

Untersuchungen zu Frühstadien der Ausscheidungsbildung in AlMgSi-Legierungen

von
Benedikt Klobes

Diplomarbeit in Physik
angefertigt am
Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik

vorgelegt der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

im August 2007

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die Zitate als solche kenntlich gemacht habe.

Referent: Prof. Dr. Karl Maier

Korreferent: PD Dr. Torsten E. M. Staab

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Kristalldefekte und Ausscheidungshärtung	9
2.1	Punktdefekte	10
2.2	Liniendefekte	11
2.3	Flächendefekte	12
2.4	Ausscheidungshärtung	14
3	Positronenspektroskopie	21
3.1	Allgemeines zur Positronenspektroskopie	22
3.2	Positronenlebensdauerspektroskopie	28
3.3	Quellkorrektur in der PALS	35
4	Aluminiumlegierungen	37
4.1	Das System AlCu	39
4.2	Das System AlMgSi	42
5	Experimenteller Aufbau	49
5.1	Das Probenmaterial	50
5.2	Die Probenumgebung	51
5.3	Die Lebensdauerapparatur	57
6	Experimentelle Vorbereitungen	61
6.1	Einstellung der Lebensdauerapparatur	61
6.2	Quellkorrektur	63
6.3	Tests der Lebensdauerapparatur	65
7	Messung und Diskussion	73
7.1	Aufnahme der Messungen	73
7.2	Auswertung der Messungen	74
7.3	Diskussion der Messungen	80

6

INHALTSVERZEICHNIS

8 Zusammenfassung

85

9 Danksagung

87

10 Anhang

89

Kapitel 1

Einleitung

Leichtmetall-Legierungen auf Aluminium-Basis gehören seit der Entdeckung der „Aluminiumhärtung“ 1906 durch Alfred Wilm zu einem Standard industrieller Produktion. Sie werden überall dort als Strukturwerkstoffe eingesetzt, wo neben einer hohen Festigkeit auch ein geringes Gewicht erforderlich ist. So ist zum Beispiel die Flugzeugindustrie seit ihren Anfängen ein bedeutender Abnehmer von Aluminium-Legierungen.

Die Festigkeitssteigerung von Aluminium-Legierungen im Vergleich zu chemisch reinem Aluminium ist je nach Legierung auf Mischkristall- oder Ausscheidungshärtung zurückzuführen. Werkstoffe auf AlCu- oder AlMgSi-Basis, die im Automobil- und Flugzeugbau breite Verwendung finden, gehören zur Gruppe der Legierungen, die ihre hohe Festigkeit durch die Bildung kohärenter, nanoskaliger Ausscheidungen erreichen. Diese entstehen bei der auf das Lösungsglühen und Abschrecken folgenden Kaltauslagerung (AlCu) bzw. Warmauslagerung (AlMgSi). Allerdings sind AlMgSi-Legierungen im Gegensatz zu AlCu-Materialien gut schweißbar. Deshalb ist das industrielle Interesse an diesem System, vor allem seitens der Luftfahrtindustrie, seit einiger Zeit gestiegen.

Während das AlCu-System äußerst gründlich erforscht ist, werden die Frühstadien der Ausscheidungsbildung in AlMgSi-Legierungen teilweise noch kontrovers diskutiert. Welche Vorgänge dazu führen, dass eine der Warmauslagerung vorgeschaltete prozessbedingte Kaltauslagerung die Aushärtung von AlMgSi-Werkstoffen drastisch verschlechtern kann, konnte noch nicht aufgeklärt werden. Auch die genaue Bedeutung von Leerstellen für den Ausscheidungsprozess wurde bisher nicht näher untersucht.

Die Ursachen für das noch mangelhafte Verständnis der frühen Ausscheidungsstadien liegen im Wesentlichen darin begründet, dass sie sich der Untersuchung mit „gewöhnlichen“ Methoden der Materialforschung und Fest-

körperphysik entziehen. Einerseits sind die Frühstadien zu klein, um sie z.B. mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie darstellen zu können, andererseits ist der Kontrast zwischen den Legierungsatomen für die Anwendung von Beugungsmethoden (z.B. mit Neutronen) zu gering.

Die Methode der Positronenannihilationsspektroskopie bietet nun die einzigartige Möglichkeit, AlMgSi-Legierungen defektsensitiv zu untersuchen, da Positronen von offenem Volumen, zum Beispiel von Leerstellen, in einem Festkörper eingefangen werden. Auch Ausscheidungen in AlMgSi sind vermöge der höheren Positronenaffinität der Legierungsatome zum Positroneneinfang fähig. Über die Messung der Positronenlebensdauer, die direkt mit der lokalen Elektronendichte des Zerstrahlungsorts korreliert, lassen sich der Typ der Positronenfalle sowie dessen Konzentration bestimmen. Es besteht deshalb die berechtigte Hoffnung, mit dieser Methodik einen Beitrag zum besseren Verständnis der Frühstadien zu leisten.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Methode der Positronenlebensdauerspektroskopie zur Untersuchung von Frühstadien der Ausscheidungsbildung in AlMgSi-Legierungen anzuwenden und ihren Nutzen nachzuweisen. Zu diesem Zweck musste eine geeignete Probenumgebung konstruiert werden, die es ermöglicht, die Ausscheidungsvorgänge während einer Messung „einzufrieren“ und typische industrielle Wärmebehandlungen des Materials zu simulieren. Die gewonnenen Daten wurden schließlich auf eine mögliche Deutung der frühen Ausscheidungsprozesse hin untersucht.

Kapitel 2

Kristalldefekte und Ausscheidungshärtung

*Wie menschliche Fehler, so treten auch die Kristallfehler in einer scheinbar unendlichen Vielfalt auf, viele davon frustrierend, einige faszinierend.*¹

Unter einem Kristalldefekt versteht man im Allgemeinen einen Bereich des Kristalls, in dem die mikroskopische Anordnung der Atome von der Anordnung im idealen, fehlerfreien Kristall abweicht. Kristalle sind gewöhnlich niemals fehlerfrei, was sich ganz grundlegend aus den thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten ergibt. Es mag paradox klingen, doch sind es gerade die Kristallfehler bzw. Kristalldefekte, welche maßgeblich die technologisch wichtigen Eigenschaften kristalliner Festkörper bestimmen. Dies sind nicht nur die elektronischen oder optischen Eigenschaften, sondern im besonderen Maße auch die mechanischen Eigenschaften eines Festkörpers.

Man unterscheidet verschiedene Arten von Gitterbaufehlern, welche man am einfachsten anhand ihrer räumlichen Dimension klassifizieren kann. Leerstellen oder Zwischengitteratome sind nulldimensionale Punktdefekte, Versetzungen eindimensionale Linienfehler und Korn- und Phasengrenzen zweidimensionale Flächendefekte. Oftmals werden auch andere Phasen als dreidimensionale Gitterfehler bezeichnet, jedoch sind diese Bestandteil des thermodynamischen Gleichgewichts und der eigentliche Fehler besteht in den mit ihnen einhergehenden Phasengrenzflächen.

