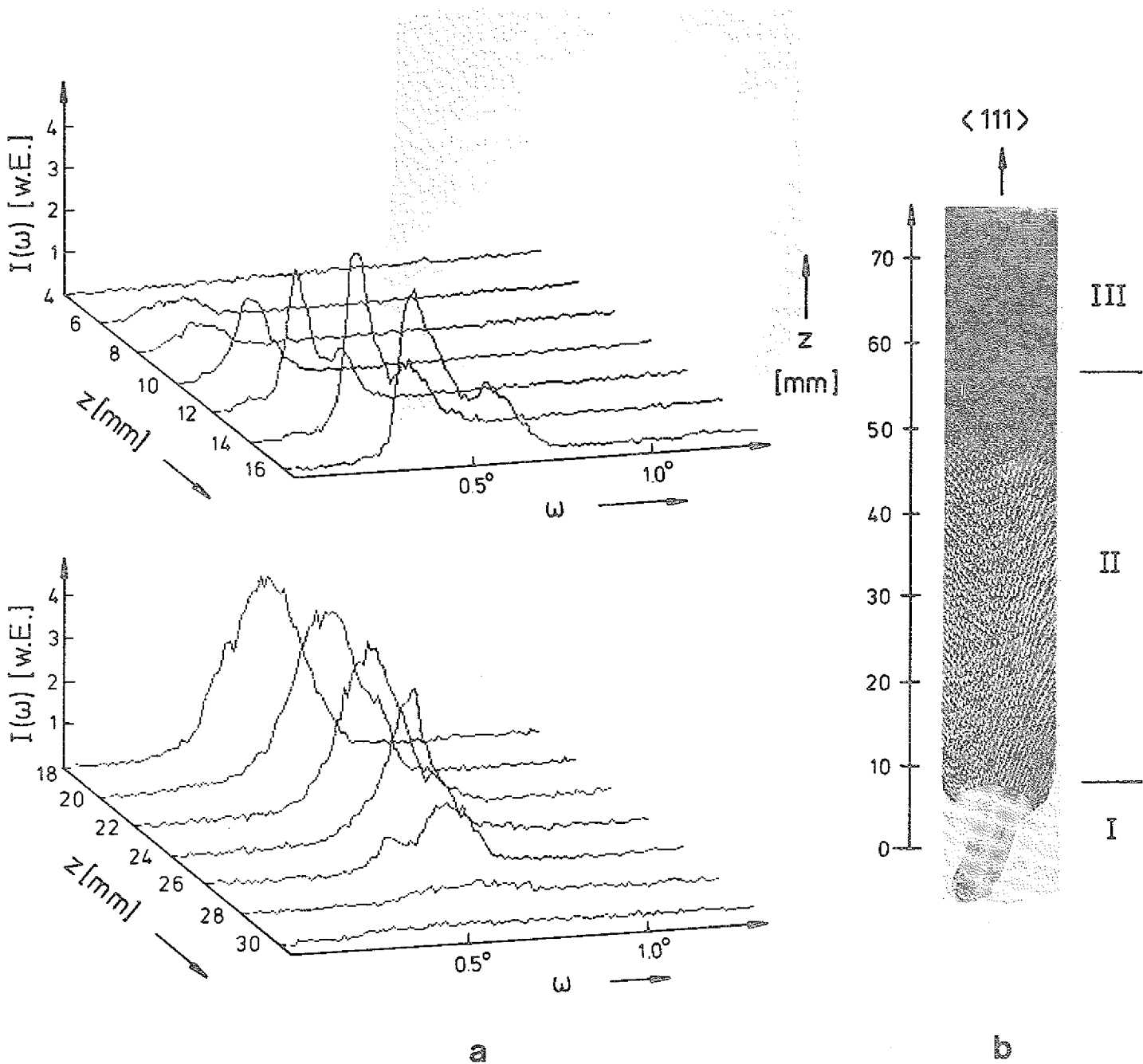


Fig. 4.2: a: Gammadiffraktometer-Rocking-Kurven in Abhängigkeit von der Erstarrungsrichtung z ; (111)-Reflex; 468 keV.

b: Schliffbild parallel zur Erstarrungsrichtung eines $\text{Ni}_{76.8}\text{Al}_{23.2}$ -Bridgman-Kristalls; $v = 10$ mm/h; hell: γ/γ' , dunkel: γ'

Verglichen mit γ/γ' -Superlegierungen, liegt der Wert für reines γ/γ' wegen des kleinen Schmelzintervalls um einen Faktor 8 niedriger /36/. Das Schmelzintervall für $c_0 = 76.8$ at.% Ni ergibt sich aus Gleichung (4.1) mit $D_L = 4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ in guter Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm zu $\Delta T = 5 \text{ K}$.

Der Fig. 4.2 entnimmt man, daß die instabile Phasengrenze keine Auswirkungen auf die Mosaikstruktur des Kristalls zeigt. Erst im Bereich II, in dem der Volumenanteil der γ -Phase beginnt abzunehmen, verschlechtert sich der Kristall signifikant. Der obere Teil des Kristalls (Bereich III, dunkel) besteht aus phasenreinem, polykristallinem γ' . Die Auswertung des Schwerpunktes der Rocking-Kurven zeigt eine leichte Änderung der Wachstumsrichtung um ca. $80^\circ/\text{mm}$.

Die Ursache für die Defektenstehung in der γ' -Phase kann neben dem Auftreten der β -Phase während der Kristallisation auch in der Abkühlphase liegen: Die konvex gekrümmte Phasengrenze und die damit verbundenen radialen Temperaturgradienten führen zu einer ungleichmäßigen Kontraktion des Materials beim Abkühlen. Die resultierende Spannung $\sigma = \epsilon E$ (ϵ -Längenänderung, E -Elastizitätsmodul) läßt sich mit

$$\sigma \approx \alpha \cdot \Delta T \cdot E \quad \alpha\text{-Ausdehnungskoeffizient}$$

ungefähr abschätzen. Mit $E \approx 10^{11} \text{ Pa}$, $\alpha \approx 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ und $\Delta T \approx 10 \text{ K}$ als Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche und Mitte des Kristalls ergibt $\sigma \approx 10^7 \text{ Pa}$; ein Wert, der die Fließspannung von Ni_3Al am Schmelzpunkt erreichen könnte. Zum Vergleich: die 0.2 %-Spannung $\sigma_{0.2}$ von Ni_3Al bei ca. 1200°C ist $\sigma_{0.2} \approx 10^8 \text{ Pa}$. Die γ/γ' -Anordnung würde demnach über eine wesentlich höhere Fließspannung am Schmelzpunkt verfügen, die eine Versetzungsmultiplikation bzw. Subkornbildung nicht zuläßt. Eine Klärung dieser Fragestellung wäre mit der Bestimmung der mechanischen Eigenschaften nahe dem Schmelzpunkt in Abhängigkeit von der Stöchiometrie möglich.

Die Züchtungsversuche zeigen, daß einkristallines γ' nur auf der Ni-

reichen Seite ($76.5 < c < 77.0$ at % Ni) herstellbar ist. Es erstarrt in diesem Konzentrationsbereich zunächst γ/γ' über den gesamten Kristall, wie Fig. 4.3a zeigt. Nach einer anschließenden Glühung bei 1300°C für ca. 50 h er-

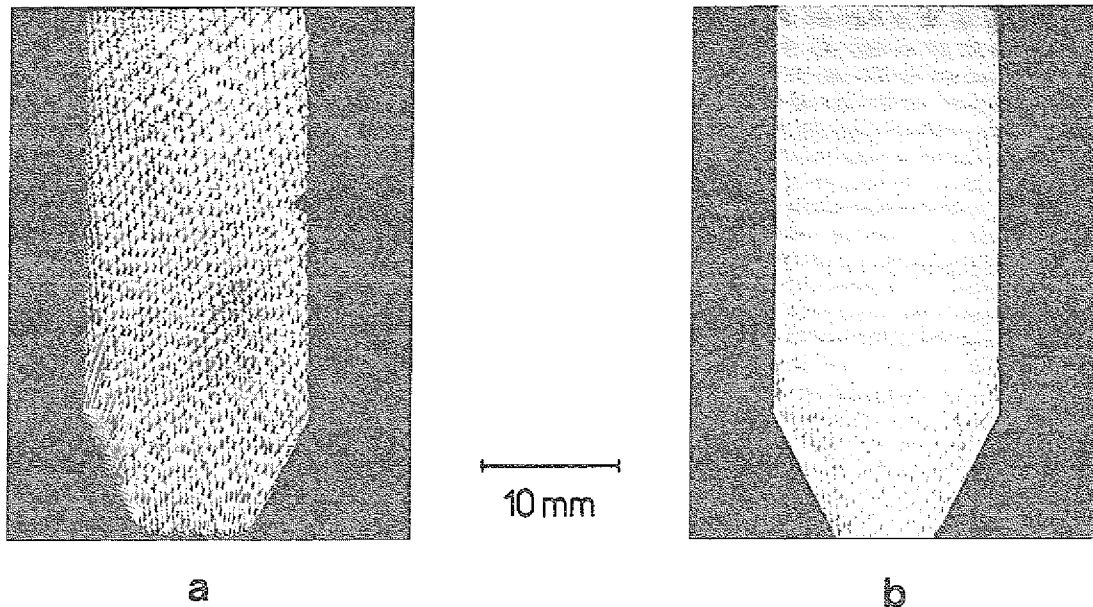


Fig. 4.3: Schliffbild parallel zur Erstarrungsrichtung eines $\text{Ni}_{77}\text{Al}_{23}$ -Bridgman-Kristalls; $v = 20$ mm/h; a: wie erstarrt; b: nach einer Glühung bei 1300°C für 50 h.

hält man wegen des auf die Ni-reichen Seite verschobenen Homogenitätsbereichs große einkristalline γ' -Bereiche, dargestellt in Fig. 4.3b). Die genaue Konzentrationseinstellung und die nachfolgende Temperaturbehandlung sind noch zu optimieren.

Zur Herstellung von genau stöchiometrischen γ' -Kristallen wird vom Autor die gerichtete Rekristallisation vorgeschlagen, wobei das kritische Recken wegen der Sprödigkeit des polykristallinen Ausgangsmaterials problematisch erscheint.

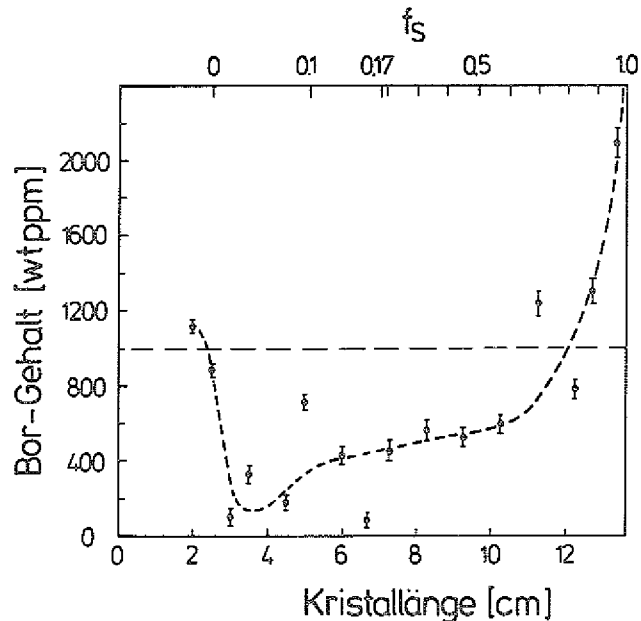
Bor-Dotierung

Ebenfalls untersucht wurden die Auswirkungen einer Bor-Zugabe (ca. 1000 wtppm) auf das Kristallwachstum von Ni_3Al . Bor wird bis ca. 3000 wtppm

(≈ 1.5 at.%) interstitiell gelöst und erhöht in polykristallinem Material erheblich die Duktilität. Fig. 4.4 zeigt die Abhängigkeit der Bor-Konzentra-

Fig. 4.4:

Bor-Konzentration in Abhängigkeit vom erstarrten Bruchteil in einem $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1000$ wtppm-Bridgman-Kristall.



tion von der Kristalllänge in einem $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$ -Bridgman-Kristall. Die obere Skala berücksichtigt den erstarrten Bruchteil f_s . Impfling und Rohling enthielten in der Vorlegierung 1000 wtppm Bor. An der Anschmelzstelle sinkt der Bor-Gehalt auf etwa 200 wtppm ab. Der Verteilungskoeffizient von Bor bzgl. Ni_3Al kann daher zu 0.2 abgeschätzt werden. Insgesamt zeigt das Profil besonders im Selektorbereich stark schwankenden Verlauf. Das zunächst nicht in den Kristall eingebaute Bor bildet vor der Phasengrenze einen Aufstau, der gegen Ende der Kristallisation zu einer Anreicherung führt.

Durch die Bor-Dotierung tritt eine erhebliche Verbesserung des Kristallwachstums der γ' -Phase ein. Dabei reicht eine effektive Konzentration von 100 wtppm im Kristall aus. Phasenreine $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$ -Kristalle konnten so ohne anschließende Temperaturbehandlung mit hoher struktureller Perfektion selbst mit Züchtungsgeschwindigkeiten bis zu 40 mm/h (Czochralski) gezogen werden. Als Maß für die strukturelle Perfektion dient hier die gammadiffraktometrisch ermittelte Rocking-Kurven-Halbwertsbreite η (Kap. 6.1). Sie beträgt für zweiphasige γ/γ' -Kristalle ca. 7 - 20 Winkelminuten, für Bor-dotierte

einphasige γ' -Kristalle ca. 20 - 100 Winkelsekunden (zum Vergleich sc-Superallegierungen: $\eta \sim 1 - 2^\circ$).

Die positiven Auswirkungen der Bor-Dotierung auf das Kristallwachstum könnten in folgenden Punkten begründet sein:

- Bor verschiebt das β/γ' -Eutektikum auf die Al-reiche Seite, so daß das Auftreten der inkohärenten β -Phase an der Phasengrenze verhindert wird. Zur Klärung des Ni-Al-B-Phasendiagramms werden in kürze Präzisions-Differential-Thermo-Analysen durchgeführt.
- Bor erhöht die Fließspannung der γ' -Phase am Schmelzpunkt, wodurch die Versetzungsentstehung bzw. die Subkornbildung vermieden wird.

Eine Kombination beider vorgeschlagenen Mechanismen ist ebenfalls denkbar.

5. DIE PERITEKTISCHE ERSTARRUNG DER γ' -PHASE

Die Ausführungen zum Phasendiagramm zeigten, daß ein γ/γ' -Eutektikum in der reinen Ni-Al Legierung nicht existiert. Trotzdem beobachtet man in den Schliffbildern von Kristallen mit Schmelzenkonzentrationen $c_0 \gtrsim 76$ at % Ni ein gekoppeltes Wachstum der beiden Phasen auf einer Skala von ca. 10μ (z.B. Fig. 3.6). Es wird dazu in diesem Kapitel ein Modell vorgeschlagen, daß das gekoppelte Wachstum der Phasen γ und γ' an einer ebenen Phasengrenze während einer peritektischen Erstarrung erklärt. Ausgangspunkt ist die Analyse des eutektischen Wachstums nach Jackson und Hunt /78/ und die Erweiterung auf Peritektika von Böttlinger /79/. Interessante Beiträge zu diesem Thema finden sich auch in /80/ und /81/.

5.1. Eutektische Erstarrung

Die Bewegung einer ebenen Phasengrenze, an der zwei Phasen α und β mit unterschiedlicher Konzentration gleichzeitig erstarren, erfordert

- die laterale Diffusion vor der Phasengrenze
- den Aufbau von Grenzflächen zwischen den Phasen.

