

## Seitenbandintensitäten bei der kohärenten Entmischung im System Kupfer–Nickel–Eisen

VON E. BIEDERMANN

*AEG-Forschungsinstitut Frankfurt, Frankfurt, Deutschland*

(Eingegangen am 16. September 1959)

The modulated structures which occur in the course of annealing the systems Cu–Ni–Fe produce side bands to powder diffraction lines. The intensities of these have been calculated as functions of the thickness ratio of copper-rich to copper-poor layers.

### Einleitung

Der Vorgang der mikroskopisch homogenen Ausscheidung in Legierungen des ternären Systems Kupfer–Nickel–Eisen ist in den letzten Jahren wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen (Bradley, 1940; Daniel & Lipson, 1943, 1944; Hargreaves, 1951; Biedermann & Kneller, 1956). Besonders Interesse erweckten dabei die von A. J. Bradley erstmals gefundenen Seitenbänder an den gewöhnlichen Debye–Scherrer-Linien, die bei der (unter Wahrung der Gitterkohärenz erfolgenden) Entmischung des kubisch-flächenzentrierten Mischkristalles zu wechselweise übereinanderliegenden kupfer — bzw. eisen-nickel-reichen Schichten auftreten. Diese Schichten liegen parallel zu den Würfebenen des Matrixkristalles und haben in dieser Ebene dessen Gitterkonstante  $a$ , in Richtung senkrecht zur Schichtebene

sind sie jedoch verzerrt, wobei in den Kupferschichten  $a'_3 > a$ , in den Eisennickelschichten  $a''_3 < a$  ist. Die Periodizitätslänge dieses Gitterkonstantenwechsels senkrecht zur Schichtebene, die etwa 30 bis 100 Netzebenenabstände beträgt, bestimmt den Abstand der Seitenbänder von den Hauptlinien im Röntgendiagramm.

In diesem Zusammenhang interessiert die bisher insbesondere von Hargreaves (1951) aufgeworfene Frage, inwieweit aus dem Intensitätsverhältnis zwischen rechten und linken Seitenbändern bzw. zwischen Seitenbändern erster und zweiter Ordnung auf Einzelheiten der Schichtenstruktur geschlossen werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Untersuchung ist:

(1) Das Intensitätsverhältnis von linkem (kleinerer Beugungswinkel) zu rechtem (größerer Beugungswinkel) Seitenband einer Debye–Scherrer-Linie  $I_l : I_r$  in Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis Kupfer: Eisennickel der Legierung ( $C_{Cu} : C_{FeNi}$ ), bzw. von dem Dickenverhältnis zwischen kupfer- und eisen-nickel-reichen Entmischungsschichten (Fig. 1(b)). Hargreaves (1951) hatte im Bereich  $0,5 < C_{Cu} : C_{FeNi} < 2$  experimentell die Gleichheit  $C_{Cu} : C_{FeNi} = I_l : I_r$  gefunden. Bei extremen Werten des Konzentrationsverhältnisses konnte diese Beziehung vom Autor (1956a) nicht bestätigt werden. Die hier durchgeführte Rechnung der Seitenbandintensitäten in Abhängigkeit vom Dickenverhältnis der Platten zeigt, dass dies auch nicht zu erwarten ist.

(2) Die Berechnung der Intensität der Seitenbänder erster und zweiter Ordnung für das Modell eines unvollständigen Zerfalles, in dem neben den Entmischungsschichten noch ungestörte Matrix vorliegt (Fig. 1(c)). Der Vergleich mit den experimentell gefundenen Seitenbandintensitäten zeigt, dass während der kohärenten Entmischung kein diesem Modell ähnliches Stadium durchlaufen wird.

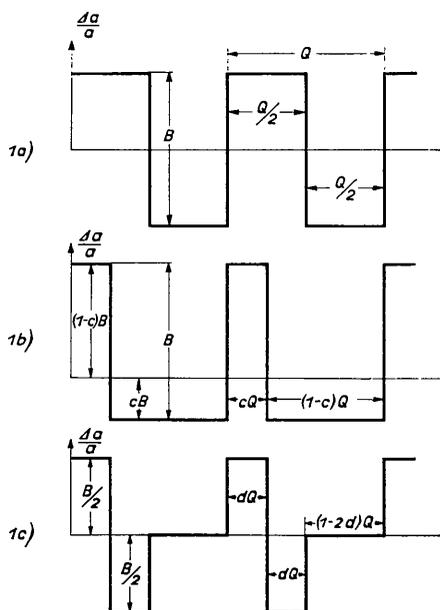


Fig. 1. Variation der Gitterkonstanten längs der tetragonalen Achse. (a) Symmetrisches Modell, (b) unsymmetrisches Modell, (c) bei unvollständiger Entmischung.