Im Bereich der Strukturwerkstoffe zeigt sich exemplarisch die enorme Wichtigkeit der Kristalldefekte. Plastische Verformung erklärt man mit der Bewegung von Versetzungen sowie deren Erzeugung; diffusionsgesteuerte Prozesse benötigen oft Leerstellen zur Diffusion und Gefügeänderungen wie das Sin-

¹[Ash05], Seite 782

tern bestehen aus der Bewegung und Auflösung von Korngrenzen. Die technologisch höchst wichtige Härtung von Materialien erreicht man durch Behinderung der Versetzungsbewegung durch Legierungsatome oder Ausscheidungen einer zweiten Phase. Ferner wäre die experimentelle Methodik der Positronenannihilationsspektroskopie ohne Kristalldefekte nur von geringem Nutzen für die Festkörperphysik.

In diesem Kapitel soll deshalb die Struktur der Kristalldefekte sowie der in Aluminium-Legierungen dominierende Härtungsmechanismus durch Ausscheidungen vorgestellt werden.

2.1 Punktdefekte

Es gibt mehrere Typen von Punktdefekten: zum einen den unbesetzten Gitterplatz, die sogenannte Leerstelle, und zum anderen die Besetzung eines Zwischengitterplatzes, das Zwischengitteratom. In Metallen können Leerstellen sowohl als Einzeldefekt auftreten als auch in Verbindung mit einem Zwischengitteratom. Man spricht in diesem Fall von einem „Frenkel-Defekt“. Darüber hinaus kann ein Fremdatom substitutionell den Gitterplatz eines Matrixatoms einnehmen. *Abbildung 2.1* zeigt schematisch diese drei Punktdefektypen. Dabei ist aber zu bedenken, dass die tatsächliche Gitterkonfiguration

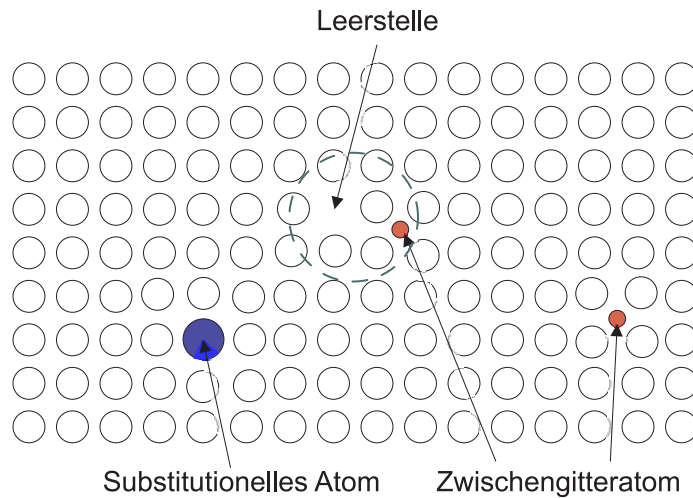


Abbildung 2.1: Die verschiedenen Punktdefektypen. Der gestrichelte grüne Kreis umfasst das Frenkel-Paar bzw. -Defekt (nach [Phi01]).

durch eine Leerstelle deutlich komplizierter ist, als hier dargestellt werden

kann. So kommt es zum Beispiel durch Leerstellen, aber vor allem auch durch Zwischengitteratome zu starken Verzerrungen des Kristallgitters.

Mit Hilfe der ersten beiden Hauptsätze der Thermodynamik lässt sich die atomare Leerstellenkonzentration bei einer Temperatur T zu

$$c_L = e^{\frac{S_{1V}^F}{k_B}} \cdot e^{-\frac{H_{1V}^F}{k_B T}} \quad (2.1)$$

bestimmen (siehe z.B. [Got98]). S_{1V}^F bezeichnet die Schwingungsentropie und H_{1V}^F die Leerstellenbildungsenthalpie. Die tatsächliche atomare Leerstellenkonzentration hängt also im Wesentlichen von der Leerstellenbildungsenthalpie ab und bewegt sich bei Metallen am Schmelzpunkt üblicherweise in der Größenordnung von 10^{-4} . *Gleichung (2.1)* zeigt zudem deutlich, dass Leerstellen immer im Material vorhanden sind.

2.2 Liniendefekte

Ist der Kristallaufbau entlang einer Linie, also in einer Dimension gestört, so spricht man von Versetzungen. Die beiden einfachsten Versetzungstypen sind die Stufenversetzung und die Schraubenversetzung. Eine Stufenversetzung entsteht zum Beispiel dann, wenn eine Gitterebene im Kristall selbst endet, die übrigen Kristallebenen jedoch eine Ordnung wie in einem perfekten Kristall einzunehmen versuchen (siehe *Abbildung 2.2*). Eine Schraubenversetzung kann man sich hingegen dadurch konstruieren, indem man einen Kristall an einer Seite anschneidet, ihn dort entlang der Schnittlinie gegen sich selbst verschiebt und wieder zusammenfügt. Neben diesen Versetzungsgrundtypen existieren noch weitere beliebig komplexe Versetzungsarten und Kombinationen aus beiden Grundtypen (für eine ausführliche Darstellung siehe z.B. [Hir82]).

Zur Charakterisierung von Versetzungen verwendet man zum einen die Versetzungslinie und zum anderen den sogenannten Burgersvektor. Der Burgersvektor beschreibt, in welche Richtung und um welchen Betrag sich die Kristallteile gegeneinander verschieben, wenn sich die Versetzung bewegt. Er ist sozusagen ein Maß dafür, wie das perfekte Kristallgitter durch die Versetzung gestört wird. Mit Hilfe des Burgersvektors lässt sich auch der Versetzungsbegriff derart verallgemeinern, dass eine Versetzung einen linearen Bereich des Kristalls bezeichnet, in dessen Nähe der Kristall im Vergleich zum idealen Fall erheblich gestört ist, dessen Einfluss bei genügender Entfernung jedoch vernachlässigbar wird und für den ein von Null verschiedener Burgersvektor existiert.

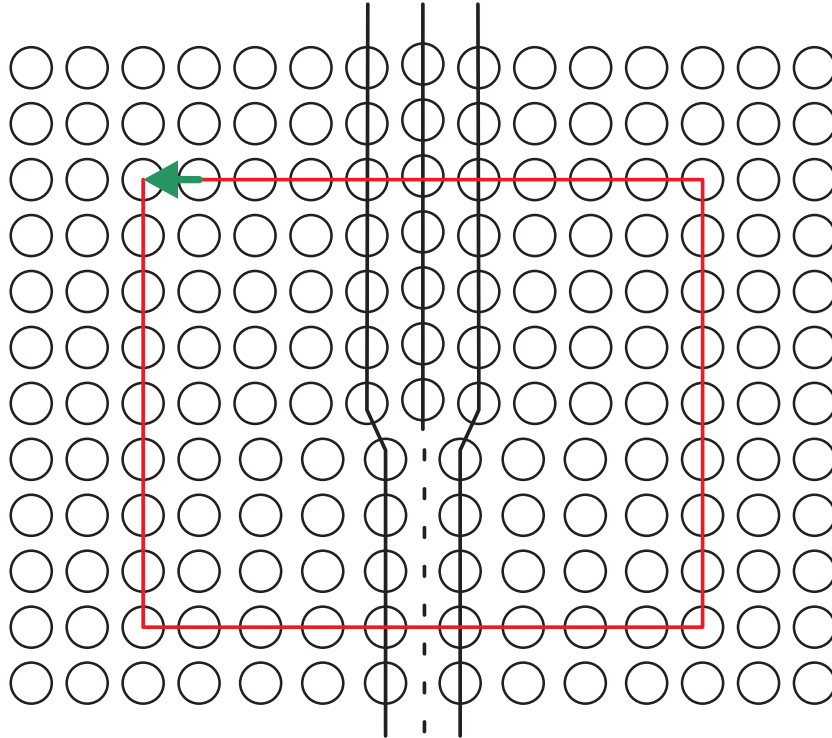


Abbildung 2.2: Stufenversetzung und zugehöriger Burgersvektor (grün). Die rote Linie symbolisiert den Burgersumlauf um die Stufenversetzung zur Konstruktion des Burgersvektors.