Die treibende Kraft dafür, die Differenz der freien Energie ΔG , entsteht durch eine entsprechende Unterkühlung ΔT . Für ein 1-Komponentensystem gilt:

$$\Delta G = \frac{\Delta H_m}{T_m} \Delta T \quad (5.1)$$

(ΔH_m - Schmelzwärme, T_m - Schmelztemperatur)

Die Unterkühlung setzt sich aus einem Diffusions-, ΔT_D , und einem

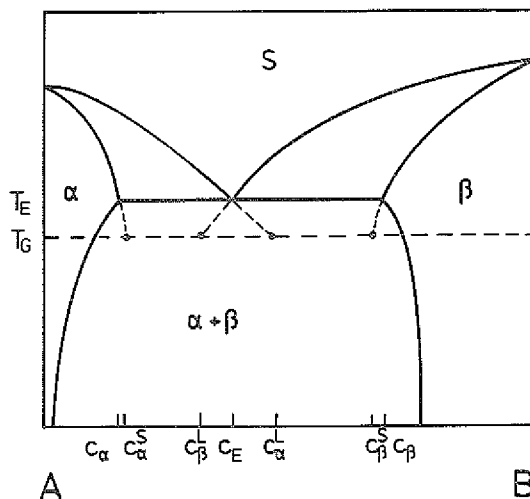
Grenzflächenanteil, ΔT_G , zusammen:

$$\Delta T = \Delta T_D + \Delta T_G \quad (5.2)$$

Der kinetische Anteil der Unterkühlung, der nur einige mK beträgt, kann gegenüber den beiden anderen Termen (ΔT_D und ΔT_G) vernachlässigt werden und wurde in der Beziehung (5.2) nicht berücksichtigt. Fig. 5.1 veranschaulicht die Verhältnisse für ein typisches Eutektikum. Die Temperatur der Grenzfläche T_G liegt also deutlich unter der eutektischen Gleichgewichtstemperatur T_E .

Fig. 5.1:

Eutektisches Phasendiagramm mit der Lage der unterkühlten Phasengrenzenkonode.



Die Lösung der Diffusionsgleichung vor der Phasengrenze

$$v^2 c + \frac{v}{D_L} \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad (5.3)$$

liefert für die Unterkühlung eines Eutektikums:

$$\Delta T = m(v\lambda_e Q^L + \frac{a^L}{\lambda_e}) \quad (5.4)$$

$$\text{mit} \quad m = \frac{m_\alpha m_\beta}{m_\beta + m_\alpha} \quad m_\alpha, m_\beta \text{ -Liquidussteigungen,} \quad (5.5)$$

$$\lambda_\ell = 2(S_\alpha + S_\beta) = \text{Lamellenabstand,} \quad (5.6)$$

$$Q_L = \frac{P(1 + \xi^2)}{\xi D_L} (c_\beta - c_\alpha) \quad , \quad (5.7)$$

$$P = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n\pi}\right)^3 \sin^2 \left(\frac{n\pi S_\alpha}{S_\alpha + S_\beta}\right) \quad , \quad (5.8)$$

$$\xi = S_\beta / S_\alpha \quad , \quad (5.9)$$

$$a^L = 2(1 + \xi) \left(\frac{a_\alpha^L}{m_\alpha} + \frac{a_\beta^L}{\xi m_\beta}\right) \quad , \quad (5.10)$$

$$a_\alpha^L = \frac{T_E}{\Delta H_m^\alpha} \sigma_\alpha^L \sin \theta_\alpha^L \quad , \quad (5.11)$$

$$\text{und} \quad a_\beta^L = \frac{T_E}{\Delta H_m^\beta} \sigma_\beta^L \sin \theta_\beta^L \quad . \quad (5.12)$$

Die Liquidussteigungen m_α und m_β bei der eutektischen Konzentration c_E sind hier positiv definiert. Der Lamellenabstand λ_ℓ und die Definition von S_α und S_β lassen sich aus Fig. 5.4 entnehmen. Die a_i^L enthalten die Materialkonstanten Schmelzwärme (ΔH_m^i), fest-flüssig Grenzflächenenergie (σ_i^L) und der Grenzflächenwinkel θ_i^L , der ebenfalls aus Fig. 5.4 ersichtlich ist.

Da in Gleichung (5.4) nur positive Größen vorkommen, gilt für Eutektika stets $\Delta T > 0$. ΔT zeigt an der Stelle

$$\lambda_{\ell} = \left(\frac{a^L}{vQ^L} \right)^{1/2} \quad (5.13)$$

ein Minimum. Die äquivalente Schreibweise

$$\lambda_{\ell}^2 v = \frac{a^L}{Q^L} = \text{const} \quad (5.14)$$

ist als fundamentales Wachstumsgesetz für Eutektika bekannt geworden. Bei vorgegebener Wachstumsgeschwindigkeit v wählt das System denjenigen Lamellenabstand λ_{ℓ} aus, der die Unterkühlung minimiert. Für viele eutektische Legierungen gilt nach /82/: $\lambda_{\ell}^2 v \approx 10^{-10} - 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$.

Zur Einstellung eines regelmäßigen Lamellengefüges ist es nötig, daß beide Phasen bei gleicher Unterkühlung gleich schnell wachsen. Diese Voraussetzung wird bei Metall-Metall-Eutektika meistens erfüllt.

5.2. Peritektische Erstarrung

Als charakteristisches Merkmal der peritektischen Erstarrung gilt, daß die beiden festen Phasen das gleiche Vorzeichen in der Liquidussteigung aufweisen. Das führt bei der Erweiterung des obigen Modells auf das " γ/γ' -Peritektikum" in Gleichung (5.4) zu einem Vorzeichenwechsel in m :

$$m = \frac{m_{\gamma} m_{\gamma'}}{m_{\gamma'} - m_{\gamma}}, \quad m_{\gamma} > m_{\gamma'}, > 0 \quad (5.15)$$

und in a^L :

$$a^L = 2(1 + \xi) \left(\frac{a_{\gamma}^L}{m_{\gamma}} - \frac{a_{\gamma'}^L}{\xi m_{\gamma'}} \right) \quad (5.16)$$

Die Größe m ist also hier immer negativ und Q^L immer positiv.

Für a^L gilt:

$$\begin{aligned} a^L > 0 & \quad \text{für} \quad \frac{a_\gamma^L}{m_\gamma} > \frac{a_{\gamma'}^L}{\xi m_{\gamma'}} \\ a^L < 0 & \quad \text{für} \quad \frac{a_\gamma^L}{m_\gamma} < \frac{a_{\gamma'}^L}{\xi m_{\gamma'}} \end{aligned} \quad (5.17)$$

Da die für eine Abschätzung nötigen Materialkonstanten nicht bekannt sind, muß auch für die Unterkühlung

$$\Delta T = m \left(v \lambda_\ell Q^L + \frac{a^L}{\lambda_\ell} \right), \quad m < 0 \quad (5.18)$$

eine Fallunterscheidung durchgeführt werden:

$$\Delta T > 0 \quad \text{für} \quad a^L < 0 \quad \text{und} \quad \lambda_\ell > \left(-\frac{a^L}{v Q^L} \right)^{1/2} \quad (5.19)$$

$$\Delta T < 0 \quad \text{für} \quad a^L > 0$$

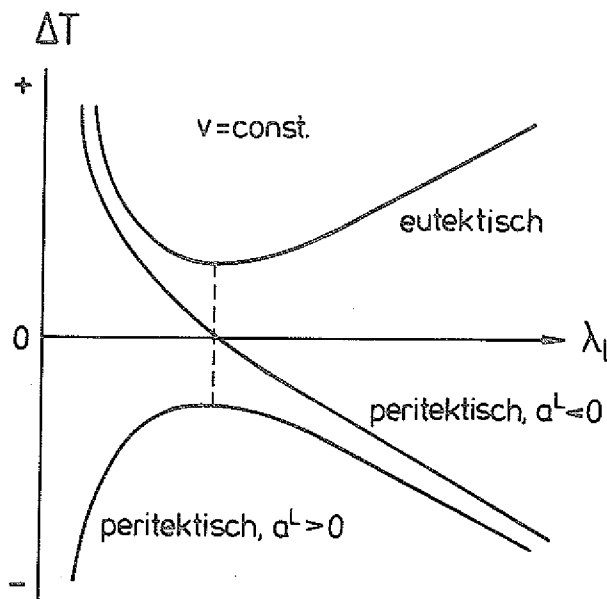


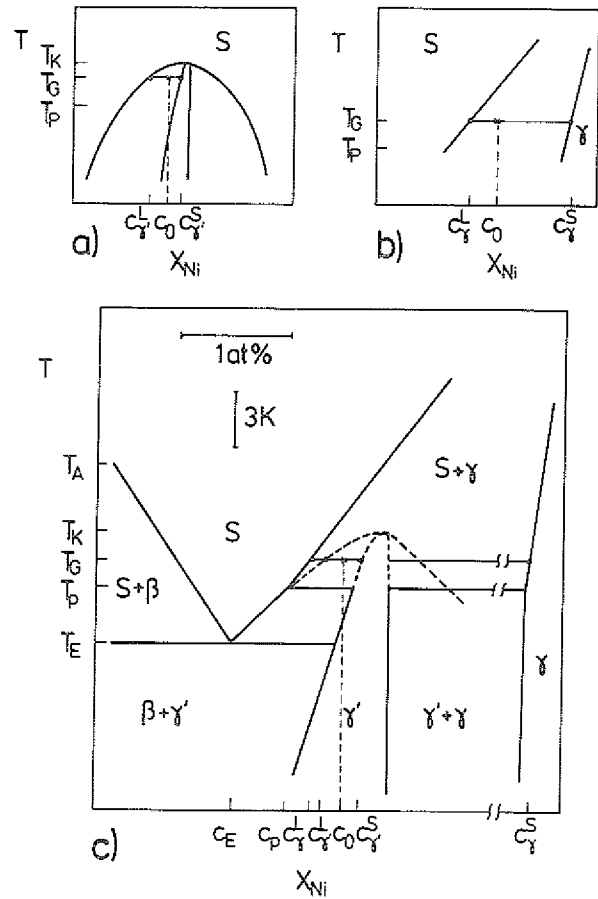
Fig. 5.2: Beziehung zwischen Unterkühlung und Lamellenabstand für eutektische und peritektische Systeme.

Fig. 5.2 zeigt die Abhängigkeit der Unterkühlung vom Lamellenabstand λ_ℓ für eine konstante Wachstumsgeschwindigkeit. ΔT kann also für peritektische Systeme negative Werte annehmen. Die Frage, ob auch für Peritektika ein $\lambda_\ell^2 v$ -Gesetz existiert bzw. ob es eine peritektische Erstarrung zweier Phasen an einer ebenen Phasengrenze gibt, ist in der Literatur offen. Insbesondere scheint es schwierig zu sein, alternierendes von gekoppeltem Wachstum zu unterscheiden (z.B. Sn-Cd in /79/). Die bandartigen γ/γ' -Strukturen in Fig. 3.4 weisen allerdings hier auf das gekoppelte Wachstum der beiden Phasen hin.

Unabhängig vom Vorzeichen führen Unterkühlungen immer zu metastabilen Koexistenzlinien im Phasendiagramm, die für den relevanten Ni-Al-Konzentrationsbereich in Fig. 5.3 dargestellt sind. Ausgangspunkt der Betrachtungen sind die beiden metastabilen Teilphasendiagramme (a) und (b), die die γ' - bzw. γ -Phase in Koexistenz mit ihrer Schmelze zeigen. Für die γ' -Phase ergibt sich dabei die kongruente Schmelztemperatur T_k , die oberhalb der peritektischen Gleichgewichtstemperatur T_p liegt. Für eine mittlere Schmelzenkonzentration c_o sei die Temperatur der Phasengrenze mit T_G angegeben. Dem metastabilen Gesamtphasendiagramm, Fig. 5.3c, entnimmt man, daß die zu T_G gehörende Arbeitskonode eine zweiphasige Erstarrung zuläßt: Beide Phasen sind gegenüber ihrer (metastabilen) Liquiduslinie unterkühlt. Die sich entwickelnden Konzentrationsfelder sind in Fig. 5.4 gezeigt. Die γ -Phase ist dabei übertrieben breit eingezeichnet. Die Konzentrationen der γ' -Phase im flüssigen, c_γ^L , und festen, c_γ^S , unterscheiden sich nur wenig voneinander bzw. nur wenig von der mittleren Schmelzenkonzentration c_o . Die hohe Ni-Konzentration in der γ -Phase, ausgedrückt durch c_γ^S , bewirkt jedoch, daß sich die Schmelze an Al anreichert. Der Arbeitspunkt (T_G, c_o) verlagert sich daher im Verlauf der Erstarrung nach (T_G, c_p) , bei dessen Überschreitung die γ -Phase

Fig. 5.3:

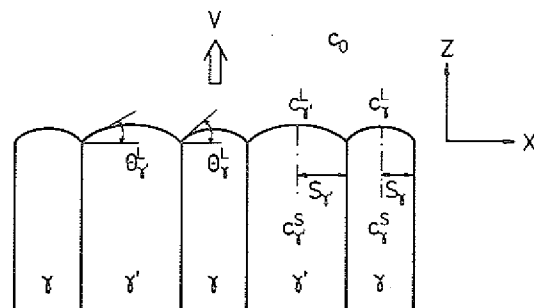
Teilphasendiagramme der Phasen γ' (a) und γ (b) und resultierenden Gesamtphasendiagramm (c) mit der metastabilen γ' -Phase. Die Konode der Phasengrenze liegt oberhalb der peritektischen Temperatur T_P .



verschwindet. So erklärt sich die in den Schliffbildern von Kristallen mit $c_0 \gtrsim c_p$ ($c_p = 76$ at % Ni) nachgewiesene γ/γ' -Anfangstransiente, nach der sich einphasiges γ' -Wachstum entwickelt.

Fig. 5.4:

Zweiphasige γ/γ' -Erstarrung an einer ebenen Phasengrenze fest/flüssig mit den sich einstellenden Konzentrationsverhältnissen.



Es könnte nach den obigen Ausführungen möglich sein, die einphasige Kristallzüchtung von γ' durch Kristallisation am kongruenten Schmelzpunkt des metastabilen Phasendiagramms zu erreichen. Erste Versuche mit hohen Wachstumsgeschwindigkeiten bis zu 100 mm/h und Schmelzenkonzentrationen um 76.5 at % Ni schlugen jedoch fehl: eine γ/γ' -Anfangstransiente ließ sich nicht vermeiden. Für weitere Versuche sollte daher auf den Einsatz von Ni-Impflingen verzichtet werden. Das Kristallisieren am kongruenten Schmelzpunkt T_k der γ' -Phase setzt allerdings eine hohe Unterkühlung der γ -Phase $\Delta T_\gamma = T_A - T_G$ voraus, wobei die exakte Schmelzenkonzentration und die Breite des metastabilen γ' -Bereichs noch unklar sind.

6. DER ORDNUNGS-UNORDNUNGS-ÜBERGANG DER γ' -PHASE

Als Voraussetzung zur Fließspannungsanomalie der γ' -Phase gilt die Aufrechterhaltung der Ordnung, denn sie bedingt die Möglichkeit der Bildung von Antiphasengrenzen, die die Versetzungsbewegung erschweren. Der Ordnungstendenz entgegen wirkt die Temperatur. Es stellt sich daher die Frage, unterhalb welcher kritischen Temperatur T_c noch Ordnung vorhanden ist. Diese Problemstellung wird im folgenden diskutiert.

Der langreichweitige Fernordnungsgrad S wird nach Bragg-Williams /83/ für eine A_3B -Legierung definiert als

$$S = \frac{r_A - c_A}{1 - c_A} \quad 0 \leq S \leq 1 \quad (6.1)$$

r_A ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein A-Platz von einem A-Atom besetzt ist. c_A ist der Molenbruch von A in der Legierung. Für die B-Atome gilt Analoges. S kann die Werte zwischen 0 für völlige Unordnung und 1 für völlige Ordnung annehmen. Fig. 6.1 zeigt die möglichen Extremwerte des Ordnungsparameters. Bei einer Abweichung von der stöchiometrischen Konzentration, z.B. $c_A = 0.72$, und unter der Voraussetzung, daß alle A-Atome die Flächenmitten besetzen ($r_A = 0.72/0.75$), wird $S = 0.84$.