### Berechnung der Seitenbandintensitäten

In der Bezeichnungsweise gleichen wir uns weitgehend der Arbeit von Hargreaves (1951) an. Im einzelnen sei

- $a$  = Gitterkonstante der kubischen Matrix.
- $a'_3, a''_3$  = Gitterkonstante in der tetragonal verzerrten Richtung senkrecht zur Schichtebene.
- $a_3$  = Gittervektor senkrecht zur Schichtebene,  $|a_3| = a$ .
- $Q$  = Periodizitätslänge der Gitterschwankung (gemessen in Gitterkonstanten  $a$ ).
- $B$  = Gitterkonstantenschwankung (gemessen in Gitterkonstanten  $a$ ).
- $c$  = Konzentration der kupferreichen Entmischungsphase ( $a'_3 > a$ ).
- $F$  = Strukturamplitude.
- $\hat{s}_1, \hat{s}_0$  = Einheitsvektoren in Richtung von ein- und ausfallendem Strahl.
- $k$  = Wellenzahl.
- $A = k(a, \hat{s} - \hat{s}_0)$ .
- $n$  = Ordnung des Hauptreflexes.
- $s$  = Ordnung des Seitenbandes.
- $2d$  = Anteil des entmischten Volums am Gesamtkristall (Modell 1c).

(1) *Ungleiche Schichtdicke*

Zur Berechnung der Interferenzintensitäten wählen wir hier für die Richtung der tetragonalen Achse eine gegenüber dem normalen flächenzentrierten kubischen Gitter etwas abgeänderte Aufspaltung in Struktur- und Gitterfaktor. Als Gitterkonstante gelte die Periodizitätslänge der tetragonalen Verzerrung  $Qa$ , also die Dicke von einer kupfer- und einer eisennickelreichen Schicht. Der entsprechende Gitterfaktor liefert also eine  $Q$ -mal dichtere Folge von Maximalwerten der Interferenzintensität, der Interferenz  $n$ ter Ordnung des normalen kubischen Gitters mit der Gitterkonstanten  $a$  entspricht die  $l = n \cdot Q$ te Ordnung unseres jetzigen Gitterfaktors. Die Höhen dieser Interferenzmaxima werden nun bestimmt durch einen Strukturfaktor  $|F|^2 = |F_1|^2 \cdot |F_2|^2$ , wobei  $|F_1|^2$  der Strukturfaktor des normalen kubisch flächenzentrierten Gitters,  $|F_2|^2$  der hier neu zu berechnende Faktor ist, der der tetragonalen Verzerrung des Gitters Rechnung trägt.

Die Strukturamplitude  $F_2$  ergibt sich durch Summierung der Beugungsamplituden der einzelnen Netzebenen über ein Plattenpaar, deren zur Plattenebene senkrechte Koordinate gegeben ist durch:

$$w_3 = l_3 a_3 (1 + (1 - c)B) \quad \text{für } l_3 = 0 \dots (cQ - 1) \quad (1)$$

bzw.

$$w'_3 = (cQ - \frac{1}{2}) a_3 (1 + (1 - c)B) + \frac{1}{2} a_3 (1 - cB) + l'_3 a_3 (1 - cB) \quad \text{für } l'_3 = 0 \dots (1 - c)Q - 1.$$

Die Summation wird für die beiden Platten getrennt durchgeführt:

$$F_2 = \sum_{l_3=0}^{cQ-1} \exp [2\pi i k (w_3, \hat{s} - \hat{s}_0)] + \sum_{l'_3=0}^{(1-c)Q-1} \exp [2\pi i k (w'_3, \hat{s} - \hat{s}_0)]. \quad (2)$$

Bei Einsetzen der oben angegebenen Werte von  $w_3$  und  $w'_3$  erhält man nach der bekannten Beziehung

$$\sum_{m=0}^{M-1} \exp [2im u] = \frac{\sin M u}{\sin u} \cdot \exp [i(M-1)u]$$

und mit  $A_3 = k(a_3, \hat{s} - \hat{s}_0)$

$$F_2 = I \cdot \exp [\pi i (cQ - 1) A_3 (1 + (1 - c)B)] + \exp [2\pi i A_3 [cQ + c(1 - c)QB - \frac{1}{2}B]] \cdot II \cdot \exp [\pi i ((1 - c)Q - 1) A_3 (1 - cB)], \quad (3)$$

wobei

$$I = \sin cQ \pi A_3 (1 + (1 - c)B) / \sin \pi A_3 (1 + (1 - c)B)$$

und

$$II = \sin (1 - c)Q \pi A_3 (1 - cB) / \sin \pi A_3 (1 - cB).$$

Die Gesamtphasendifferenz zwischen den beiden Summanden ergibt sich aus den drei Exponenten zu  $\alpha = \pi A_3 \cdot Q$ . Nach  $|a + b|^2 = a^2 + b^2 + 2ab \cdot \cos \alpha$  ist somit:

$$|F_2|^2 = [I]^2 + [II]^2 + 2 \cdot I \cdot II \cdot \cos \pi A_3 Q. \quad (4)$$