Historisch betrachtet war das Versetzungskonzept zu Beginn des 20. Jahrhunderts eine „bloße“ Erfindung, um die Diskrepanz zwischen der theoretischen Festigkeit von Kristallen und den experimentellen Werten zu beheben. Man befand sich nämlich in dem Dilemma, dass theoretische Werte mehrere Größenordnungen über der tatsächlichen Festigkeit lagen, welches erst durch diesen zunächst theoretischen Ansatz behoben werden konnte. Eine direkte Beobachtung von Versetzungen gelang schließlich mit dem Einsatz von Transmissionselektronenmikroskopen (siehe z.B. [Hor94]).

2.3 Flächendefekte

Der historisch am längsten bekannte Flächendefekt in kristallinen Festkörpern ist die Korngrenze. Sie trennt Bereiche gleicher Kristallstruktur aber unterschiedlicher Orientierung. Mathematisch ist ihre Beschreibung nicht ganz trivial, benötigt man doch zur Angabe der Lage einer Korngrenze im dreidimensionalen Fall gewöhnlich acht Parameter. Nach metallographischem Ät-

zen, bei welchem u.a. bevorzugt Korngrenzen angegriffen werden, kann man sie auf Oberflächen jedoch bereits mit einem Lichtmikroskop beobachten. Ist der Orientierungsunterschied zwischen den Körnern relativ gering, so spricht man von einer Kleinwinkelkorngrenze. *Abbildung 2.3* zeigt den einfachen Fall einer Kleinwinkelkippkorngrenze, welche man sich aus Versetzungen aufgebaut vorstellen kann. Bei größeren Orientierungsunterschieden (Drehwinkel

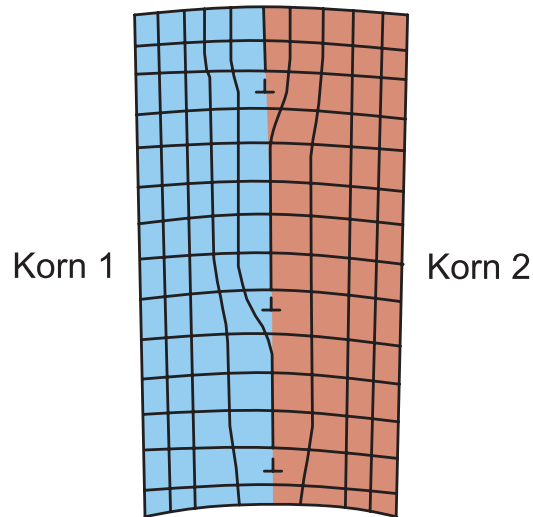


Abbildung 2.3: Versetzungsstruktur einer Kleinwinkelkippkorngrenze. Korn 1 und Korn 2 weisen nur einen geringen Orientierungsunterschied auf, weshalb die Korngrenze aus einer einzigen Schar von Stufenversetzungen aufgebaut ist.

$> 15^\circ$) werden Korngrenzen als Großwinkelkorngrenzen bezeichnet, da dann das Versetzungsmodell zusammenbricht. Die meisten realen Kristalle bestehen aus unzähligen Körnern, die durch Klein- und Großwinkelkorngrenzen voneinander getrennt sind.

Im Vergleich zu Korngrenzen stellen die Phasengrenzflächen den fast kompletteren Fall dar, weil sie Bereiche nicht notwendigerweise unterschiedlicher Orientierung, aber stets unterschiedlicher Kristallstruktur voneinander trennen. Worin dieser Unterschied in der Kristallstruktur besteht, ist zunächst einmal irrelevant. Im simpelsten Fall besitzen beide Phasen lediglich eine leicht veränderte Gitterkonstante oder eine andere chemische Zusammensetzung.

Bei einem Stapelfehler handelt es sich um einen weiteren prominenten Flächendefekt, der in diesem Überblick nicht fehlen soll. Ein idealer kubisch-flächenzentrierter Kristall kann als Stapelung von Atomebenen mit der Stapelfolge ABCABCABC usw. beschrieben werden. Gleitet nun zum Beispiel

eine Versetzung durch diesen Kristall, kann es dazu kommen, dass die Stapelfolge zu ABCABCBCABC verändert wird (vergleiche z.B. [Hor06]). Diese fehlerhaft liegenden Atomlagen werden dann als Stapelfehler bezeichnet.

2.4 Ausscheidungshärtung

Es gibt heute keinen Strukturwerkstoff, der als chemisch rein, auch nicht im technischen Sinne, angesehen werden könnte. Vielmehr bestehen Werkstoffe zumeist aus zwei oder deutlich mehr Komponenten, wobei das bekannteste Beispiel wohl die Kombination aus Eisen und Kohlenstoff sein dürfte. Dies zeigt aber auch schon, dass der Werkstoff Stahl mehr ist als die bloße Summe seiner Bestandteile. Ein weiteres Beispiel ist Bronze, ein Material nach welchem ein ganzer Abschnitt der Menschheitsgeschichte benannt wurde. Der Zusatz von Zinn zu Kupfer, wodurch sich ja Bronze ergibt, erniedrigt nicht nur den Schmelzpunkt der Legierung, sondern macht diese auch härter.

Für die Härtung eines Materials bzw. für die Verbesserung von dessen mechanischer Festigkeit (Härte ist kein physikalisch wohldefinierter Begriff im eigentlichen Sinne) gibt es verschiedene Mechanismen, die im folgenden alle kurz vorgestellt werden sollen. Besonderes Augenmerk muss jedoch der sogenannten Ausscheidungshärtung geschenkt werden, beruht auf ihr doch die Härtung von vielen Aluminiumlegierungen.

Grundlegend für das Verständnis aller Härtungsmechanismen ist die Einsicht, dass plastische Verformung und damit auch die Härte eines Werkstoffs von der Bewegungsfähigkeit von Versetzungen durch eben diesen abhängen. Auf der mikroskopischen Ebene muss es also bei allen Werkstoffen darum gehen, Versetzungen Hindernisse in den Weg zu legen, um ihre Bewegungsfähigkeit einzuschränken. Der Effekt aller denkbaren Hindernisse besteht dann darin, den Kristall lokal derart stark zu stören, d.h. ein derart starkes Verzerrungsfeld herbeizuführen, dass die Abgleitung von Versetzungen effektiv behindert wird.