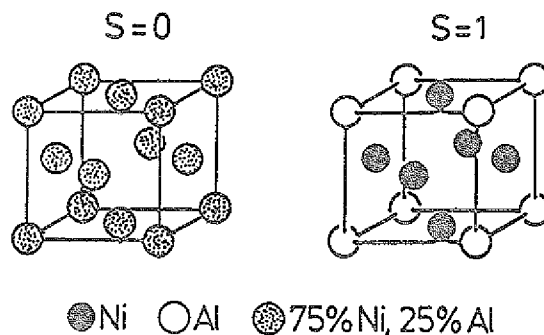


Fig. 6.1: Mögliche Extremwerte des Ordnungsparameters S in Ni_3Al .

Die Tendenz zur Einstellung von Ordnungsvorgängen ist energetisch begründet: Der Konfigurationsanteil der inneren Energie U_k läßt sich als Summe aller Paarwechselwirkungen V_{AA} , V_{BB} und V_{AB} mit den nächsten Nachbarn ausdrücken:

$$U_k = N_{AA} V_{AA} + N_{BB} V_{BB} + N_{AB} V_{AB} . \quad (6.2)$$

N_{AA} ist die Anzahl der A-A-Paarungen. Für N_{AB} und N_{BB} gilt Entsprechendes. Mit N als Gesamtzahl der Atome, z als Koordinationszahl ($z=12$ für kfz-Gitter) und c_A als Molenbruch der Atomsorte A ergibt sich mit

$$N_{AA} = \frac{1}{2} N z c_A^2 ; \quad N_{BB} = \frac{1}{2} N z (1-c_A)^2 ; \quad N_{AB} = N z c_A (1-c_A) , \quad (6.3)$$

für den Konfigurationsanteil:

$$U_k = \frac{1}{2} N z [c_A V_{AA} + (1-c_A) V_{BB} + c_A (1-c_A) (2V_{AB} - V_{AA} - V_{BB})] . \quad (6.4)$$

Die beiden ersten Terme repräsentieren die Energien der reinen Komponenten. Der dritte Term, der die Ordnungsenergie $V = V_{AB} - \frac{1}{2}(V_{AA} + V_{BB})$ enthält, beschreibt die Tendenz, durch Platzwechsel der Atome die Zahl der Paare ungleicher Atome zu erhöhen (Ordnung) oder zu erniedrigen (Entmischung). Im ersten Fall ist $V < 0$. Für $V=0$ liegt eine statistische Mischung vor, und die innere Energie ist unabhängig von der Verteilung der Atomsorten.

Die Ordnungsenergie V ist nach Flinn /3/ korreliert mit der Antiphasengrenzen-Energie σ_{APB} auf verschiedenen Ebenen (hkl):

$$\sigma_{APB}^{(hkl)} = \frac{2|V|hS^2}{a_0^2 \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} . \quad (6.5)$$

(hkl) sind die Millerschen Indizes ($h \geq k$) und a_0 ist der Gitterparameter. V und S sind experimentell zugängliche Größen und können durch Ermittlung der Funktion $S(T)$ bestimmt werden. V ist direkt proportional der kritischen Temperatur T_c . Allerdings variiert der Proportionalitätsfaktor je nach theoretischem Modell. Für die in jüngster Zeit erfolgreich angewandte Cluster-Variations-Methode /84,85/ gilt die Beziehung

$$V = -0.520 kT_c, \quad (6.6)$$

wobei k die Boltzmann-Konstante angibt.

Nach der Bragg-Williams Theorie kann in einer A_3B -Legierung nur ein diskontinuierlicher Ordnungs-Unordnungs-Übergang stattfinden, der zu einem Sprung in der Funktion $S(T)$ führt, dargestellt in Fig. 6.2a. Diese Phasen-

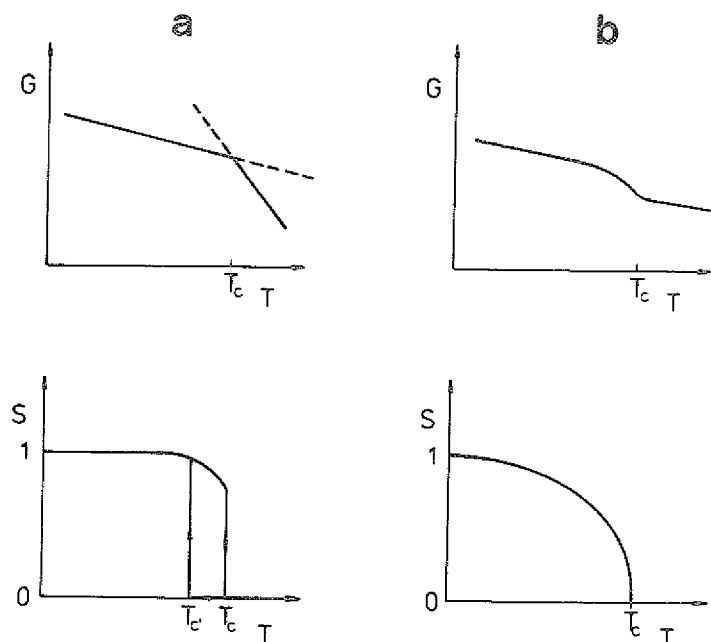


Fig. 6.2: Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie G und des Ordnungsparameters S für Übergänge 1. Ordnung (a) und 2. Ordnung (b).

transformation gehört zu den Übergängen 1. Ordnung: Die freie Enthalpie $G(T)$ ist an der Stelle $T=T_c$ nicht stetig differenzierbar; es tritt eine latente

Wärme auf. Darüberhinaus wird für $S(T)$ ein Hystereseverhalten vorhergesagt: Für $T_c > T > T_c$, verschwindet die Rückstellkraft des Ordnungsparameters, so daß sich eine Ordnung beim Abkühlen erst bei $T = T_c$, ausbilden kann.

Für AB-Legierungen zeigt die freie Enthalpie ein kontinuierliches Verhalten mit der Temperatur (Fig. 6.2b). Der Ordnungsparameter nimmt auch schon für niedrige Temperaturen einen von 1 verschiedenen Wert an.

6.1 Gammadiffraktometrie als Meßmethode zur Bestimmung der Ordnungs- Unordnungs-Übergangs-Temperatur

Die Beugung von Gammastrahlen an Kristallen liefert sehr genaue Information über deren strukturelle Perfektion (Netzebenenverkipnungen). Die geringe Wechselwirkung der Strahlung mit Materie erlaubt eine Untersuchung nicht nur von massiven Kristallen, sondern auch von Proben in Öfen, Kryostaten etc. Anwendungsbeispiele finden sich in /86,87,88/. In dieser Arbeit wird die Gammadiffraktometrie erstmalig dazu benutzt, die Temperaturabhängigkeit des langreichweitigen Ordnungsgrades von Ni_3Al zu bestimmen.

6.1.1. Das Gammadiffraktometer

Beim normalen Gammadiffraktometer befindet sich nur der zu untersuchende Kristall zwischen Strahlungsquelle und -empfänger. Die wesentlichen Bestandteile sind in Fig. 6.3 dargestellt. Es sind dies: die Gammaquelle, ein Strahlrohr mit Kollimator zur Verringerung der Primärstrahldivergenz, das Goniometer mit Probe (evtl. in einem Ofen) und ein in horizontaler Richtung verschiebbarer NaJ Szintillationszähler als Detektor für den Primärstrahl bzw. den gebeugten Strahl.

Die Gammaquelle besteht aus einem Iridiumblech ($0.2 \times 4 \times 5 \text{ mm}^3$), das in einer Uran-Abschirmung so positioniert ist, daß nur Strahlung in Richtung

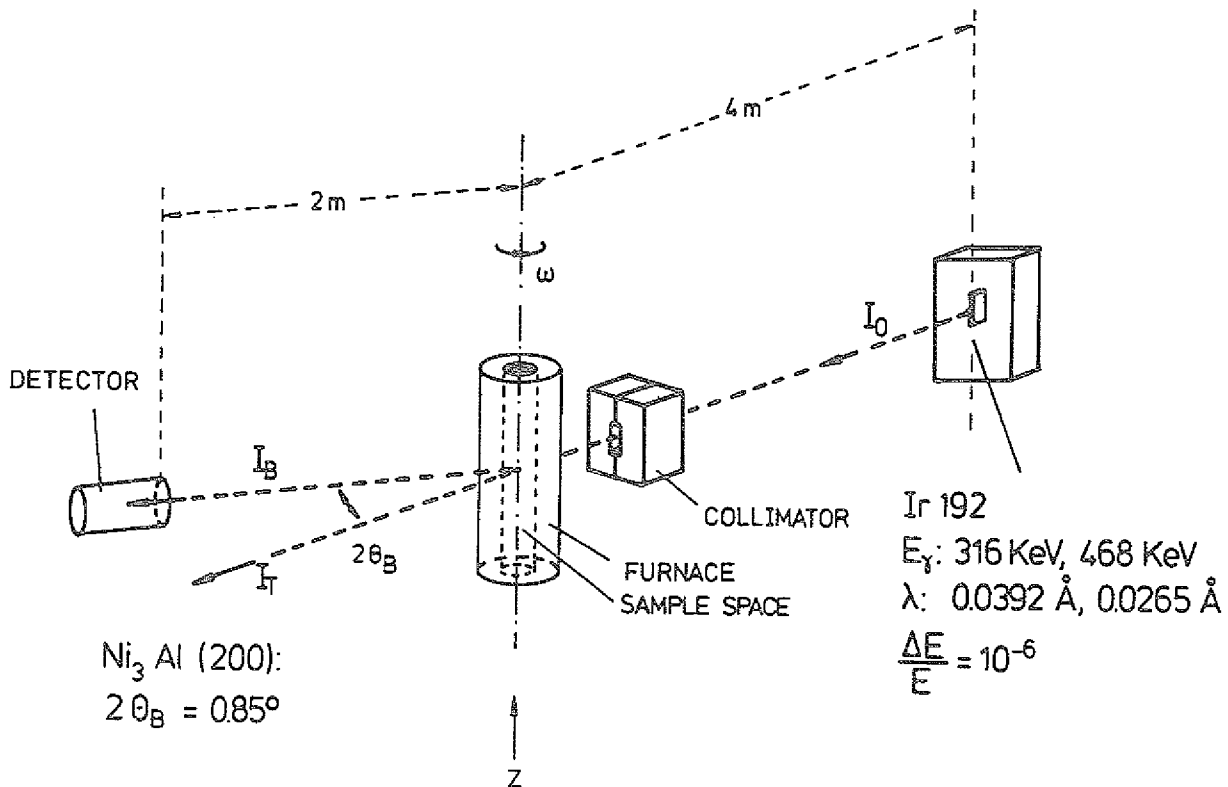
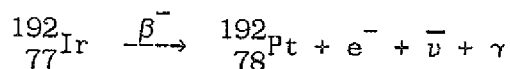


Fig. 6.3: Prinzipskizze des Gammadiffraktometers.

der Probe austreten kann. Als Ausgangsmaterial wird natürliches Ir (38.5% $^{191}_{77}\text{Ir}$, 61.5% $^{193}_{77}\text{Ir}$) verwendet, das nach einer Bestrahlung von ca. 80d mit thermischen Neutronen in einem Reaktor eine Aktivität von ca. $3.7 \cdot 10^{12}$ Bq ($\hat{=}$ 100 Ci) erreicht. Das entstehende Radioisotop $^{192}_{77}\text{Ir}$ geht durch β -Zerfall mit einer Halbwertszeit von 74d über in angeregte Zustände des Isotops $^{192}_{78}\text{Pt}$, das die eigentliche Gammastrahlung beim Übergang in den Grundzustand emittiert:



Die Tabelle 6.1 enthält die intensitätsreichsten Gammalinien der hier verwendeten Ir-Quelle.

Tab. 6.1 Die intensitätsstärksten Linien der Ir-Quelle. G_H ist die absolute Gammahäufigkeit $\hat{=}$ Zahl der emittierten Photonen pro 100 Zerfälle.

E_γ [keV]	295	308	316	468	484	604
G_H	30.2	31.7	87.0	51.7	3.3	8.9

Die Energieunschärfe der Gammastrahlung von $\frac{\Delta E}{E} = 10^{-6}$ macht ein Monochromatorsystem überflüssig. Meist wird mit der 468 keV-Linie gearbeitet, wobei die anderen Linien elektronisch diskriminiert werden. Da die Energieauflösung des Detektors nur ca. $\frac{\Delta E}{E} = 10\%$ beträgt, gelangen benachbarte Linien ebenfalls zum Nachweis. Dies muß insbesondere bei sehr guten Kristallen bei der Interpretation der Messkurven berücksichtigt werden. Bei Verwendung eines hochauflösenden Halbleiter-Detektors mit $\frac{\Delta E}{E} \leq 1\%$ tritt die Schwierigkeit nicht auf. Wegen der im Vergleich zum NaJ-Zähler sehr viel geringeren Nachweiswahrscheinlichkeit wurde auf den Einsatz eines solchen Detektors verzichtet.

Die zu untersuchenden Kristalle werden röntgenographisch vororientiert und so auf das Goniometer befestigt, daß nur noch kleine Drehbewegungen notwendig sind, um den gewünschten Braggreflex zum Nachweis zu bringen. Der Detektor wird vor der Messung um $2\theta_B$ entsprechend der Bragg'schen Gleichung ausgelenkt:.

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_B \quad (6.7)$$

(λ - Wellenlänge, d_{hkl} - Netzebenenabstand, θ_B - Braggwinkel).

Während der Messung wird der Kristall in kleinen Schritten $\Delta\omega$ durch den Braggwinkel gedreht und die Intensität aufgezeichnet (ω -scan). Wird die gebeugte Intensität $I_B(\omega)$ über den Drehwinkel ω aufgetragen, erhält man eine

sogenannte Rocking-Kurve, die die Verteilungsfunktion der Verkippen der Netzebenen widerspiegelt. Die gemessene Reflektivitätsverteilungsfunktion $r_m(\omega)$ ist gegeben durch:

$$r_m(\omega) = \frac{I_B(\omega) - I_U}{I_p} \quad (6.8)$$

I_U - Untergrundintensität, I_p - Primärstrahlintensität.

Zur Messung der Primärstrahlintensität wird der Detektor nach Aufnahme der Rocking-Kurve in seine Nullpunktstellung verschoben und die Zählrate abgefragt. Der Kristall bleibt dabei im Strahl.

Das Integral

$$R_m = \int r_m(\omega) d\omega \quad (6.9)$$

bezeichnet man als das gemessene integrale Reflexionsvermögen, das eine reine Kristalleigenschaft wiedergibt und nicht etwa von der einfallenden Intensität abhängt. Da wegen der hohen Energie der Strahlung immer in Transmission gearbeitet wird (Laue-Fall), erhält man Aussagen über Netzebenenverkippen bzw. Subkorngrenzen vom gesamten Kristallvolumen. Wie aus der differenzierten Bragg-Bedingung

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cotg \theta_B \Delta \theta_B \quad \left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = 0 \right) \quad (6.10)$$

ersichtlich, wird das Reflexprofil wegen der kleinen Bragg-Winkel nur unwesentlich durch eine Variation im Gitterparameter beeinflusst. Die Gammdiffraktometrie verhält sich somit komplementär zur Röntgenbeugung unter hohen Winkeln.

6.1.2. Beugungstheorie für Gammastrahlen

Die Theorie der Beugung von Röntgen- und Gammastrahlen liefert zwei charakteristische Grenzfälle: die dynamische und die kinematische Beugungstheorie /89/. Inwieweit welcher Grenzfall zur Anwendung kommt, hängt sowohl von Kristallperfektion und Kristalldicke, als auch von der Wellenlänge der untersuchenden Strahlung ab /90/. Kleine Wellenlänge und imperfekte Kristalle führen zur Anwendung der kinematischen Theorie. Wie die nachfolgenden Ausführungen zeigen werden, fallen die in dieser Arbeit gezüchteten Kristalle in diese Kategorie. Die kinematische Theorie wird daher als Grundlage für die Bestimmung des Ordnungsgrades im folgenden diskutiert.