Nun liegen die Maxima des Gitterfaktors  $|G|^2$  bei den Werten  $A_3 = n + s/Q$  (mit  $s = \pm 0, 1, 2, \dots$ ).

Durch Einsetzen dieser Werte, Streichen vernachlässigbar kleiner und gerader ganzzahliger Glieder in den Sinusargumenten und durch Ersetzen des Sinus im Nenner durch sein Argument ergibt sich die hier für die numerische Auswertung benutzte Näherungsformel:

$$\left| \frac{F_2}{Q} \right|^2 = \left[ c \cdot \frac{\sin \pi D}{\pi D} \right]^2 + \left[ (1 - c) \frac{\sin \pi(-D + s)}{\pi(-D + s)} \right]^2 + 2c \frac{\sin \pi D}{\pi D} \cdot (1 - c) \frac{\sin \pi(-D + s)}{\pi(-D + s)} \cdot \cos \pi(Qn + s) \quad (5)$$

wobei  $D = c(1 - c)nQB + cs$  ist.

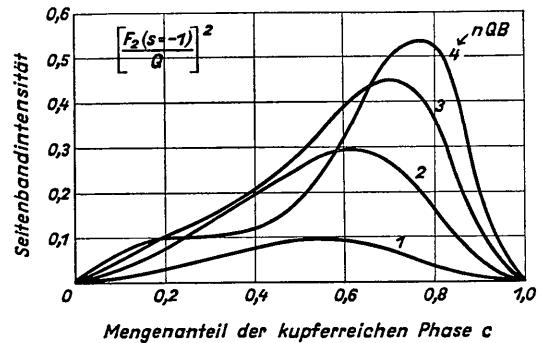


Fig. 2. Die Intensität der Seitenbänder 1. Ordnung in Abhängigkeit vom Anteil  $c$  der kupferreichen Phase (Modell 1(b)) und von der Größe  $nQB$ .

Man überzeugt sich leicht, dass sich die Intensität der Seitenbänder  $-1$ . Ordnung aus Formel (5) durch Vertauschung von  $c$  mit  $(1 - c)$  ergibt, d.h. dass

$$|F_2(c, s)|^2 = |F_2(1 - c, -s)|^2. \quad (6)$$

In Fig. 2 ist die so erhaltene Abhängigkeit der Intensi-

tät der Seitenbänder erster Ordnung von dem Anteil  $c$  der kupferreichen Phase und der Grösse  $nQB$  aufgetragen, während in Fig. 3 die Intensitätsverhältnisse  $|F_2(c, -1)|^2 : |F_2(c, 1)|^2$  über dem Mengenverhältnis  $c : (1-c)$  der beiden Entmischungsphasen aufgetragen sind. Es zeigt sich, dass der von Hargreaves gefundene Zusammenhang nur für  $nQB \approx 2,5$  und für  $0,5 < c < 2$  annähernd gültig ist. Der vom Autor (1956a) gefundene Wert  $I_l : I_r = 1,85$  bei  $c \approx 0,8$  und  $nQB \approx 2$  stimmt hinreichend gut mit dem theoretischen Wert  $I_l : I_r = 2,15$  überein.

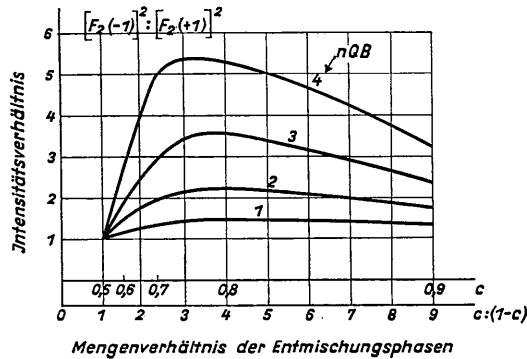


Fig. 3. Intensitätsverhältnis von linkem ( $s = -1$ ) zu rechtem ( $s = +1$ ) Seitenband in Abhängigkeit vom Anteil  $c$  der kupferreichen Phase.