Die Kaltverfestigung und Kornfeinung sind Härtungsmechanismen, die nicht auf dem Zusatz von Legierungselementen beruhen. Unter Kaltverfestigung versteht man die Verfestigung eines Werkstoffs durch mechanische Beanspruchung. Durch diese werden immer mehr Versetzungen erzeugt, die schließlich selbst den Kristall derart verzerren, dass sie ihre Gleitung gegenseitig behindern. In einem polykristallinen Material muss man nun noch zusätzlich beachten, dass in ein Korn nur eine bestimmte Anzahl von Versetzungen hineinpasst und dass sich ein Korn nicht unabhängig von den Übrigen verformen kann. Effektiv steigt die kritische Schubspannung dabei proportional zur in-

versen Wurzel des Korndurchmessers [Got98].

Technologisch am bedeutsamsten ist vielleicht die Methode der Härtung durch Legieren. Die Mischkristallhärtung ist ein Resultat der Wechselwirkung von Legierungsatomen mit Versetzungen. Legierungsatome haben im Allgemeinen eine andere Größe als die Atome der Matrix, d.h. ihre Anwesenheit führt zu einer lokalen Aufweitung oder Stauchung des Gitters. Da nun z.B. eine Stufenversetzung ebenfalls zu geweiteten oder komprimierten Gitterbereichen führt, minimiert eine Kombination aus Fremdatom und Versetzung die elastische Energie des Gitters. Für eine Trennung von Versetzung und Fremdatom muss also eine zusätzliche Spannung aufgebracht werden. Andererseits kann ein Legierungsatom aber auch durch sein vom Matrixatom verschiedenes Schubmodul die Versetzungsbewegung verhindern, da die Gesamtenergie einer Versetzung proportional zum Schubmodul ist [Got98]. Der dritte Effekt von Legierungsatomen beruht darauf, dass die Stapelfehlerenergie von der chemischen Zusammensetzung abhängig ist und mit steigender Fremdatomkonzentration gewöhnlich abnimmt. Legierungsatome konzentrieren sich deshalb um Versetzungen, um deren Gesamtenergie zu verringern. Eine Bewegung derselben würde die Konzentrationsverhältnisse jedoch ändern, so dass eine rücktreibende Kraft auf die Versetzungsbewegung wirken würde.

Auch Ausscheidungen, also Teilchen einer weiteren Phase, tragen wirkungsvoll zu einer Steigerung der Festigkeit bei. Von vielen Werkstoffwissenschaftlern und Physikern wird die Ausscheidungshärtung sogar als die wichtigste Methode zur Härtung von Legierungen betrachtet (z.B. [Hor06]). Wie in *Ab-*

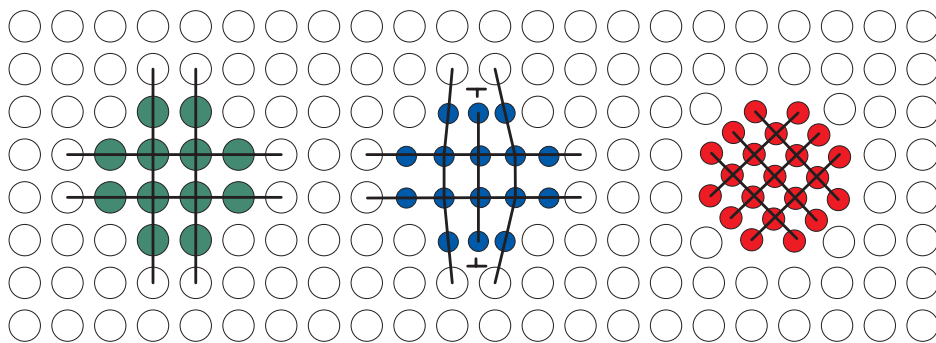


Abbildung 2.4: Darstellung einer kohärenten, teilkohärenten und inkohärenten Ausscheidung. Die schwarzen Linien symbolisieren Gitterebenen, die je nach Typ in Ausscheidung und Matrix fortgesetzt werden.

schnitt 2.3 schon angedeutet, werden Ausscheidungen durch Phasengrenzflächen von der umgebenden Matrix getrennt. Man kann nun Ausscheidungen je

nach ihrer Phasengrenzfläche in drei Klassen einteilen. Zunächst gibt es kohärente Ausscheidungen, d.h. Ausscheidungen, in denen sich sämtliche Gitterebenen der Matrix fortsetzen. Dies ist gewöhnlich dann der Fall, wenn sich die Gitterabstände beider Phasen wenig voneinander unterscheiden. Überschreiten solche Ausscheidungen jedoch eine kritische Größe, können auch ihre Gitterebenen nicht mehr vollständig in der Matrix fortgesetzt werden. Bei teilkohärenten Ausscheidungen ist die Differenz der Gittervektoren zumindest in einer Raumrichtung derart groß, dass die entstehenden Verzerrungen durch Anpassversetzungen kompensiert werden. Inkohärente Ausscheidungen zeichnen sich dementsprechend durch eine Gitterstruktur aus, welche in keiner Weise an die der Matrix angepasst werden kann. Es werden also keine Gitterebenen in der Ausscheidung fortgesetzt. *Abbildung 2.4* stellt diese drei möglichen Typen dar.

Es sei in diesem Zusammenhang allerdings darauf hingewiesen, dass vielfach die Begriffe bzgl. der Kohärenz auf die Phasengrenzen und nicht auf die Ausscheidungen selbst angewendet werden (siehe z.B. [Got98]).

Mit Hilfe dieser Unterscheidung ist es nun möglich, die Wirkungsweise von Ausscheidungen auf die Bewegung von Versetzungen genauer zu untersuchen. Im kohärenten und teilkohärenten Fall können sich Versetzungen (zumindest teilweise) durch die Ausscheidung hindurchbewegen. Doch wirken hier dieselben Mechanismen wie bei der Mischkristallhärtung hemmend auf die Versetzungsbewegung. Zusätzlich wird die Ausscheidung um den Betrag eines Burgersvektors abgesichert und so ihre Ordnung zerstört, was eine zusätzliche Phasengrenzfläche zur Folge hat (siehe *Abbildung 2.5*). Die dazu notwendige

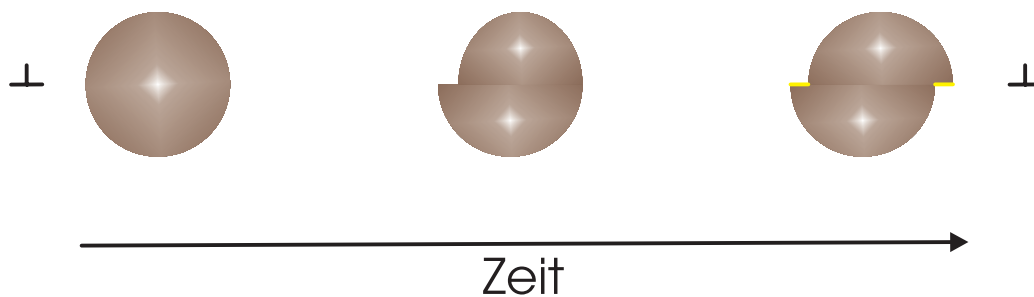


Abbildung 2.5: Schneidet eine Versetzung eine Ausscheidung, entsteht eine zusätzliche Phasengrenzfläche (gelb). Die Blickrichtung läuft hier entlang der Versetzungslinie.