Ausgangspunkt dieser Theorie ist das Darwinsche Mosaikmodell /91/, das den Kristall in viele perfekte Blöckchen unterteilt, die alle gegenüber einer Vorzugsrichtung leicht verkippt sind. Fig. 6.4 veranschaulicht die

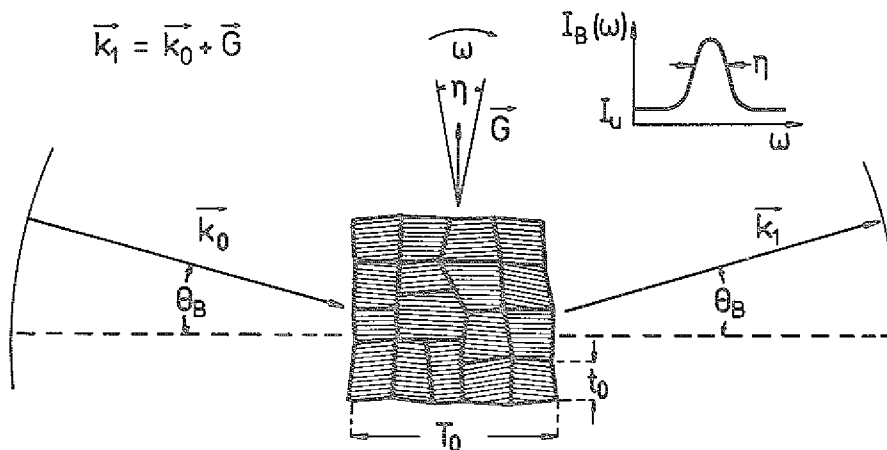


Fig. 6.4: Beugungsbedingung im reziproken Raum an einem Mosaikkristall.

Beugungsbedingung im reziproken Gitter anhand eines solchen Mosaikkristalls. Die Gesamtintensität des gebeugten Strahls erhält man durch Summieren der Intensitäten der einzelnen Blöckchen, die nacheinander durch Drehen des Kri-

stalls zur Reflektion gebracht werden. Die Verkippen der Blöckchen untereinander wird durch die Mosaikverteilungsfunktion $W(\omega)$ beschrieben. $W(\omega)$ ist im Idealfall eine Gauss-Funktion. Ihre Halbwertsbreite ist der Mosaikwinkel η . Im kinematischen Fall ist das gemessene Reflexprofil direkt proportional zu $W(\omega)$. Für die Reflektivitäts-Verteilungsfunktion $r_{\text{kin}}(\omega)$ ergibt sich

$$r_{\text{kin}}(\omega) = \frac{T_o}{\cos\theta_B} W(\omega) e^{-\frac{\mu T_o}{\cos\theta_B}} \quad (6.11)$$

(T_o - effektive Kristalldicke, μ - linearer Absorptionskoeffizient)

Die exponentielle Abhängigkeit von der Dicke T_o berücksichtigt die Absorption des Strahls im Kristall. Wegen

$$\int W(\omega) d\omega = 1 \quad (6.12)$$

erhält man für das integrale Reflexionsvermögen (mit $\cos\theta_B \approx 1$, $\sin 2\theta_B \approx \frac{\lambda}{d_{\text{hkl}}}$):

$$R_{\text{kin}} = \int r_{\text{kin}}(\omega) d\omega = \frac{T_o d_{\text{hkl}}}{t_{\text{ext}}^2} e^{-\mu T_o} \quad (6.13)$$

mit

$$t_{\text{ext}} = \frac{V}{r_o \lambda |F_H| e^{-M}} \quad (6.14)$$

(d_{hkl} - Netzebenenabstand, V - Volumen der Elementarzelle, r_o - klassischer Elektronenradius, F_H - Strukturfaktor, e^{-M} - Debye-Waller-Faktor).

R_{kin} stellt eine obere Grenze für das integrale Reflexionsvermögen dar und gilt für den idealen Mosaikkristall. Die gemessenen Werte R_m liegen meist zwischen den nach der dynamischen (R_{dyn}) bzw. kinematischen Theorie (R_{kin}) berechneten. Es gilt die Relation:

$$R_{\text{dyn}} \leq R_m \leq R_{\text{kin}} . \quad (6.15)$$

Für sehr kleine Probendicken ($T_o \leq 10\mu$) liefern beide Beugungstheorien die gleichen Werte:

$$\lim_{T_o \rightarrow 0} R_{\text{dyn}} = R_{\text{kin}} . \quad (6.16)$$

Ob nun ein Kristall dynamisch oder kinematisch beugt, hängt von der oben eingeführten Extinktionslänge t_{ext} und von der in Fig. 6.4 dargestellten Größe der defektfreien Bereiche t_o ab. Für $t_o \gg t_{\text{ext}}$ (perfekter Kristall) kommt die dynamische Theorie und für $t_o \ll t_{\text{ext}}$ (ideal imperfekter Kristall) die kinematische Theorie zur Anwendung. Kleine Wellenlänge führen nach Gleichung (6.14) zu großen Extinktionslängen, so daß die Kristalle bei der Gammadiffraktometrie eher kinematisch beugen.

Zur Abschätzung der Relation (6.15) sei hier noch das dynamische integrale Reflexionsvermögen für Gammastrahlen angegeben (mit $\cos\theta_B \approx 1$, $\sin 2\theta_B \approx \lambda/d_{hkl}$):

$$R_{\text{dyn}} = \frac{A d_{hkl} [1 + (kA)^2]}{2T_o} e^{-\mu T_o} \quad (6.17)$$

mit

$$A = \frac{r_o \lambda |F_H| e^{-M_{T_o}}}{V} , \quad k = \frac{\mu V e^{-M}}{2 r_o \lambda F_H} . \quad (6.18)$$

R_{dyn} ist um einige Zehnerpotenzen kleiner als R_{kin} (vergl. Tab. 6.2b) und wird nur von (versetzungsfreien) Idealkristallen erreicht. Die meisten Kristalle liegen in einem Zwischenbereich, in dem sog. Extinktionstheorien bemüht werden müssen, um quantitativ die Abweichung gemessener integraler Reflexionsvermögen von den theoretisch berechneten zu erklären. Daher wurde

bei der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des weitreichenden Ordnungsgrades darauf geachtet, daß sich die verwendeten Kristalle möglichst ideal imperfekt verhielten, d.h. $R_m \approx R_{kin}$. Darüberhinaus sollten sie eine möglichst hohe Reflektivität und eine kleine Halbwertsbreite zeigen, um den Fehler bei der Messung des Integrals gering zu halten. Nach Gleichung (6.13) wird für $T_0 = \mu^{-1}$ maximale Reflektivität erreicht. Fig. 6.5 stellt die

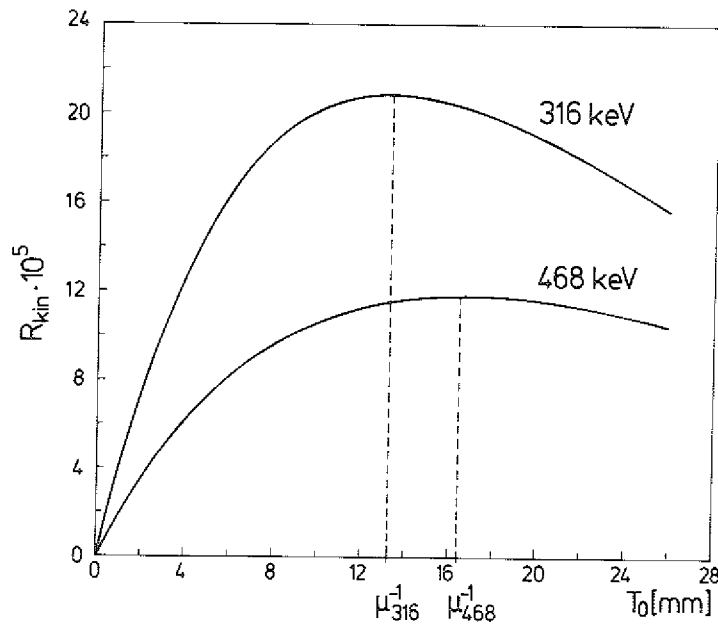


Fig. 6.5: Abhängigkeit des kinematischen integralen Reflexionsvermögens von der effektiven Probendicke von Ni_3Al für verschiedene Energien.

Abhängigkeit des integralen Reflexionsvermögens, berechnet nach (6.13), von der Dicke T_0 der Probe für zwei verschiedene Strahlungsenergien dar. Günstig bei Ni_3Al sind also Kristalldurchmesser von 12 - 18 mm. Der Tabelle 6.2b lassen sich die theoretischen Werte R_{dyn} und R_{kin} und der Tabelle 6.3 der Messwert R_m entnehmen.

Die Absorptionskoeffizienten für die 316 keV und die 468 keV-Linie wurden experimentell nach dem Absorptionsgesetz:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (6.19)$$

(I - Intensität des transmittierten Strahls mit Probe, I_0 - Intensität des transmittierten Strahls ohne Probe, x - Dicke der Probe) bestimmt:

$$\mu_{316}(\text{Ni}_3\text{Al}) = 0.753 \pm 0.004 \text{ cm}^{-1},$$

$$\mu_{468}(\text{Ni}_3\text{Al}) = 0.608 \pm 0.003 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Abhängigkeit des integralen Reflexionsvermögens von der Energie zeigt einen erheblichen Reflektivitätsgewinn für die 316 keV-Linie. Allerdings werden die benachbarten Energien, 296 keV und 308 keV (Tab. 6.1), wegen des schlechten Auflösungsvermögens des Detektors ebenfalls zur Beugung beitragen. Dies muß bei der Berechnung von R_{kin} berücksichtigt werden. Für den Energiebereich um 316 keV ergibt sich für das integrale Reflexionsvermögen:

$$R_{\text{kin}}^{\text{Ges}} = a_1 R_{\text{kin}}^{296} + a_2 R_{\text{kin}}^{308} + a_3 R_{\text{kin}}^{316}. \quad (6.20)$$

Die a_i sind die aus der absoluten Gamma Häufigkeit (Tab. 6.1) ermittelten Wichtungsfaktoren der einzelnen Energien mit $\sum_i a_i = 1$.

Man erhält z.B. für den (200)-Reflex an einem 12 mm dicken Ni_3Al -Kristall nach Gleichung (6.13) folgende Werte:

$$R_{\text{kin}}^{296} = 2.28 \cdot 10^{-4}, \quad a_1 = 0.202$$

$$R_{\text{kin}}^{308} = 2.16 \cdot 10^{-4}, \quad a_2 = 0.213$$

$$R_{\text{kin}}^{316} = 2.07 \cdot 10^{-4}, \quad a_3 = 0.584.$$

Nach Gleichung (6.20) ergibt sich damit: $R_{\text{kin}}^{\text{Ges}} = 2.13 \cdot 10^{-4}$.

Die der 468 keV-Linie benachbarte 484 keV-Linie der Gammaquelle weist eine so geringe Gamma Häufigkeit auf (vergl. Tab. 6.1), daß sie bei der

Berechnung von R_{kin}^{468} nur eine unwesentliche Korrektur verursachen würde.

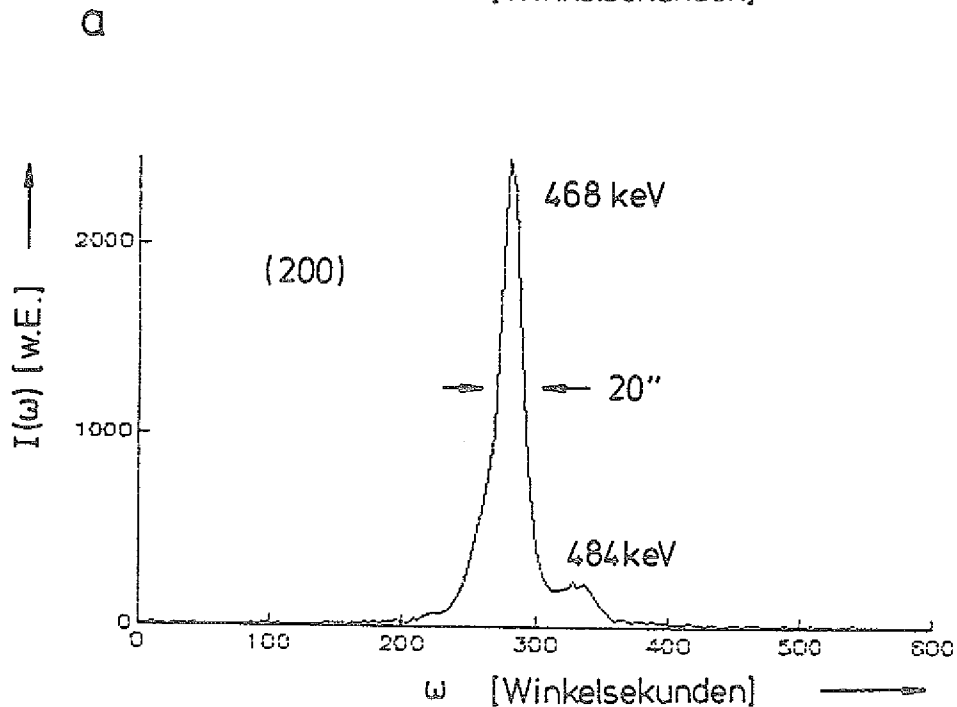
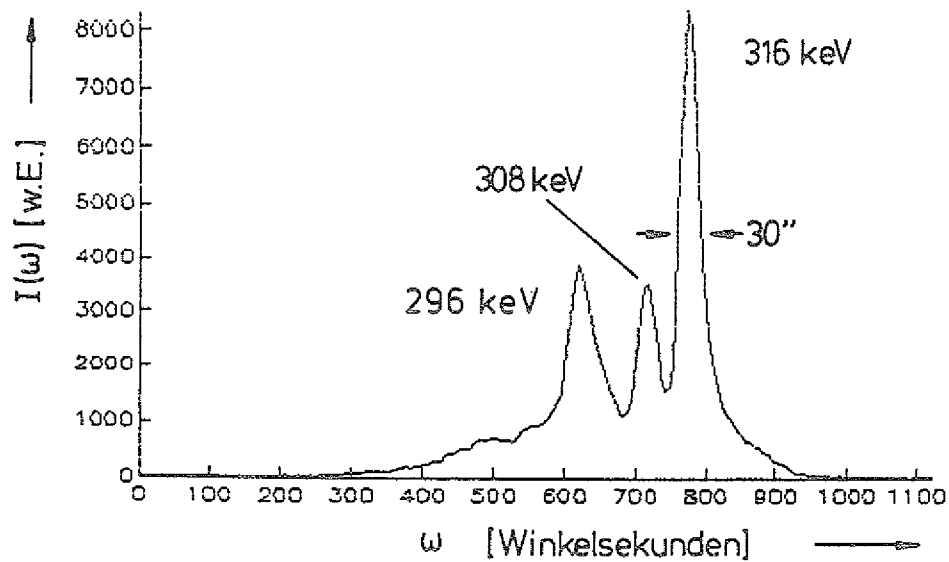


Fig. 6.6: (200)-Reflex eines Bor-dotierten $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$ -Kristalls für die Energiebereiche um 316 keV (a) und um 468 keV (b).

Die Energieaufspaltung in den Rocking-Kurven zeigt Fig. 6.6 an einem

B-dotierten $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$ -Kristall für die beiden Energiebereiche 316 keV (a) und 468 keV (b). Die Winkelabstände der Maxima entsprechen der Bragg'schen Gleichung. Die Trennung der Gammalinien kann nur an Kristallen demonstriert werden, deren Halbwertsbreite $\lesssim 50''$ beträgt. Zur Beurteilung der Mosaikstruktur solcher Kristalle sollte daher unbedingt mit der 468 keV-Linie gearbeitet werden. Zur Bestimmung des integralen Reflexionsvermögens empfiehlt sich wegen der höheren Intensität (Quelleneigenschaft) und wegen der höheren Reflektivität (Kristalleigenschaft) die 316 keV-Linie.

Tabelle 6.2 enthält eine Zusammenstellung von röntgenographischen Daten für Ni_3Al bei Raumtemperatur. Die den Strukturfaktoren zugrunde liegenden atomaren Streufaktoren sind entnommen aus /92/. Alle gemessenen integralen Reflexionsvermögen lagen zwischen den beiden theoretischen Werten, so daß die Relation (6.15) bestätigt werden kann.