## (2) Unvollständige Entmischung

In der Arbeit von Hargreaves war die Frage aufgeworfen worden, ob im Laufe der homogenen Entmischung einmal ein dem in Fig. 1(c) wiedergegebenen Modell ähnlicher Zustand durchlaufen wird mit einzelnen, in ungestörte Matrix eingebetteten Plattenpaaren. Der von Hargreaves bei diesem Modell angegebene Ausdruck

$$|F(s=2)|^2 = J_0 \left[ \frac{2lQb}{\pi a} (\cos \delta\pi - 1) \right] \cdot J_1 \left[ \frac{lQb}{2\pi a} (1 - \cos 2\delta\pi) \right] \quad (7)$$

für die Intensität der Seitenbänder 2. Ordnung kann nicht richtig sein, da er für  $\delta = 2d = 1$  den Wert  $|F|^2 = 0$  annimmt, während doch für  $\delta = 1$  dieses Modell mit dem symmetrischen Modell ohne unveränderte Matrix identisch ist und also die Formel (7) in den von Hargreaves hierfür angegebenen Ausdruck  $|F|^2 = J_2[4lQb/(\pi a)]$  übergehen sollte. Ähnliche mathematische Behandlung wie im vorhergehenden Fall führt zu der Näherungsformel:

$$|F_2(d, s)/Q|^2 = [I]^2 + [II]^2 + [III]^2 + 2 \cdot I \cdot II \cdot \cos(2\pi ds) + 2 \cdot I \cdot III \cdot \cos \pi s(1-d) + 2 \cdot III \cdot I \cdot \cos \pi s(1-d) \quad (8)$$

wobei

$$I = \frac{\sin \pi d(nQ\frac{1}{2}B + s)}{\pi(nQ\frac{1}{2}B + s)}, \quad II = \frac{\sin \pi d(-nQ\frac{1}{2}B + s)}{\pi(-nQ\frac{1}{2}B + s)}, \\ III = \frac{\sin \pi s(1-2d)}{\pi s}.$$

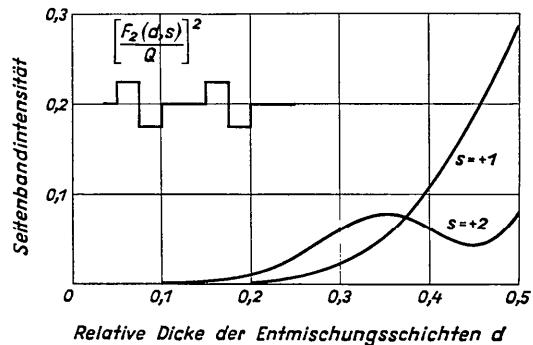


Fig. 4. Intensität der Seitenbänder 1. und 2. Ordnung beim unvollständigen Zerfall (Fig. 1(c)).

Für  $nQ \cdot \frac{1}{2}B = 1,2$  ergibt sich hieraus der im Fig. 4 wiedergegebene Verlauf der Intensität der Seitenbänder 1. und 2. Ordnung in Abhängigkeit von dem Wert  $d$ . Demnach scheint die Hargreaves'sche Formel nur für kleine Werte von  $\delta$  eine gute Näherung zu geben. Sie erfasst den Wiederanstieg von  $F_2(s=2)$  für  $\delta \rightarrow 1$  nicht. Für  $d = 0,25$  bis  $0,35$  ergeben sich für die Seitenbänder 2. Ordnung erheblich höhere Intensitäten als für die Seitenbänder 1. Ordnung. Ein solches Überwiegen der Seitenbänder 2. Ordnung konnte weder in den hervorragenden Aufnahmen von Hargreaves noch in unseren eigenen jemals beobachtet werden.

## Zusammenfassung

Die regelmässige, schichtweise Anordnung der Entmischungsphasen im System Cu-Ni-Fe gibt Anlass zu Seitenbändern an den normalen Debye-Scherrer-Linien. Es wurde berechnet, in welcher Weise die Intensitäten dieser Seitenbänder von den Dickenverhältnissen der Entmischungsschichten abhängen.

## Literaturangaben

- BIEDERMANN, E. (1956a). Dissertation T. H. Stuttgart.  
 BIEDERMANN, E. & KNELLER, E. (1956b). *Z. Metallk.* **47**, 289, 760.  
 BRADLEY, A. J. (1940). *Proc. Phys. Soc. (Lond.)* **52**, 80.  
 DANIEL, V. & LIPSON, H. (1943). *Proc. Roy. Soc. A*, **181**, 368.  
 DANIEL, V. & LIPSON, H. (1944). *Proc. Roy. Soc. A*, **182**, 378.  
 HARGREAVES, M. E. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 301.