ge Energie muss von der Versetzung aufgebracht werden, wodurch letztlich die kritische Schubspannung steigt. Ein inkohärentes Teilchen kann von einer Versetzung nicht durchlaufen werden, die Phasengrenzfläche bildet hier ein

unüberwindliches Hindernis. Allerdings werden sich Versetzungen zwischen verschiedenen inkohärenten Ausscheidungen auswölben, bis sich hinter dem Teilchen antiparallele Abschnitte der Versetzung berühren und sich eine freie Versetzung ablöst. Dieser Prozess ist als Orowan-Mechanismus bekannt und zusammengefasst in *Abbildung 2.6* dargestellt.



Abbildung 2.6: Bei dem Orowan-Prozess umgeht eine Versetzung (hier von links einlaufend) eine Ausscheidung und hinterlässt dabei einen Versetzungsring um die passierte Ausscheidung. Die schwarze Linie symbolisiert hier die Versetzungslinie.

Während die Spannung zum Durchschneiden einer Ausscheidung τ_c proportional zur Quadratwurzel des Ausscheidungsradius wächst, ist die Orowan-Spannung τ_O antiproportional zum Radius. Da sich nun ein Versetzung immer für den „leichteren“ Weg entscheidet, gibt es theoretisch einen optimalen Ausscheidungsradius (vgl. [Haa84] und siehe auch *Abbildung 2.7*)

$$r_{\text{opt}} = \sqrt[3]{3} \cdot \frac{G \cdot b^2}{\gamma} \quad (2.2)$$

Dabei bezeichnet G das Schubmodul der Ausscheidung, γ deren effektive Grenzflächenenergie und b den Burgersvektor der einlaufenden Versetzung. Im einfachsten Fall benötigt man zur Ausscheidungshärtung ein binäres System, welches die folgenden Voraussetzungen erfüllt:

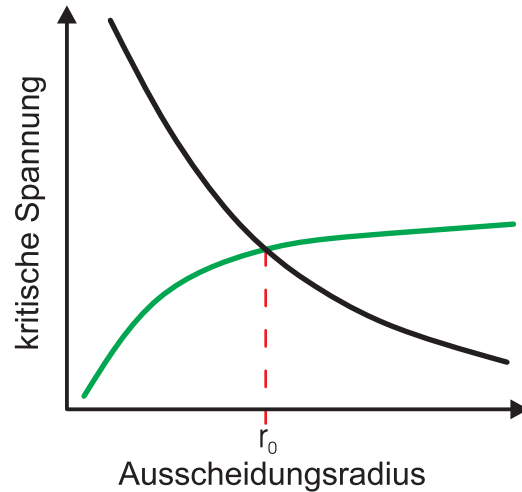


Abbildung 2.7: Kritische Spannung für das Teilchenschneiden (grün) sowie den Orowan-Prozess (schwarz) in Abhängigkeit vom Teilchenradius. Der optimale Radius r_0 ist dann erreicht, wenn beide Prozesse die gleiche kritische Spannung aufweisen.

1. Die Mischkristallbildung der beiden Legierungskomponenten ist beschränkt.
2. Die Löslichkeit des Legierungselements nimmt bei sinkender Temperatur ab.
3. Es gibt eine Tendenz zur Bildung kohärenter Zwischenphasen.

Diese Anforderungen erklären sich im Angesicht der tatsächlich durchzuführenden Maßnahmen von selbst, die schematisch in *Abbildung 2.8* dargestellt sind. Man beginnt mit dem sogenannten Lösungsglühen, d.h. die Legierung wird bis zu einer Temperatur aufgeheizt, bei welcher sich ein stabiler homogener Mischkristall bilden kann. Dieser wird im darauffolgenden Schritt abgeschreckt, um einen Mischkristall zu erhalten, der an Legierungszusätzen übersättigt ist, und um die Bildung der Gleichgewichtsphase zu unterdrücken. Meistens scheidet sich diese nämlich in grober und vor allem inkohärenter Form aus, wodurch die erhoffte Festigkeitssteigerung nicht erreicht werden kann. Der dritte und letzte Schritt besteht dann darin, den übersättigten Mischkristall auf eine Temperatur zu bringen, die weit unter der Homogenisierungstemperatur liegt (auch Auslagerung genannt). Bei dieser Temperatur ist die Bildung der Gleichgewichtsphase weiterhin unterdrückt und die Umwandlungsprozesse hin zum Gleichgewicht können nur langsam ablaufen, da die Diffusionswege nur kurz sind. Man erreicht aber auf diese Weise, dass sich

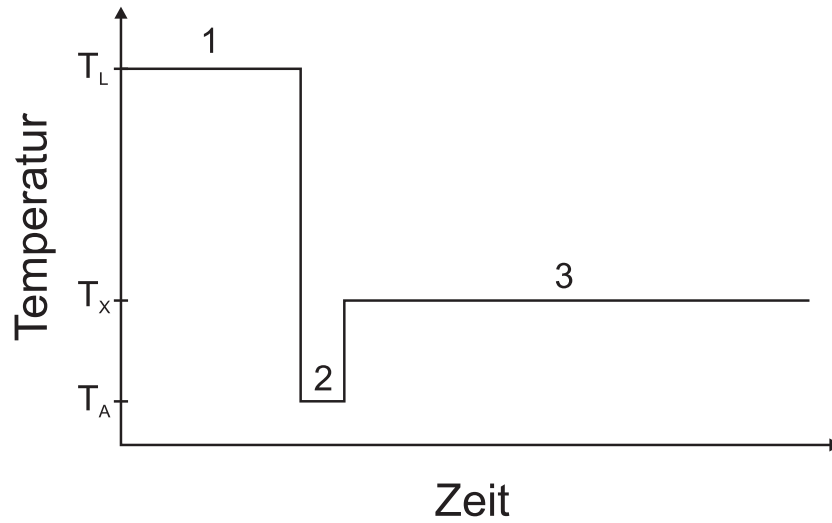


Abbildung 2.8: Prinzip der Wärmebehandlung zur Ausscheidungshärtung. Stufe 1 kennzeichnet das Lösungsglühen bei einer Temperatur T_L , wodurch ein homogener Mischkristall sowie thermische Leerstellen erzeugt werden. Stufe 2 bzw. der Abfall dazu symbolisiert das Abschrecken auf T_A , was zu einem übersättigten Mischkristall und eingeschreckten Leerstellen führt. Bei Stufe 3 wird das Material bei einer Temperatur T_X ausgelagert, bei der sich Ausscheidungen bilden.

eben auch aufgrund der kurzen Diffusionswege feine und feinverteilte metastabile Ausscheidungen in der Matrix bilden, welche die Ursache für die zu beobachtenden Festigkeitssteigerungen sind.