6.1.3. Ableitung des Ordnungsparameters aus dem integralen Reflexionsvermögen

Die relativen Intensitäten der Bragg-Reflexe hängen vom Inhalt der Elementarzelle ab. Enthält sie verschiedene Atomsorten können zusätzliche Reflexe auftreten, deren Intensitäten vom Ordnungsgrad bestimmt werden. Der Zusammenhang wird im folgenden entwickelt.

Das integrale Reflexionsvermögen hängt vom Strukturfaktor F_H ab, für den nach /93/ der Ausdruck gilt

$$F_H = \sum_j f_j e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (6.21)$$

(f_j - atomarer Formfaktor (Streuvermögen) des j-ten Atoms in der Einheitszelle, x_j , y_j , z_j - Koordinaten des j-ten Atoms in der Einheitszelle).

Tab. 6.2a: Röntgenographische Werte für Ni_3Al , $a_0 = 3.567 \text{ \AA}$.

Reflex	$\frac{\sin\theta}{\lambda} [\text{\AA}^{-1}]$	f_{Al}	f_{Ni}	F_{H}	e^{-M}	$t_{\text{ext}} [\mu\text{m}]$ 316 keV	$t_{\text{ext}} [\mu\text{m}]$ 468 keV	θ_{B}	
								316 keV	468 keV
(200)	0.2802	8.10	19.37	66.21	0.959	64.7	95.7	0.6303	0.4256
(100)	0.1401	10.26	24.33	14.07	0.990	295.0	436.3	0.3152	0.2128

Tab. 6.2b: Integrales Reflexionsvermögen eines Ni_3Al -Kristalls mit $T_0 = 12 \text{ mm}$.

Reflex	$R_{\text{kin}} \cdot 10^5$ 316 keV	$R_{\text{dyn}} \cdot 10^7$ 316 keV	$R_{\text{kin}} \cdot 10^5$ 468 keV	$R_{\text{dyn}} \cdot 10^7$ 468 keV
(200)	20.75	6.55	11.26	5.00
(100)	1.99	2.93	1.08	2.22

f_i - atomare Streufaktoren

F_{H} - Strukturfaktor ($F_{\text{H}} = 3f_{\text{Ni}} + f_{\text{Al}}$ für Hauptreflexe, $F_{\text{H}} = f_{\text{Ni}} - f_{\text{Al}}$ für Überstrukturreflexe)

t_{ext} - Extinktionslänge bei Raumtemperatur

e^{-M} - Debye-Waller-Faktor

R_{kin} - Integrales Reflexionsvermögen für die kinematische Theorie

R_{dyn} - Integrales Reflexionsvermögen für die dynamische Theorie

F_H ist im allgemeinen eine komplexe Größe und beschreibt sowohl Amplitude als auch Phase der resultierenden Streuwelle. $|F_H|$ gibt das Verhältnis der Amplitude der Streuwelle, die durch alle Atome der Einheitszelle erzeugt wird, zur Amplitude der Streuwelle eines Elektrons an. Die Intensität der Braggreflexe ist proportional $|F_H|^2$.

Im Falle einer ungeordnet vorliegenden kfz A_3B -Legierung nimmt der Strukturfaktor nach Gleichung (6.21) die einfache Form an:

$$\begin{aligned} F_H &= 3f_A + f_B && \text{für } (hkl) \text{ gerade oder ungerade,} \\ F_H &= 0 && \text{für } (hkl) \text{ gerade und ungerade gemischt.} \end{aligned} \quad (6.22)$$

Liegt die A_3B -Legierung geordnet vor, erhält man für die gemischten Reflexe $F_H \neq 0$. Man spricht von Überstrukturreflexen, deren Strukturfaktor vom Ordnungsgrad S abhängt:

$$F_H = S(f_A - f_B) \quad \text{für Überstrukturreflexe.} \quad (6.23)$$

Die Differenz der atomaren Streufaktoren bestimmt ebenfalls die Stärke der Überstrukturreflexe, die daher wesentlich schwächer als die Hauptreflexe sind. Ordnung läßt sich nur für $f_A \neq f_B$ röntgenographisch sichtbar machen. Für $f_A = f_B$ (z.B. KCl) müßte eine andere Strahlungsart, z.B. Neutronen, eingesetzt werden.

Für Ni_3Al ergibt sich nun der Strukturfaktor zu:

$$\begin{aligned} F_H &= 3f_{Ni} + f_{Al} && \text{für Hauptreflexe z.B. } (200), (220), \\ F_H &= S(f_{Ni} - f_{Al}) && \text{für Überstrukturreflexe z.B. } (100), (110) \end{aligned} \quad (6.24)$$

Setzt man den Strukturfaktor für die Überstrukturreflexe aus Gleichung (6.24) in Gleichung (6.13) ein, ergibt sich die Abhängigkeit des integralen

Reflexionsvermögens vom Ordnungsgrad:

$$R_{kin} = \left(\frac{r_o \lambda |S(f_{Ni} - f_{Al})| e^{-M}}{V} \right)^2 T_o d_{hkl} e^{-\mu T_o} . \quad (6.25)$$

Man erhält daraus den Ordnungsgrad S:

$$S = \frac{V}{r_o e^{-M} \lambda |f_{Ni} - f_{Al}|} \left(\frac{R_{kin}}{d_{hkl} \cdot T_o} e^{-\mu T_o} \right)^{1/2} . \quad (6.26)$$

S läßt sich also direkt durch Messen der Überstrukturreflexe ermitteln, wenn $R_m \approx R_{kin}$. Gleichung (6.26) setzt allerdings die Kenntnis aller verwendeten Parameter voraus. Das läßt sich umgehen, wenn mit den Hauptreflexen normiert wird. Die Bildung des Quotienten der integralen Reflexionsvermögen aus Gleichung (6.13) für die Hauptreflexe (Index: H) und Überstrukturreflexe (Index: Ü) ergibt für $R_m \approx R_{kin}$ mit $\sin \theta_B \approx \theta_B$:

$$\frac{R_m^Ü}{R_m^H} = \frac{|F_H^Ü|^2 (e^{-M^Ü})^2 \theta_B^H}{|F_H^H|^2 (e^{-M^H})^2 \theta_B^Ü} = \frac{S^2 |f_{Ni} - f_{Al}|^2 (e^{-M^Ü})^2 \theta_B^H}{|3f_{Ni} + f_{Al}|^2 (e^{-M^H})^2 \theta_B^Ü} \quad (6.27)$$

Daraus errechnet sich der Ordnungsparameter zu

$$S^2 = \frac{R_m^Ü |3f_{Ni} + f_{Al}|^2 (e^{-M^H})^2 \theta_B^Ü}{R_m^H |f_{Ni} - f_{Al}|^2 (e^{-M^Ü})^2 \theta_B^H} . \quad (6.28)$$

Neben den beiden temperaturunabhängigen Größen Streufaktor und Braggwinkel enthält die obige Gleichung nur noch die Messwerte R_m^i und den noch zu bestimmenden Debye-Waller-Faktor, der die intensitätsmindernde Wärmeschwingung der Atome um ihre Gleichgewichtslage berücksichtigt.

Bei kubischen Kristallen werden die Intensitäten der Reflexe um den Debye-Waller-Faktor

$$e^{-M} = e^{-B \left(\frac{\sin \theta_B}{\lambda} \right)^2} \quad (6.29)$$

vermindert.

B ist eine materialcharakteristische Konstante, die vom mittleren Verschiebungsquadrat $\langle u^2 \rangle$ der Schwingungen abhängt:

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle \quad (6.30)$$

Nach /94/ gilt für B der Ausdruck

$$B = \frac{6h^2}{m_a k \theta_D} \left[\frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right] \quad (6.31)$$

h - Plank'sches Wirkungsquantum, m_a - Atommasse, θ_D - Debye- Temperatur).

$\phi(x)$ ist die Debye-Funktion:

$$\phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{z \, dz}{e^z - 1} \quad \text{mit } x = \theta_D/T \quad (6.32)$$

Sie liegt z.B. in /95/ für verschiedene x tabelliert vor. Die Debye - Temperatur für Ni_3Al ($\theta_D = 360 \text{ K}$) kann aus /96/ entnommen werden. Der so ermittelte Debye-Waller-Faktor e^{-M} ist in Fig. 6.7 für die beiden Reflexe (200) und (100), die zur Bestimmung von S(T) gemessen wurden, aufgetragen. Der Überstrukturreflex nimmt wegen des kleineren $\frac{\sin \theta_B}{\lambda}$ - Wertes nur schwach mit der Temperatur ab.

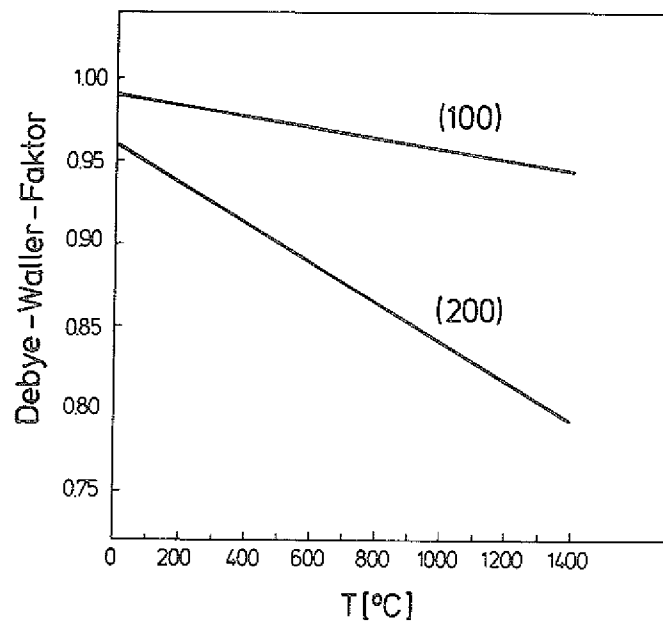


Fig. 6.7: Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller-Faktors von Ni_3Al für verschiedene Reflexe (hkl).

6.1.4. Durchführung der Messungen

Die gammadiffraktometrischen Messungen zur Bestimmung des temperaturabhängigen Ordnungsparameters wurden an zwei Kristallen unterschiedlicher Zusammensetzung durchgeführt.

Kristall 1: $\text{Ni}_{77.8}\text{Al}_{22.2}$

- zweiphasig γ/γ' , Orientierung $\langle 110 \rangle$

Kristall 2: $\text{Ni}_{76.0}\text{Al}_{24.0}$ + 500 wtpm B

- phasenrein γ' , Orientierung $\langle 100 \rangle$.

Die Ni-reichen Einwaagen ergaben sich, da es aufgrund der Topologie des Phasendiagramms entsprechend den Ausführungen in Kapitel 3 nicht möglich war,

einen genau stöchiometrischen Kristall ($\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$) zu züchten. Die beiden Kristalle wurden nach der Czochralski-Methode mit 3 mm/h gezogen und anschließend funkenerosiv bearbeitet. Die so hergestellten Zylinderstücke waren 20 mm lang und 10 mm (Kristall 1) bzw. 12 mm (Kristall 2) im Durchmesser.

Der im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Probentisch am Gammadiffraktometer besteht aus einem wassergekühlten Rezipienten, in den eine Drehdurchführung für einen ebenfalls wassergekühlten Kupferdrehteller hineinragt. Letztere ist im Rezipienten gelagert und trägt die Graphit-Heizelemente sowie den Probenaufbau, dargestellt in Fig. 6.8. Die Kristalle konnten mittels

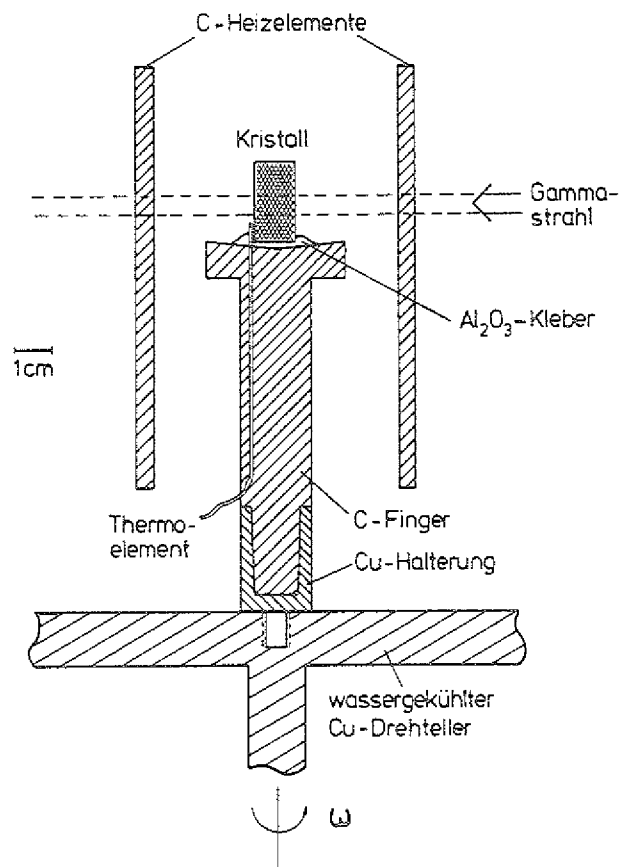


Fig. 6.8: Prinzipskizze des Probentisches am Gammadiffraktometer zur Aufnahme von Rocking-Kurven bis ca. 1400°C .

eines Al_2O_3 -Klebers (Durapot 801, Fa. Cotronics Corp., N.Y.) auf einem Graphit-Finger befestigt werden, der seinerseits in einem Kupferschuh sitzt. Über ein in der Nähe des Kristalls befestigtes Thermoelement wurde die Temperatur überwacht. Zur Aufnahme von Rocking-Kurven wird die Drehvorrichtung von einem außerhalb des Rezipienten liegenden Schrittmotor mit $18''/\text{Schritt}$ und einer Reproduzierbarkeit von $\pm 4''$ angetrieben.

Mit den plattenförmig ausgearbeiteten Graphit-Heizelementen (40 V, 8 KW) war es möglich, über einen PID-Regler die Temperatur bei ca. 1300°C auf $\pm 1^\circ\text{C}$ konstant zu halten. Um Abstrahlungsverluste zu vermeiden, wurde die Heizzelle innerhalb des Rezipienten mit 20 mm Graphitfilz isoliert. Wegen der geringen Ordnungszahl von Kohlenstoff wird der γ -Strahl beim Durchringen des Ofens wenig absorbiert ($\mu \approx Z^4$, Z - Ordnungszahl). Die in der Rezipientenwand eingebauten Gammastrahl-"fenster" bestanden aus 1.5 mm starkem Alu-Blech. Insgesamt sank die Primärstrahlintensität durch den Ofenaufbau auf 75%. Die gesamte Anlage ist so konzipiert, daß in einer weiteren Ausbaustufe die Kristallzucht von Ni-Legierungen direkt am Gammadiffraktometer betrieben werden kann, um Aussagen über das Stadium des Auftretens von Kristallimperfectionen gewinnen zu können.

Die um den Faktor 10 geringere Reflektivität der Überstruktureflexe im Vergleich zu den Hauptreflexen gebot die Aufnahme von Rocking-Kurven nur mit "frischer" Gammaquelle.

Die Messzeit pro Rocking-Kurve variierte je nach Kristallqualität, Reflektivität und Primärstrahlintensität zwischen 0.3 und 8 h. Dabei wurden mindestens 1000 Impulse im Maximum der Beugungskurve angestrebt (ca. 3% Fehler). Der Druck im Rezipienten betrug ca. 10^{-6} mbar. Meist wurden in 100°C -Schritten bei konstanter Temperatur der Haupt- und Überstruktureflex nacheinander vermessen.