Kapitel 3

Positronenspektroskopie

Im Jahre 1928 wurde von Paul Dirac die Existenz des Positrons, des Antiteilchens des Elektrons, vorhergesagt. Vier Jahre später konnte das Positron dann von C. D. Anderson in einem Nebelkammerexperiment mit kosmischer Strahlung nachgewiesen werden [And33], wodurch es das erste experimentell verifizierte Antiteilchen der Geschichte wurde. Positron und Elektron zerstrahlen im Schwerpunktsystem zumeist unter Aussendung von zwei γ -Quanten mit einer Energie von jeweils 511 keV. Die Annihilation in ein oder drei γ -Quanten ist ebenfalls möglich, allerdings nur mit erheblich geringerer Wahrscheinlichkeit. In besonderen Fällen, z.B. an Oberflächen, kann es ferner zur Bildung eines gebundenen Zustands aus Positron und Elektron kommen, dem sogenannten Positronium (siehe z.B. [Sch85]).

Nachdem das Positron lange selbst Gegenstand der Forschung war, wird es heute vielfach als Sonde zur Untersuchung von Festkörpern eingesetzt. Offene Volumina, wie z.B. Gitterdefekte, wirken als attraktives Potential auf Positronen und können sie auf diese Weise lokalisieren. Die chemische Umgebung des Zerstrahlungsorts, der Impuls des am Zerstrahlungsprozess beteiligten Elektrons sowie die lokale Elektronendichte beeinflussen vermöge des Energie- und Impulserhaltungssatzes die Zerstrahlungscharakteristik. Messgrößen bei der Positronenspektroskopie sind deshalb der Winkel zwischen den ausgesandten γ -Quanten, bei der Methode der Angular Correlation of Annihilation Radiation (ACAR), die Dopplerverbreiterung der Annihilationsstrahlung, bei der Methode der Doppler Broadened Annihilation Radiation (DBAR), sowie die Lebensdauer des Positrons für die Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS). Die Grundlagen für diese experimentellen Methoden wurden bereits in der Mitte des 20. Jahrhunderts unter Verwendung nuklearer Elektronik entwickelt. Im Weiteren soll der Fokus auf der Positronenlebensdauerspektroskopie liegen, nicht jedoch ohne die beiden an-

deren Methoden wenigstens kurz vorgestellt zu haben.

3.1 Allgemeines zur Positronenspektroskopie

Zunächst stellt sich allerdings die Frage, auf welche Weise man überhaupt an Positronen gelangen bzw. diese für festkörperphysikalische Untersuchungen verfügbar machen kann. Prinzipiell gibt es dazu drei Möglichkeiten:

1. β^+ -Zerfall eines radioaktiven Isotops
2. Zerfall des Anti-Myons μ^+
3. Paarbildung

Während die Positronenerzeugung durch den Zerfall des Anti-Myons für den nicht-großtechnischen Laborgebrauch lediglich eine prinzipielle Möglichkeit darstellt (man müsste auf Myonen der kosmischen Strahlung zurückgreifen oder diese recht aufwendig selbst erst produzieren, wie z.B. am Paul-Scherrer-Institut [PSI]), sind der β^+ -Zerfall sowie die Paarbildung leichter realisierbare Möglichkeiten. Zur Erzeugung von Positronen durch Paarbildung benötigt man Gammastrahlung mit einer Energie von mindestens zweimal der Elektronenruhemasse, d.h. $E_{\min} = 1,022 \text{ MeV}$. Tritt ein solches Photon in das elektrische Feld eines Atomkerns ein, kann es zur Bildung eines Elektron-Positron-Paares kommen, d.h. die Energie des Photons wird in die Masse der beiden Teilchen sowie noch evtl. in kinetische Energie umgesetzt. Der Energieübertrag auf den Atomkern kann dabei meist vernachlässigt werden. Der Nachteil dieser Methode der Positronenerzeugung besteht darin, dass dafür zum einen großtechnisches Gerät erforderlich ist und zum anderen die Aufbereitung der Positronen nach ihrer Erzeugung nicht trivial ist (siehe z.B. [Hug99] für weitere Informationen).

Am gebräuchlichsten ist deshalb der Einsatz radioaktiver Isotope als Positronenquelle. Es gibt zwar zahllose β^+ -Strahler, jedoch genügen die wenigsten labortechnischen Anforderungen. Im Wesentlichen sollte ein geeignetes Isotop eine nicht zu kurze Halbwertszeit aufweisen, um die Quelle nicht übermäßig oft wechseln zu müssen. Es sollte nicht giftig sein, die emittierten Positronen sollten derart energiereich sein, dass sie den sogenannten Bulk (Bereiche in denen Oberflächeneffekte keine Rolle spielen) erreichen können und es sollte durch eine relativ einfache Kernreaktion herstellbar sein. Dieses Anforderungsprofil trifft hauptsächlich auf zwei Isotope zu, die im Bereich der Positronenannihilationsspektroskopie deshalb auch häufige Verwendung finden. Es handelt sich dabei um ^{22}Na und ^{68}Ge , deren Zerfallschemata in

Abbildung 3.1 dargestellt sind. ^{22}Na hat eine Halbwertszeit von ungefähr 2,6 Jahren und ist somit sehr gut als Laborquelle geeignet. ^{68}Ge besitzt hingegen eine noch akzeptable Halbwertszeit von 271 Tagen. Weiterhin ist es z.B. für eine Lebensdauermessung in Sandwichgeometrie noch erforderlich, dass gleichzeitig zur Positronenemission ein sogenanntes promptes γ -Quant emittiert wird. Die Energieverteilung der jeweils emittierten Positronen ist

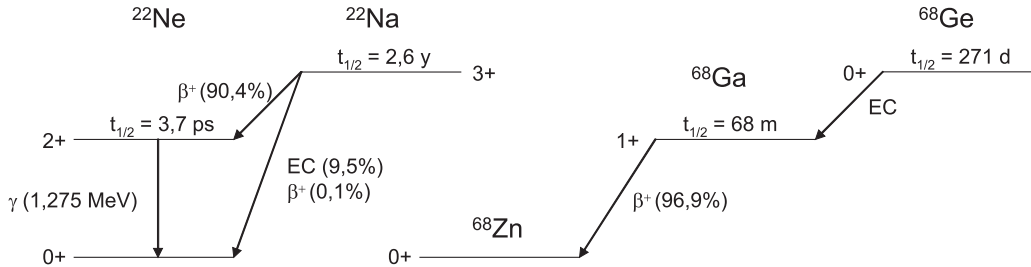


Abbildung 3.1: Zerfallschemata von ^{22}Na und ^{68}Ge . Die maximale Positronenenergie beträgt 544 keV bzw. 1,89 MeV.

kontinuierlich, da es sich beim β^+ -Zerfall um ein Dreikörperproblem handelt ($p \rightarrow n + e^+ + \nu_e$), wobei die Maximalenergie der Positronen bei ^{22}Na 544 keV und bei ^{68}Ge 1,89 MeV beträgt. Bei der Verwendung von ^{68}Ge müssen Proben somit deutlich dicker sein als bei einer Verwendung von ^{22}Na , um zu gewährleisten, dass kein Positron die Probe verlässt. Das Implantationsprofil von Positronen hängt neben ihrer kinetischen Energie insbesondere von der Dichte des penetrierten Materials ab und kann nach [Pus94] gut durch die empirische Formel (3.1) abgeschätzt werden (siehe dazu auch Abbildung 3.2).

$$P(z) = e^{-\alpha_+ z} \quad \text{mit} \quad \alpha_+ \approx 17 \frac{\rho}{E_{\max}^{1,43}} \quad (3.1)$$

E_{\max} steht hier für die kinetische Maximalenergie des β -Spektrums in MeV und ρ für die Dichte des Materials in $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Der Parameter α_+ bezeichnet die mittlere Eindringtiefe von Positronen in cm^{-1} .

Dringen Positronen in einen Festkörper ein, verlieren sie innerhalb weniger Pikosekunden den Großteil ihrer kinetischen Energie und werden auf die thermische Energie des Festkörpers abgebremst (bei Raumtemperatur ungefähr 40 meV). Die Dauer dieses Prozesses der Thermalisation ist in einem weiten Bereich um 273 K nur in geringem Maße von der Temperatur des Festkörpers abhängig und kann dann als nahezu konstant angesehen werden [Jen90]. Bei Temperaturen unterhalb von 30 K gilt diese Annahme jedoch nicht mehr und die in diesem Temperaturbereich vorherrschenden Phänomene sind bis heute nicht gänzlich verstanden. In einem Messbereich um 0 °C resultiert

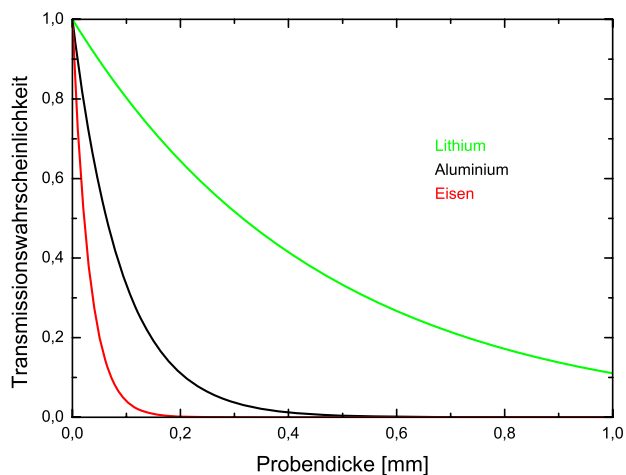


Abbildung 3.2: Transmissionswahrscheinlichkeit von Positronen einer ^{22}Na -Quelle durch verschiedene Materialien in Abhängigkeit von deren Dicke. Bei der Untersuchung von Aluminium garantiert eine Dicke von ca. 1 mm, dass kein Positronen die Probe durchdringt.

daraus aber auch, dass die Thermalisation nur in einem kleinen Bruchteil der eigentlichen Positronenlebensdauer (in Metallen typischerweise größer als 90 ps) stattfindet und man deshalb gewöhnlich sowohl die Thermalisationsdauer selbst als auch die Zerstrahlung nichtthermalisierter Positronen vernachlässigen kann. Abhängig von der momentanen Energie der eindringenden Positronen tragen verschiedene Prozesse zur Thermalisierung bei.

Bei Energien im MeV-Bereich strahlen Positronen hauptsächlich Energie in Form von Bremsstrahlung ab, während im hohen keV Bereich die inelastische Streuung an Elektronen überwiegt. Bei niedrigeren Energien bis hinunter zu ungefähr einem halben eV kommt es vorwiegend zu plasmonischen Anregungen. Die Abkühlung auf „thermische“ Energien geschieht letztlich durch die Anregung von Phononen (vergleiche dazu vor allem [KR99]).

Nach der Thermalisation beginnen Positronen eine zufällige Diffusionsbewegung im Festkörper, die als dreidimensionaler random-walk beschrieben werden kann. Daraus ergibt sich der folgende Zusammenhang zwischen der mittleren Lebensdauer $\bar{\tau}$ und der Diffusionslänge L^+ (siehe dazu [Nie81]):

$$L^+ \approx \sqrt{6 \cdot D^+ \cdot \bar{\tau}} \quad (3.2)$$

Die Diffusionsweglänge L^+ wird durch das Material sowie die Fallendichte für Positronen bestimmt. Die Größenordnung der Diffusionskonstanten liegt üblicherweise bei $10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$. Bei einer Lebensdauer von 100 bis 300 ps in nahezu defektfreien Metallen ergeben sich Diffusionsweglängen von 250 bis 450 nm. Diese hohe Beweglichkeit ermöglicht es, dass 10^6 bis 10^7 Atompositionen von einem Positron abgetastet werden und dementsprechend geringere Defektdichten von bis zu 10^{-7} Positronenfallen pro Gitterplatz nachgewiesen werden können.

Die verschiedenen Methoden der Positronenspektroskopie zur Untersuchung von Kristalldefekten basieren allesamt auf der Tatsache, dass Positronen während ihrer Diffusion von Kristallfehlern eingefangen werden können. Während in einem defektfreien Material Positronen durch die positiv geladenen Atomrümpfe des Kristallgitters abgestoßen werden und deshalb die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Zwischengitterplätzen am größten ist, wirkt jegliches offenes Volumen aufgrund der dort verringerten Coulomb-Abstoßung als attraktives Potential, also als potentielle Positronenfalle. Leerstellen sind die vielleicht wichtigsten und offensichtlichsten Fallen, beruht ihr anziehendes Potential doch einfach auf einem fehlenden Atomkern (siehe *Abbildung 3.3*). Abhängig von der Stärke des attraktiven Potentials einer Falle, unterschei-

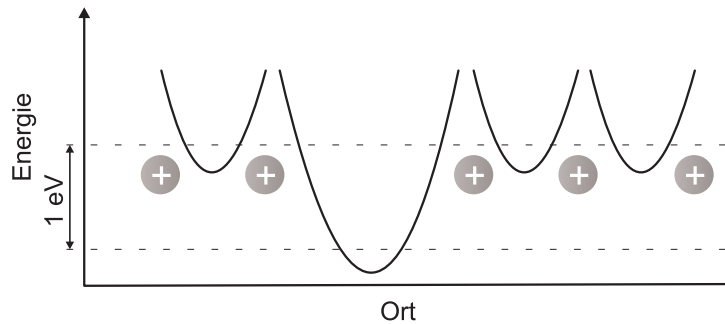


Abbildung 3.3: Attraktives Potential einer Leerstelle für Positronen aufgrund des fehlenden Atomkerns. Die Bindungsenergie beträgt dort ca. 1 eV.