6.1.5. Ergebnisse und Diskussion

Die Rocking-Kurven der für Ordnungsparameterbestimmung ausgewählten Kristalle sind dargestellt in Fig. 6.9. Aufgrund der Zweiphasigkeit (γ/γ') des $\text{Ni}_{77.8}\text{Al}_{22.2}$ -Kristalls zeigt dieser eine inhomogene Mosaikstruktur. Dagegen zeigt der B-dotierte (phasenreine) $\text{Ni}_{76.0}\text{Al}_{24.0}$ -Kristall eine ideal gaussförmige Reflexionskurve. Die Form der Überstrukturreflexe stimmen bei beiden

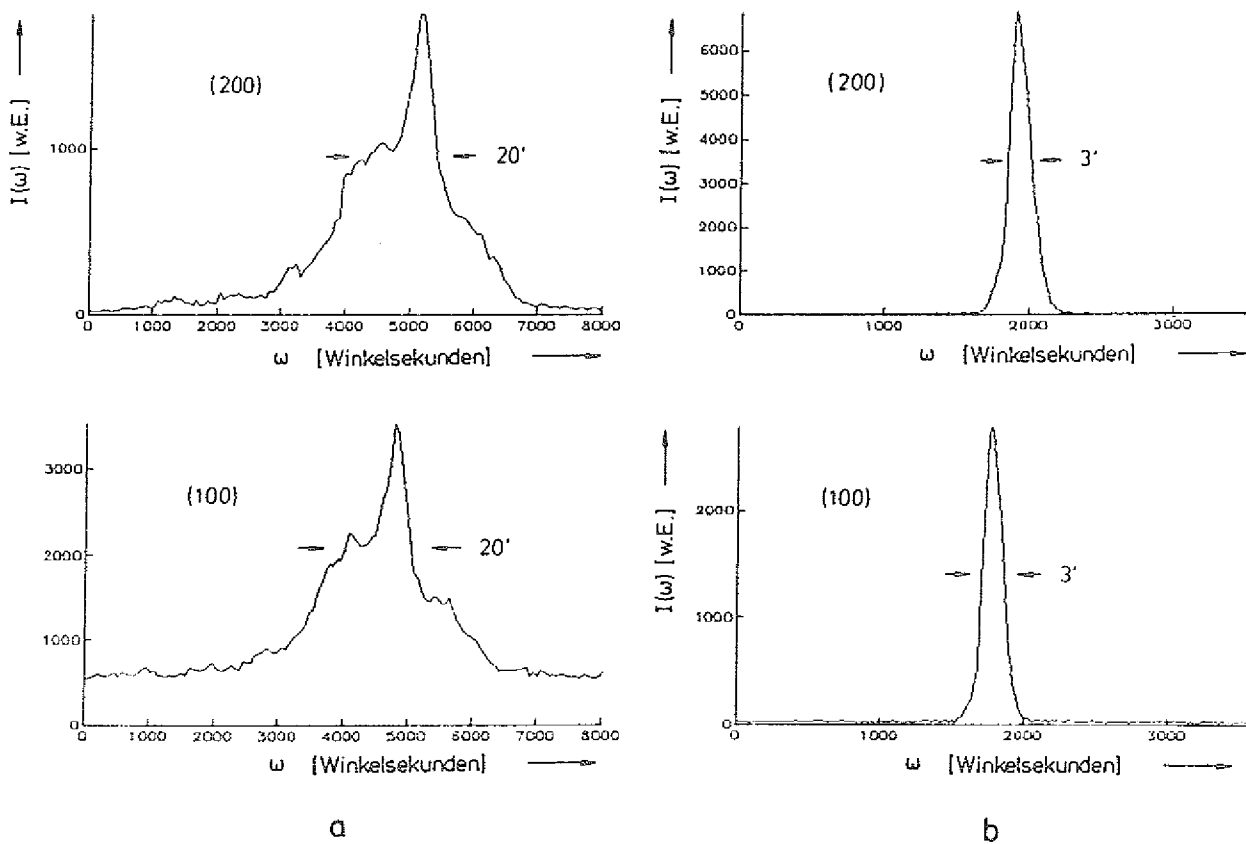


Fig. 6.9: Haupt- und Überstrukturreflexe bei Raumtemperatur für die Kristalle $\text{Ni}_{77.8}\text{Al}_{22.2}$ (a) und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 500 \text{ wtpm B}$ (b); 316 keV.

Kristallen mit der des Hauptreflexes überein, obwohl sich die Extinktionslängen um einen Faktor 4.6 (Tab. 6.2) unterscheiden. Es liegen also keine

(sekundären) Extinktionseffekte vor. Wie der Tabelle 6.3 zu entnehmen, erreichen die bei Raumtemperatur gemessenen integralen Reflexionsvermögen R_m fast die nach der kinematischen Theorie berechneten (Gleichung 6.20 und 6.25) Werte.

Tab. 6.3 Gemessenes (R_m) und errechnetes (R_{kin}) integrales Reflexionsvermögen der verwendeten Kristalle.

	Ni _{77.8} Al _{22.2}		Ni _{76.0} Al _{24.0} +0.05 wt% B	
	R_m	R_{kin}	R_m	R_{kin}
(200)	$(1.87 \pm 0.06) \cdot 10^{-4}$	$2.07 \cdot 10^{-4}$	$(1.91 \pm 0.05) \cdot 10^{-4}$	$2.13 \cdot 10^{-4}$
(100)	$(1.48 \pm 0.08) \cdot 10^{-5}$	$1.99 \cdot 10^{-5}$	$(1.98 \pm 0.07) \cdot 10^{-5}$	$2.05 \cdot 10^{-5}$
	$T_0 = 10 \text{ mm}$		$T_0 = 12 \text{ mm}$	

Eine Ausnahme bildet der (100)-Reflex des Ni_{77.8}Al_{22.2}-Kristalls. Hier macht sich der Einfluß der γ -Phase bemerkbar. Sie trägt zum Hauptreflex, jedoch wegen ihrer ungeordneten Struktur nicht zum Überstrukturreflex bei. Der Anteil der γ -Phase wurde nach Auswertung von licht- und elektronenoptischen Bildern zu ca. 12% bestimmt. Die gemessenen integralen Reflexionsvermögen $R_m^{(hkl)}$ in Abhängigkeit von der Temperatur für den Ni_{77.8}Al_{22.2}-Kristall sind in Fig. 6.10 dargestellt. Die Intensität des Hauptreflexes nimmt entsprechend dem Debye-Waller-Faktor ab. Der Überstrukturreflex zeigt wegen der schwächeren Temperaturabhängigkeit (Fig. 6.7) und wegen des größeren Fehlers in der Bestimmung des Integrals ein zunächst konstantes Verhalten. Erst oberhalb von 1200°C tritt eine signifikante Verringerung der Überstrukturintensität ein. Sie indiziert den Beginn der Unordnung. Völlige Unordnung wird 30 °C vor dem Schmelzpunkt bei $T_c = 1330^\circ\text{C}$ erreicht. Setzt man die

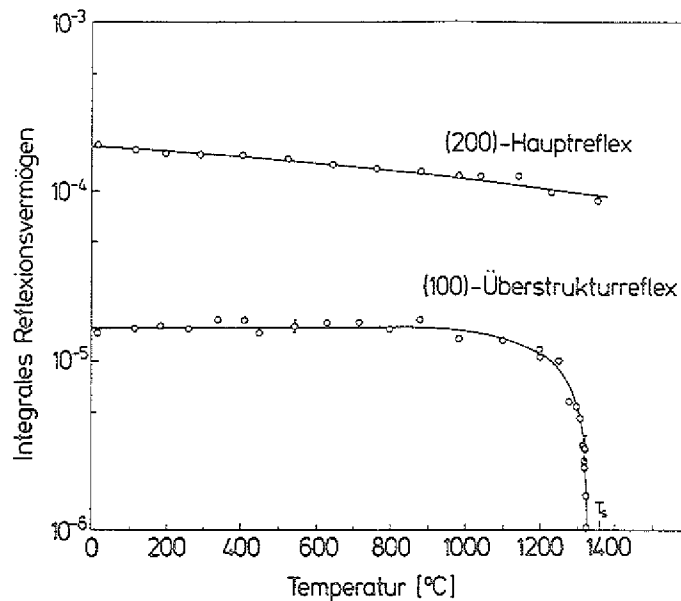


Fig. 6.10: Temperaturabhängigkeit des integralen Reflexionsvermögens für den $\text{Ni}_{77.8}\text{Al}_{22.2}$ -Kristall.

$R_m^{(hkl)}$ -Werte in Gleichung (6.28) ein, ergibt sich die gesuchte Temperaturabhängigkeit des langreichweitigen Ordnungsgrades $S(T)$, dargestellt in Fig. 6.11. Der Durchschnittswert für den unteren und mittleren Temperaturbereich beträgt $S_{\text{exp}} = 0.95$ und liegt damit höher als der nach Gleichung (6.1) errechnete theoretische Wert $S_{\text{th}} = 0.86$. Die Abweichung kann durch die bei diesem Kristall vorliegende inhomogene Mosaikstruktur aber auch durch die Fehler in den verwendeten Konstanten (Atomformfaktoren, Debye-Waller-Faktor bzw. Debye-Temperatur) hervorgerufen werden. Ein nach der Bragg-Williams-Theorie vorhergesagten Hystereseffekt in $S(T)$ konnte nicht bestätigt werden: die Intensitäten des Überstrukturreflexes (Fig. 6.10) enthalten sowohl Abkühlungs- als auch Aufheizpunkte und liegen im Rahmen des Fehlers auf einer Kurve.

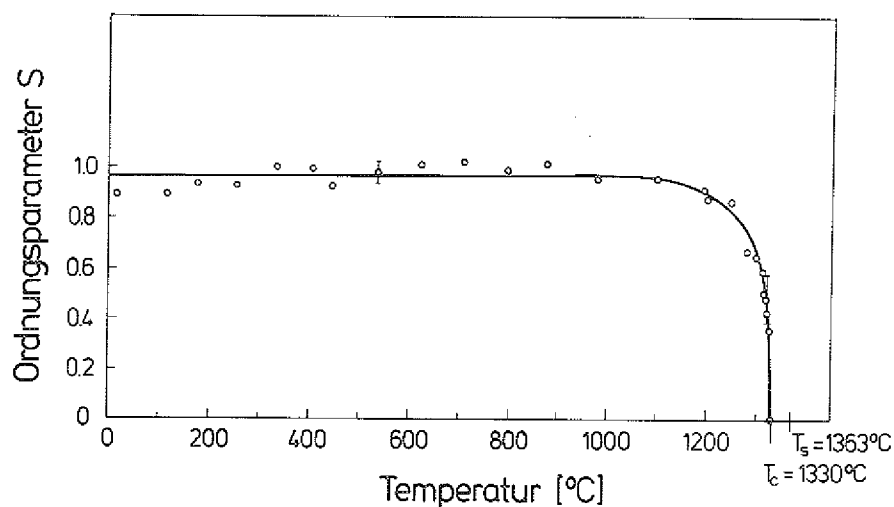


Fig. 6.11: Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrades für den $\text{Ni}_{77.8}\text{Al}_{22.2}$ -Kristall.

An dieser Stelle erhebt sich die Frage, worin der strukturelle Unterschied zwischen der ungeordneten γ' -Phase und der γ -Phase besteht. Neben einer evtl. vorhandenen Nahordnung der γ' -Phase scheinen die beiden Phasen nur im Gitterparameter voneinander abzuweichen.

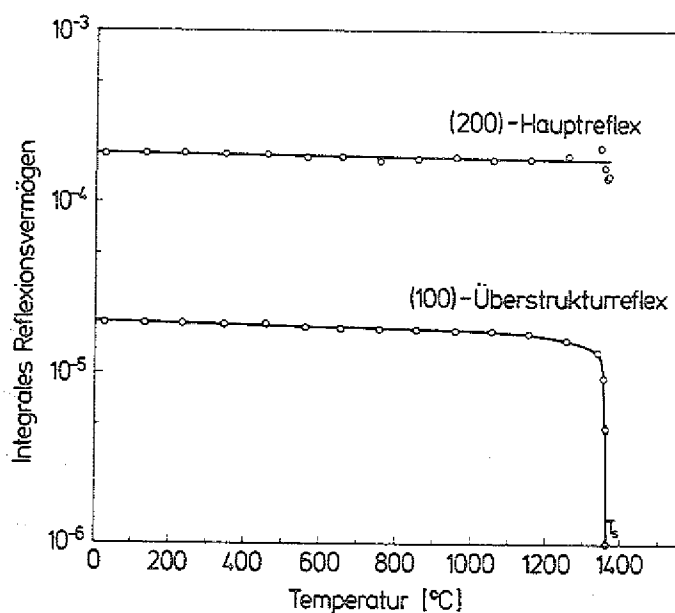


Fig. 6.12: Temperaturabhängigkeit des integralen Reflexionsvermögens für den Bor-dotierten $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$ -Kristall.

Für den phasenreinen $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$ + 500 wtpm B - Kristall sind die analogen Funktionen in Fig. 6.12 und Fig. 6.13 dargestellt. Das Reflexionsvermögen des (200)-Reflexes zeigt eine zu schwache Abnahme mit der Temperatur. Dies täuscht bei mittleren Temperaturen die Verringerung des Ordnungsgrades vor. Erst bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes verringert sich die Intensität des (200)-Reflexes entsprechend dem Debye-Waller-Faktor. Der

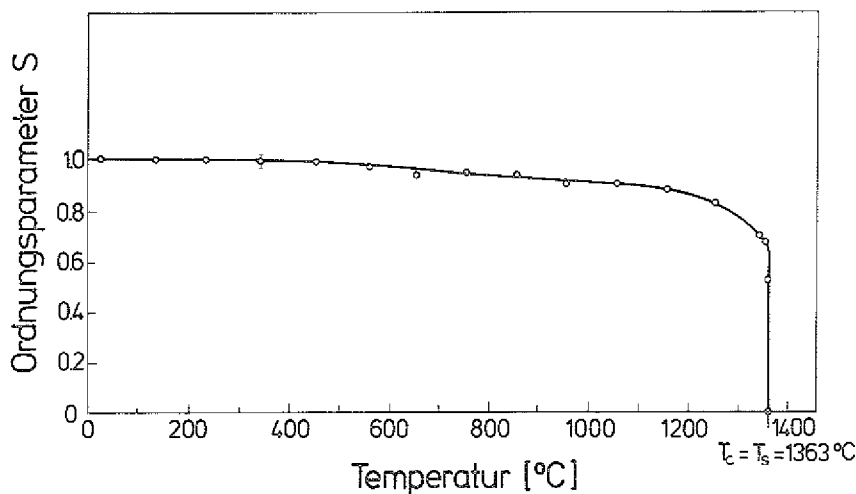


Fig. 6.13: Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrades für den Bor-dotierten $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$ -Kristall.

starke Abfall des Ordnungsgrades setzt bei $T = 1351^{\circ}\text{C}$ ein und ist typisch für einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang 1. Ordnung. Die höchste Temperatur, bei der die Reflexe gemessen wurden, betrug 1362°C . Eine Intensität im Überstrukturreflex konnte nicht mehr registriert werden. Aufgrund von Temperaturschwankungen schmolz die Probe kurz danach, so daß evtl. vorhandene Hystereseeffekte nicht beobachtet werden konnten. Im Rahmen der Temperaturkonstanz von $\pm 1^{\circ}\text{C}$ wird daher die Ordnungs-Unordnungs-Übergangstemperatur T_c für phasenreines Ni_3Al mit dem Schmelzpunkt gleichgesetzt ($T_c = T_s$).

Für zukünftige Untersuchungen ist eine Temperaturkonstanz von $\pm 0.1^\circ\text{C}$ anzustreben, um detaillierte Aussagen über den Verlauf von $S(T)$ in der Nähe des Schmelzpunktes zu erhalten. Bei dem B-dotierten $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$ -Kristall wird $S_{\text{exp}} = 1$ bei Raumtemperatur. Der theoretische Wert für maximale Ordnung dieser Konzentration liegt mit $S_{\text{th}} = 0.95$ ebenfalls etwas niedriger.

Auch ohne eine spezielle Temperaturbehandlung zeigten die Kristalle wegen des langsamen Herstellungsprozesses eine für die jeweilige Konzentration maximale Ordnung. Darüberhinaus stellt sich die Ordnung in Ni_3Al so rasch ein, daß es selbst mit Schnellerstarrungsmethoden wie z.B. Klatschkühlung (Abkühlgeschwindigkeit $\approx 10^6$ K/s) nicht möglich ist, ungeordnetes γ' abzuschrecken /65/.

Das Einstellen der völligen Unordnung am Schmelzpunkt von Ni_3Al reicht jedoch aus, um in splat-Proben Antiphasendomänen (APD) zu erzeugen, die in Fig. 6.14a dargestellt sind. Die Größe der APD beträgt ca. $0.1\text{--}0.3\ \mu\text{m}$ und ist damit um einen Faktor 10 geringer als die der Körner ($1\text{--}2\ \mu\text{m}$), Fig.

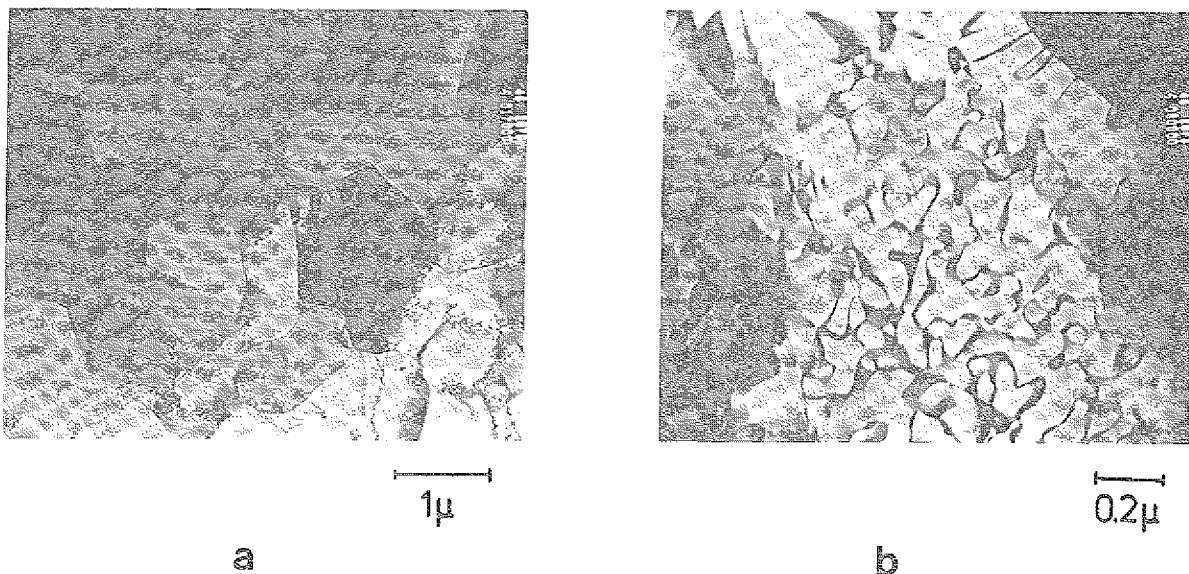
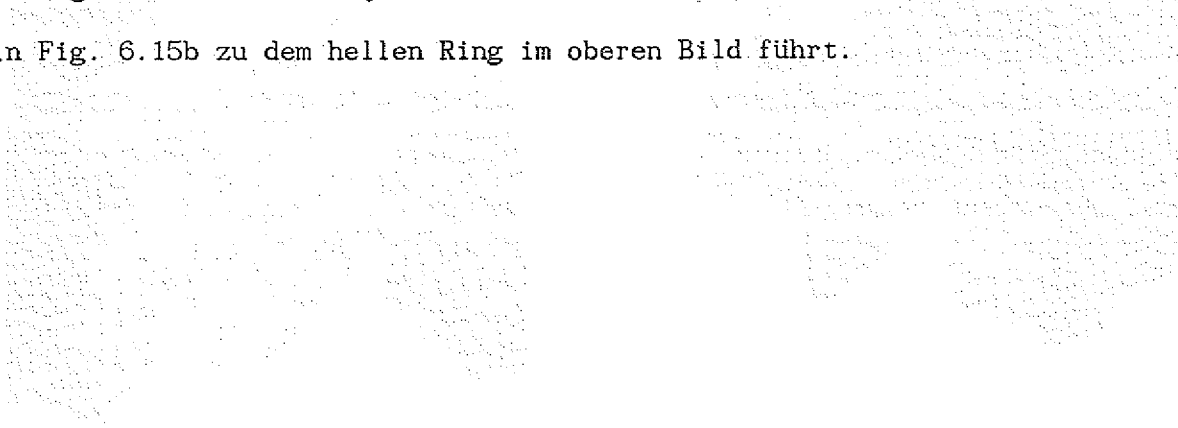


Fig. 6.14: TEM-Aufnahmen einer $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$ -splat-Probe; Kornstruktur (a) und Antiphasendomänen (b).

6.14b. Es erstarrt also aus der Schmelze zunächst ungeordnetes γ' . Innerhalb der Körner entstehen anschließend in einem Keimbildungsvorgang Ordnungsdomänen, die Antiphasengrenzen (APB) bilden, wenn sie aneinanderstoßen. Dieser Zustand wird in den splat-Proben eingefroren. Bei einem weiteren Temperprozess würde sich das Domänengefüge durch Ostwald-Reifung zum APB-freien Kristall vergrößern.

Ebenso trat für den $\text{Ni}_{77.8}\text{Al}_{22.2}$ -Kristall eine Morphologieänderung beim Überschreiten von T_c ein. Fig. 6.15 zeigt Querschnitte dieses Kristalls. Die γ/γ' -Morphologie nach der Kristallzüchtung (a) ist geprägt durch die an der Phasengrenze herrschenden Strömungsbedingungen. Die γ' -Bereiche sind ca. $10\text{--}20\mu\text{m}$ groß. Nach Temperaturerhöhung auf $T > T_c$ und anschließendem Abkühlen (durch Abschalten des Ofens) ergibt sich ein wesentlich feineres und homogeneres γ/γ' -Gefüge mit einer mittleren Größe der γ' -Teilchen von $3.7\mu\text{m}$. Auch hier wachsen die ungeordneten, evtl. noch nahgeordneten, γ' -Bereiche über Keimbildungseffekte bis sie, entsprechend der Konode im Zweiphasengebiet, durch die γ -Phase begrenzt wurden. Da die Temperaturbehandlung im Hochvakuum durchgeführt wurde, dampfte Material aus dem Randbereich der Probe ab, das in Fig. 6.15b zu dem hellen Ring im oberen Bild führt.



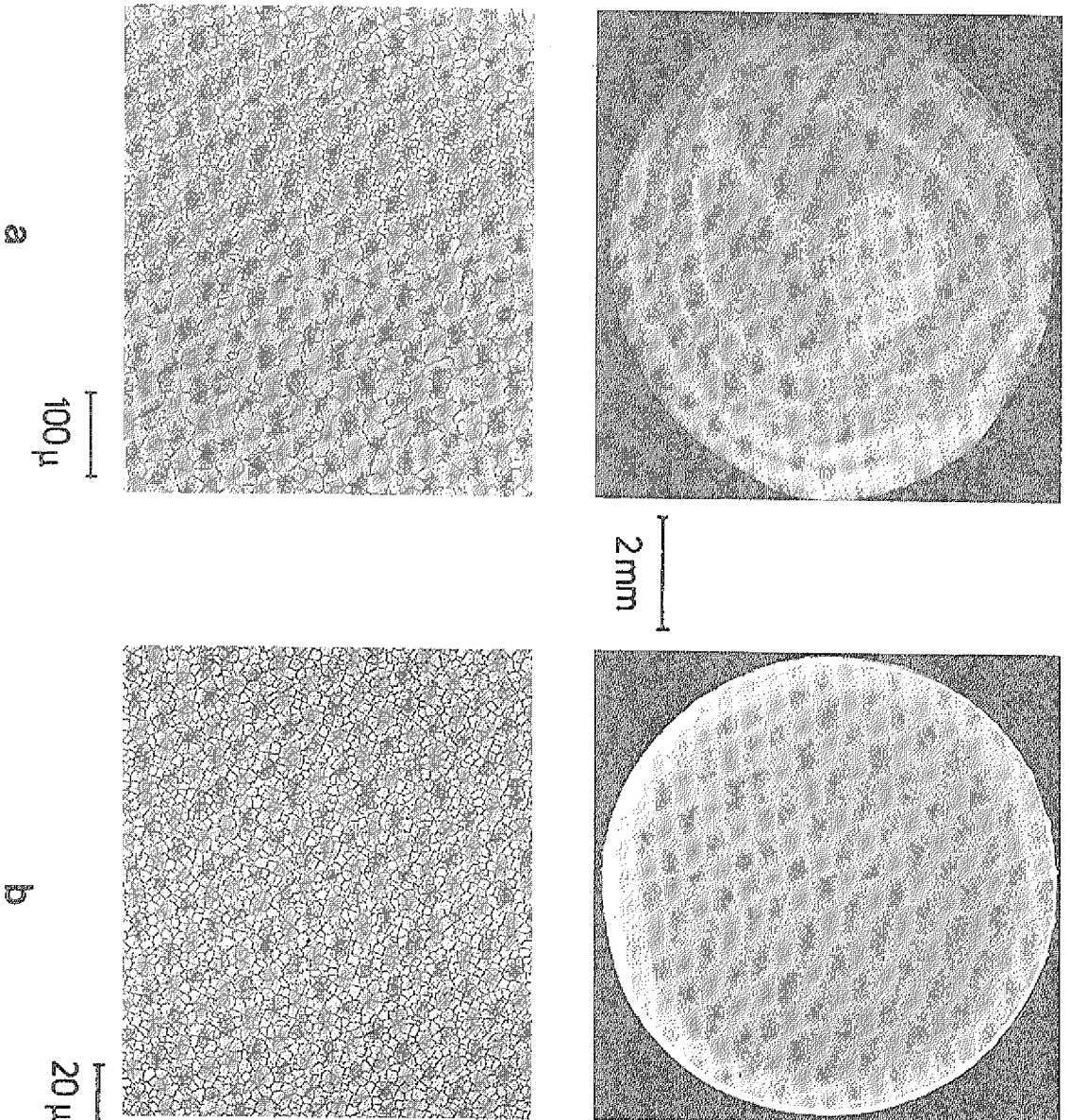


Fig. 6.15: Schliffbilder senkrecht zur Erstarrungsrichtung des $\text{Ni}_{77.8}\text{Al}_{22.2}$ -Kristalls: wie gewachsen (a) und nach Überschreitung von T_c (b); dunkel: γ/γ' -Phasen, hell: γ' -Phase.

6.2. Vergleich mit der Literatur

Die in der Literatur beschriebenen Ordnungs-Unordnungs-Untersuchungen an Ni_3Al sind mit Röntgenbeugung bis ca. 1000°C /9,97,98/ bzw. 1306°C /96/ durchgeführt worden. Einen Hinweis auf den Verlust der Fernordnung ist dabei nicht aufgetreten, so daß sich die Auffassung durchgesetzt hat, Ni_3Al ist

bis zum Schmelzpunkt geordnet. Dabei gibt es zwei Arbeiten, die das Erreichen der Unordnung vor dem Schmelzpunkt andeuten. Corey und Lisowsky /99/ stellten bei Widerstandsmessungen an einer $\text{Ni}_{77}\text{Al}_{23}$ -Probe ein scharfes Minimum bei 1330°C fest, das sie als Beginn der Unordnung interpretierten. Phasenreines γ' wurde in ihrer Arbeit nicht untersucht. Der einzige direkte Hinweis auf ungeordnetes γ' wird von Corey und Potter /100/ geliefert: Sie schreckten eine $\text{Ni}_{74.8}\text{Al}_{25.2}$ -Probe in Wasser von 1350°C ab und beobachteten mittels Röntgenbeugung ein starkes Anwachsen des Überstrukturreflexes beim Anlassen auf 250°C .

Eine sehr indirekte Methode zu Bestimmung von T_c wählte Cahn /101/. Um der Schwierigkeit der hohen Temperaturen aus dem Weg zu gehen, legierte er Fe zu Ni_3Al , um T_c zu senken. Dilatometrisch bestimmte er T_c in Abhängigkeit vom Eisengehalt und extrapolierte anschließend die Werte für unlegiertes Ni_3Al . Er kam zu dem Schluß, daß für stöchiometrisches Ni_3Al die Ordnungs-Unordnungs-Übergangs-Temperatur 65°C oberhalb des Schmelzpunktes liegt. Nur für Ni-reiches Ni_3Al ($c_{\text{Ni}} \geq 77 \text{ at\%}$) findet das Einsetzen der Ordnung erst nach dem Erstarren statt.

6.3 Bestimmung der Ordnungs- und Antiphasengrenzenenergie

Nach Gleichung (6.5) und (6.6) ist es möglich, die Ordnungsenergie V und damit auch die Antiphasengrenzenenergie σ_{APB} für verschiedene (hkl) zu bestimmen. σ_{APB} repräsentiert die Energie pro Einheitslänge, die eine Versetzung bei der Bewegung in einem geordneten Material zusätzlich aufbringen muß.

Mit $T_c = 1363^{\circ}\text{C}$ für phasenreines γ' ergibt sich für die Ordnungsenergie:

$$V = -1.17 \cdot 10^{-20} \text{ J pro Atom}$$

Maximale Ordnung vorausgesetzt, erhält man damit für die (111)- Ebenen die APB-Energie:

$$\sigma_{\text{APB}}(111) = 107 \text{ mJ/m}^2 .$$

Zum Vergleich ergibt sich für Cu_3Au ($T_c=390^\circ\text{C}$) nach /102/:

$$\text{Cu}_3\text{Au} \left\{ \begin{array}{l} V = -4.76 \cdot 10^{-21} \text{ J pro Atom} \\ \sigma_{\text{APB}}(111) = 39 \text{ mJ/m}^2 \end{array} \right. .$$

Wie die Tabelle 6.4 zeigt, weicht der in dieser Arbeit erstmalig durch Bestimmung der Ordnungs-Unordnungs-Übergangs-Temperatur errechnete Wert für σ_{APB} in Ni_3Al nicht von dem anderer Autoren ab.

Tab. 6.4 APB-Energie σ_{APB} für (111)-Ebenen in Ni_3Al .

$\sigma_{\text{APB}}[\text{mJ/m}^2]$	Referenz
112	Cahn, /101/
140	Veyssiere, /103/
83	Hillier, /104/
140	Ardell, /105/
107	diese Arbeit

6.4. Auswertung der Rocking-Kurven-Halbwertsbreite

Die homogene Mosaikstruktur des Bor-dotierten $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$ -Kristalls erlaub-

te eine Auswertung der Rocking-Kurven-Halbwertsbreite (HWB), die in Fig. 6.16 über der Temperatur für den Haupt- und Überstrukturreflex aufgetragen ist. Zu erwarten wäre ein leichter Anstieg der HWB bei steigender Tempera-

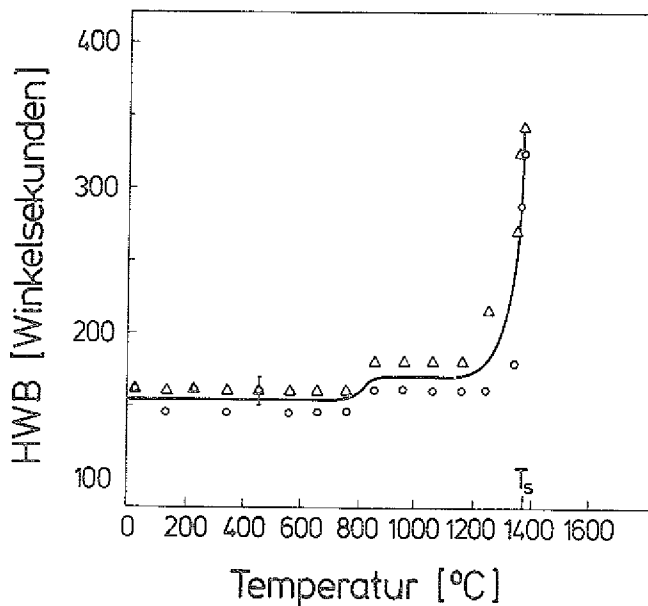


Fig. 6.16: Temperaturabhängigkeit der Rocking-Kurven-Halbwertsbreite für den Haupt- (Δ) und Überstrukturreflex (o) des $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}+500$ wtppm B-Kristalls.

tur, da die thermisch diffuse Streuung eine leichte Erhöhung des Untergrundes verursacht. Man erkennt allerdings eine starke Erhöhung der HWB ab ca. 1300 °C. Dies kann wie folgt interpretiert werden:

Nachdem in dieser Arbeit vorgeschlagenen Phasendiagramm (Fig. 3.5) liegt der Homogenitätsbereich der γ' -Phase so stark auf der Ni-reichen Seite, daß sich der Legierungszustandspunkt für $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$ oberhalb ca. 1300 °C in das Zweiphasengebiet $\beta + \gamma'$ verlagert. Es bilden sich also in der γ' -Matrix Ausscheidungen der β -Phase, die zunächst zum Matrixgitter kohärent sein können. Metastabile Ausscheidungen werden hier bevorzugt entstehen, da die thermodynamische Gleichgewichtsphase (β , bcc) mit der Matrix inkohärent ist, so

daß ihre Bildung durch eine Oberflächenenergie zwischen den Phasen erschwert ist. Die metastabilen kohärenten Ausscheidungen wachsen, bis sie durch Versetzungsbildung in den inkohärenten Gleichgewichtszustand übergehen. Fig. 6.17 veranschaulicht die Verhältnisse.

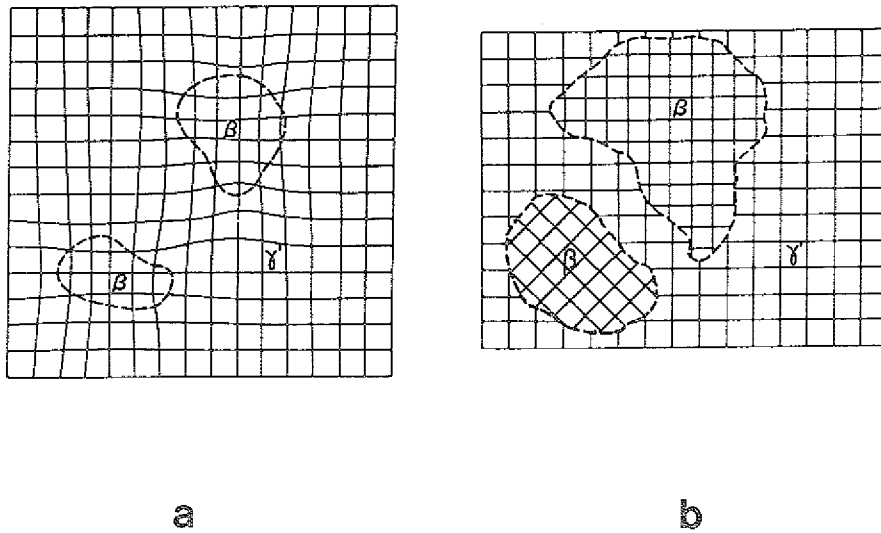


Fig. 6.17: Kohärente (a) und inkohärente (b) Ausscheidungen der β -Phase in der γ' -Matrix.

Das Auftreten der metastabilen β -Phase ist mit einer Gitterverzerrung der γ' -Matrix verbunden, da es wegen der verschiedenen Gitterparameter zu Anpassungsschwierigkeiten kommt. Die Gitterverzerrungen führen zu einer Verbreiterung der Rocking-Kurven und damit zu einer Erhöhung der HWB. Dadurch findet das neue Phasendiagramm unter der Voraussetzung, daß die Bor-Dotierung keinen signifikanten Einfluß ausübt, eine zusätzliche Bestätigung.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ Westbrook J.H., Trans. Met. Soc. AIME 209 (1957) 898
- /2/ Aoki K., Izumi O., J. Jpn. Inst. Met. 43 (1979) 1190
- /3/ Flinn P.A., Trans. Met. Soc. AIME 218 (1960) 145
- /4/ Kear B.H., Wilsdorf G.F., Trans. Met. Soc. AIME 224 (1962) 382
- /5/ Wee D.M., Noguchi O., Oya Y., Suzuki T., Trans. Jpn. Inst. Met. 21
(1980) 237
- /6/ Suzuki T., Oya Y., Wee D.M., Acta Met. 28 (1980) 301
- /7/ Liu C.T., White C.L., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 39 (1985) 365
- /8/ DasGupta A., Smedskjaer L.C., Legnini D.G., Siegel R.W., Materials
Letters 3 (1985) 457
- /9/ Aoki K., Izumi O., Phys. Stat. Sol.(a) 32 (1975) 657
- /10/ Liu C.T., White C.L., ORNL, interner Bericht (1984)
- /11/ Miller M.K., Horton J.A., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 81 (1987) 117
- /12/ Bohn H.G., Schumacher R., Vianden R.J., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 81
(1987) 123

- /13/ Bohn H.G., Williams J.M., Barrett J.H., Liu C.T., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 81 (1987) 127
- /14/ Miller M.K., Horton J.A., Scripta Met. 20 (1986) 1125
- /15/ Nash P., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 39 (1985) 423
- /16/ Giamei A.F., Pearson D.D., Anton D.L., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 39 (1985) 293
- /17/ Mackay R.A., Ebert L.J., Scripta Met. 17 (1983) 1217
- /18/ Caron P., Khan T., Mat. Sci. Eng. 61 (1983) 173
- /19/ Dreshfield R.L., Met. Progr., No.8 (1986) 43
- /20/ VerSnyder F.L., Giamei A.F., Encycl. Mat. Sci. Eng. 2 (1986) 1202
- /21/ Aoki K., Izumi O., Trans. Jpn. Inst. Met. 19 (1978) 145
- /22/ Mayer G., Clark C.A., Z. Metall, Heft 5 (1975) 479
- /23/ Cahn R.W., Haasen P., eds. "Physical Metallurgy", 3rd ed. Elsevier Science Publisher BV (1983), (hier Artikel von D.R.Gaskell: Metallurgical Thermodynamics)
- /24/ Czochralski J., Z. Phys. Chem.92 c (1917) 219
- /25/ Wilke K.-Th., "Methoden der Kristallzüchtung", Harri Deutsch Verlag, Frankfurt (1963)

- /26/ Wenzl H., Kristall-Labor-Führer und Bericht, JUL-944-FF (1973)
- /27/ Ueda R., Mullin J.B., Crystal Growth and Characterization, North Holland Publishing Company, Amsterdam (1975)
- /28/ Greenspan H.P., "The Theory of Rotating Fluids", Cambridge Univ. Press, Cambridge (1968)
- /29/ Carruthers J.R., Nassau K., J. Appl. Phys. 39 (1968) 5205
- /30/ Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K., Wagman D.D., "Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements", American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1973)
- /31/ Hilpert K., persönliche Mitteilung (1987)
- /32/ Pamplin B.R., The Science of the Solid State, Vol. 6, Crystal Growth, Pergamon Press, Oxford, (1975)
- /33/ Johnston G.R., Palmer L.D., High Temperatures-High Pressures 12 (1980) 261
- /34/ Bridgman P.W., Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 60 (1925) 305
- /35/ Higginbotham G.J.S., Mat. Sci. and Techn. (GB) 2 (1986) 442
- /36/ McLean M., "Directionally Solidified Materials for High Temperature Service", The Metals Society, London (1983)

- /37/ Landau L.D., Lifschitz E.M., Lehrbuch der theoretischen Physik VI: Hydrodynamik, Akademic Verlag, Berlin (1978)
- /38/ Jischa M., "Konvektiver Impuls-, Wärme- und Stoffaustausch", Vieweg, Braunschweig (1982)
- /39/ Pamplin B.R., Crystal Growth, Pergamon Press, Oxford (1975)
- /40/ Mihelcic M., Wingerath K., Pirron Chr., J. Cryst. Growth 69 (1984) 473
- /41/ Mihelcic M., Wingerath K., J. Cryst. Growth 82 (1987) 318
- /42/ Mihelcic M., Schröck-Pauli C., Wingerath K., Wenzl H., Uelhoff W., van der Hart A., KFA-Jülich-Report, JÜL-1745 (1981)
- /43/ Kopetsch H. persönliche Mitteilung (1987)
- /44/ Kopetsch H., "Das Stefan-Problem bei der Kristallzucht nach Czochralski", Diss. RWTH Aachen (1987)
- /45/ Scheil E., Z. Metallk. 34 (1942) 70
- /46/ Burton J.A., Prim R.C., Slichter W.P., J. Chem. Phys. 21 (1953) 1987
- /47/ Gwyer A.G.C., Z. Anorg. Chemie 57 (1908) 133
- /48/ Iiataka I., Tetsu-to-Hagane 10 (1924) 1
- /49/ Westgren A., Ekman W., Ark Kemi Min. Geol. B 10 (1930), zitiert nach
- /50/

- /50/ Bradley A.J., Taylor A., Proc. Roy. Soc. 159 (1937) 56
- /51/ Alexander W.O., Vaughan N.B., J. Inst. Metals 61 (1937) 247
- /52/ Lyman T., Boyer H.E., Carnes W.J., eds., Metals Handbook, 8th ed., (1973) 262
- /53/ Hansen M., Anderko K., Constitution of Binary Alloys, 2nd ed., McGraw Hill, New York (1958) 118
- /54/ Schramm J., Z. Metallk., Jg. 33, Heft 10 (1941) 347
- /55/ Groeber H., Hauk V., Z. Metallk., Jg. 41, Heft 8 (1950) 283
- /56/ Floyd R.W., J. Inst. Metals 80 (1951 - 1952) 551
- /57/ Taylor A., Floyd R.W., J. Inst. Metals 81 (1952 - 1953) 25
- /58/ Schöbel J.D., Stadelmaier H.H., Z. Metallk., Jg. 53, Heft 5 (1962) 326
- /59/ Baker I., Horton J.A., Schulson E.M., Metallography 19 (1986) 63
- /60/ Chang K.M., Huang S.C., Taub A.I., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 28 (1984) 401
- /61/ Smithells C.J., ed., "Metals Reference Book", 5th ed. Butterworth, London (1976)
- /62/ Koch C.C., Liu C.T., Stoloff N.S., eds., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 39 (1985)

/63/ Pope D.P., Ezz S.S., Int. Met. Rev. 29 (1984) 136

/64/ Horton J.A., DasGupta., Liu C.T., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 39 (1985)
109

/65/ Karthaus E., Diplomarbeit, RWTH Aachen (1986)

/66/ Hellwig A., Diplomarbeit, RWTH Aachen (1986)

/67/ Karasinski T., Patzelt K., Dieker C., Hansen H., Wenzl H., Schober T.,
Jül - Bericht, Jül - 2136 (1987)

/68/ Karasinski T., Diplomarbeit, RWTH Aachen (1987)

/69/ Foiles S.M., Daw M.S., Sandia Report, Sand 86-8874 (1987) 3

/70/ DeBievre P., J. Phys. Chem. Ref. Data 13 (1984) 809

/71/ Hilpert K., Kobertz D., Venugopal V., Miller M., Gerads H., Bremer
F.J., Nickel H., Z. Naturforsch. A 42 (1987) 1327

/72/ Copley S.M., Kear B.H., Trans. Met. Soc. AIME 239 (1967) 977

/73/ McDonnell B.R., Pascoe R.T., Hancock G.F., Newey C.W.A., J. Mat. Sci. 2
(1967) 365

/74/ Aoki K., Izumi O., Trans. Jpn. Inst. Met. 19 (1978) 203

/75/ Hanada S., Watanabe S., Izumi O., J. Mat. Sci. 21 (1986) 203

- /76/ Baker I., Viens D.V., Schulson E.M., J. Mat. Sci. 19 (1984) 1799
- /77/ Stassis C., Kaysser F.X., Loong C.-K., Arch D., Phys. Rev. B 24 (1981) 3048
- /78/ Jackson K.A., Hunt J.D., Trans. Met. Soc. AIME 236 (1966) 1129
- /79/ Bötttinger W.J., Met. Trans. 5 (1974) 2023
- /80/ Ostrowski A., Langer E.W., Proc. Conf. on Solidification, The Metals Society, London (1979) 139
- /81/ Uhlmann D.R., Chadwick G.A., Acta Met. 9 (1961) 835
- /82/ Kurz W., Sahm P.R., "Gerichtet erstarrte eutektische Werkstoffe", Springer Verlag, Heidelberg-New York (1975)
- /83/ Bragg W.L., Williams E.J., Proc. Roy. Soc., A 145 (1934) 699
- /84/ Sigli C., Sanchez J.M., Acta Met. 33 (1985) 227
- /85/ DeFontaine D., Physica B 103 (1981) 57
- /86/ Schneider J.R., Nucl. Sci. Appl. 1 (1981) 227
- /87/ Welter J.-M., Bremer F.J., Wenzl H., J. Cryst. Growth 63 (1983) 171
- /88/ Bremer F.J., Bleichert H., Encycl. Mat. Sci. Eng., First Suppl. Vol., R.W. Cahn ed., Pergamon Press, Oxford (1988)

- /89/ Zachariasen W.H., Theory of X-Ray Diffraction, J.Wiley, New York (1945)
- /90/ Freund A., Diss., Technische Universität München (1973)
- /91/ Darwin C.G., Phil. Mag. 43 (1922) 800
- /92/ "International Tables for X-Ray Crystallography", Vol.4, Kynoch Press, Birmingham (1974) 71
- /93/ Kittel C., "Einführung in die Festkörperphysik", Oldenbourg Verlag, München (1976)
- /94/ James R.W., "The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays", Vol.2, G.Bell and Sons Ltd., London (1962)
- /95/ Sagel K., "Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse", Springer Verlag, Berlin (1958)
- /96/ Stöckinger G.R., Neumann J.P., J. Appl. Cryst. 3 (1970) 32
- /97/ Guard R.W., Westbrook J.H., Trans. Met. Soc. AIME 215 (1959) 871
- /98/ Pope D.P., Garin J.L., J. Appl. Cryst. 10 (1977) 14
- /99/ Corey C.L., Lisowsky B., Trans. Met. Soc. AIME 239 (1967) 239
- /100/ Corey C.L., Potter D.I., J. Appl. Phys. 38 (1967) 3894

/101/ Cahn R.W., Acta Met. 35 (1987) 2737

/102/ Sastry S.M.L., Ramaswami C., Phil. Mag. 33 (1976) 375

/103/ Veyssiere P., Phil.Mag. A 50 (1984) 189

/104/ Hillier G.S., Ph.D.Diss., Cambridge University (1984), zitiert nach
/101/

/105/ Ardell A.J., Met. Trans. A 16 (1985) 2131

DANK

Die vorliegende Arbeit entstand in der Gruppe Materialentwicklung des Instituts für Festkörperforschung der Kernforschungsanlage Jülich GmbH. Sie wurde zum Teil durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt.

Herrn Prof. Dr. H. Wenzl möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine wissenschaftliche Betreuung herzlich danken. Seine ständige Bereitschaft zu klärenden Diskussionen bedeuteten mir sehr viel.

Herrn Prof. Dr. Peter R. Sahm danke ich für sein stetes Interesse und für die Übernahme des Referates.

Den Herren Dipl.-Ing. M. Beyß und Dipl.-Ing. K. Bickmann sei für die fruchtbare Zusammenarbeit gedankt. Durch die große Erfahrung von Herrn Beyß auf dem Gebiet der Kristallzüchtung konnten experimentelle Schwierigkeiten schnell überwunden werden.

Für die elektronenmikroskopischen und metallographischen Untersuchungen bedanke ich mich bei den Damen Chr. Dieker und E. M. Würtz.

Frau L. Gain danke ich für das korrekte Anfertigen der vielen Zeichnungen.

Dank gebührt auch den Herren Dipl.-Ing. R. Möller und H. Heer (ZEL) für die intensive Zusammenarbeit beim Aufbau des rechnergesteuerten Gammadiffraktometers.

Mein besonderer Dank gilt den Damen S. Brauner, L. Gerken und M. Kötter, die diese Arbeit schnell und sicher in eine leserliche Form brachten.