det man sogenannte tiefe und flache Fallen. Dabei beziehen sich die Begriffe tief bzw. flach auf die Bindungsenergie von Positronen in einer Falle. Liegt diese in der Größenordnung der thermischen Energie der Positronen, ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass es zum Entweichen eines Positrons kommt. In diesem Fall spricht man dann von einer flachen Positronenfalle. Da dies offenbar direkt von der Proben temperatur abhängt, können flache Fallen bei sinkender Temperatur zu tiefen Fallen werden und umgekehrt. Bei Raumtemperatur beträgt die Bindungsenergie von Positronen in Leerstellen beispielsweise ungefähr 1 eV, die von Versetzungslinien jedoch weniger als 0,1

eV, so dass diese Kristalldefekte gute Beispiele für tiefe und flache Fallen bei Raumtemperatur sind [Haa03]. Neben dem Einfang in offenem Volumen spielt der Einfang in Ausscheidungen eine wichtige Rolle und wurde vor allem an Aluminium-Legierungen ausführlich untersucht (siehe z.B. [Dlu89]). Bemerkenswert ist dabei, dass Positronen auch in vollkommen kohärenten und defektfreien Ausscheidungen eingefangen werden können, was auf die unterschiedliche Positronenaffinität verschiedener chemischer Elemente (ein Maß für die Stärke des chemischen Potentials für Positronen [Pus89]) zurückzuführen ist. In einem solchen Fall breitet sich die Wellenfunktion des Positrons über die gesamte Ausscheidung aus. Ist die Ausscheidung jedoch teil- oder inkohärent, oder enthält sie selbst Leerstellen, also tiefe Positronenfallen, wird die Positronenwellenfunktion natürlich dort lokalisiert. *Abbildung 3.4* illustriert die verschiedenen Möglichkeiten des Positroneneinfangs in Ausscheidungen.

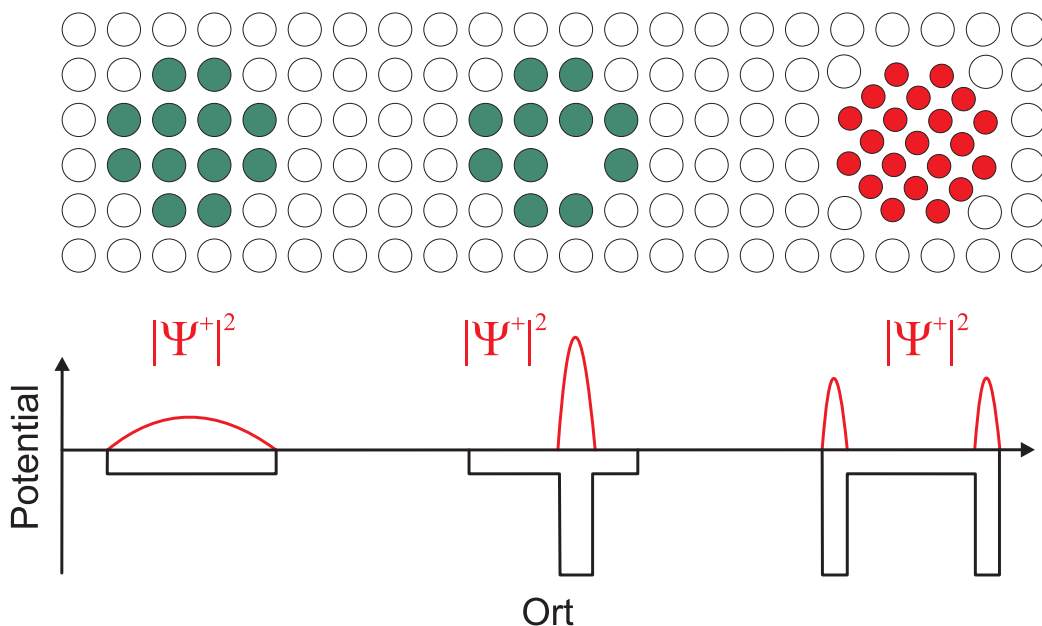


Abbildung 3.4: Schema typischen Positroneneinfangs in Ausscheidungen. In der oberen Bildhälfte sind eine rein kohärente Ausscheidung, eine kohärente Ausscheidung mit Leerstelle sowie eine inkohärente Ausscheidung dargestellt. In der unteren Bildhälfte ist das jeweilige Potential sowie die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Positronen (rot) schematisch dargestellt.

Sowohl im lokalisierten Zustand als auch im delokalisierten Bloch-Zustand werden Positronen zu einem gewissen Zeitpunkt mit einem Elektron zerstrahlen. Die kinetische Energie sowie die Ruhemasse der Annihilationspart-

ner wird dabei zumeist in Form von zwei γ -Quanten freigesetzt. Im Schwerpunktsystem besitzen beide Photonen eine Energie von 511 keV und weisen einen Winkel von 180° auf. Im Laborsystem führt jedoch der Impuls des Elektrons durch seinen longitudinalen Anteil zu einer Dopplerverschiebung der Photonenergie und durch den transversalen Anteil zu einer Abweichung der Kollinearität der beiden Photonen. Der Impulsbeitrag des thermalisierten Positrons kann dabei vernachlässigt werden. Für die Energieänderung ΔE sowie die Winkeländerung $\Delta\Theta$ gilt:

$$\Delta E = \frac{p_l \cdot c}{2}, \quad \Delta\Theta = \frac{p_t}{m_e \cdot c} \quad (3.3)$$

Dabei bezeichnet p_l den Longitudinalimpuls des Elektrons bzw. p_t den transversalen Anteil. *Abbildung 3.5* zeigt schematisch den Weg eines Positrons beginnend bei der Quelle bis hin zur Annihilation sowie den dabei entstehenden Photonen. Die messbaren Änderungen der Energie der Photonen, des Winkels und der Lebensdauer bilden nun die Basis für die verschiedenen Techniken der Positronenannihilationsspektroskopie.

Die Impulserhaltung bei dem Zerstrahlungsprozess bewirkt, dass die Annihilationsstrahlung Informationen über die Impulsverteilung der Elektronen am Zerstrahlungsort enthält (bei Vernachlässigung des Positronenimpulses). Messungen der Dopplerverbreiterung (DBAR) bzw. der Winkelkorrelation (ACAR) sind damit äußerst sensitiv bzgl. der chemischen Umgebung des Annihilationsortes, da die Impulsverteilung der Elektronen im wesentlichen durch die Umgebungselemente bestimmt wird [KR99]. DBAR-Messungen benötigen ein energiesensitives Messverfahren, weswegen fast ausschließlich Germanium-Detektoren zu diesem Zweck verwendet werden. Der Hintergrund kann dabei drastisch durch eine Koinzidenz-Messung mit einem zweiten Detektor reduziert werden. Durch die Verwendung eines evakuierten Probenbereichs kann ferner auf eine Sandwich-Geometrie verzichtet werden [Haa06]. Man wertet die gewonnenen Daten mit Hilfe von Formparametern, dem S- und W- Parameter, aus, welche die Veränderung der Dopplerverbreiterung bei verschiedenen Probenzuständen quantifizieren. Die Messung der Winkelkorrelation erfordert ein etwas umfangreicheres Equipment und wird deshalb heutzutage im Vergleich zu den anderen Methoden seltener angewandt. Allerdings ist es möglich, mit diesem Verfahren eine deutlich bessere Impulsauflösung zu erlangen als durch die Messung der Dopplerverbreiterung.

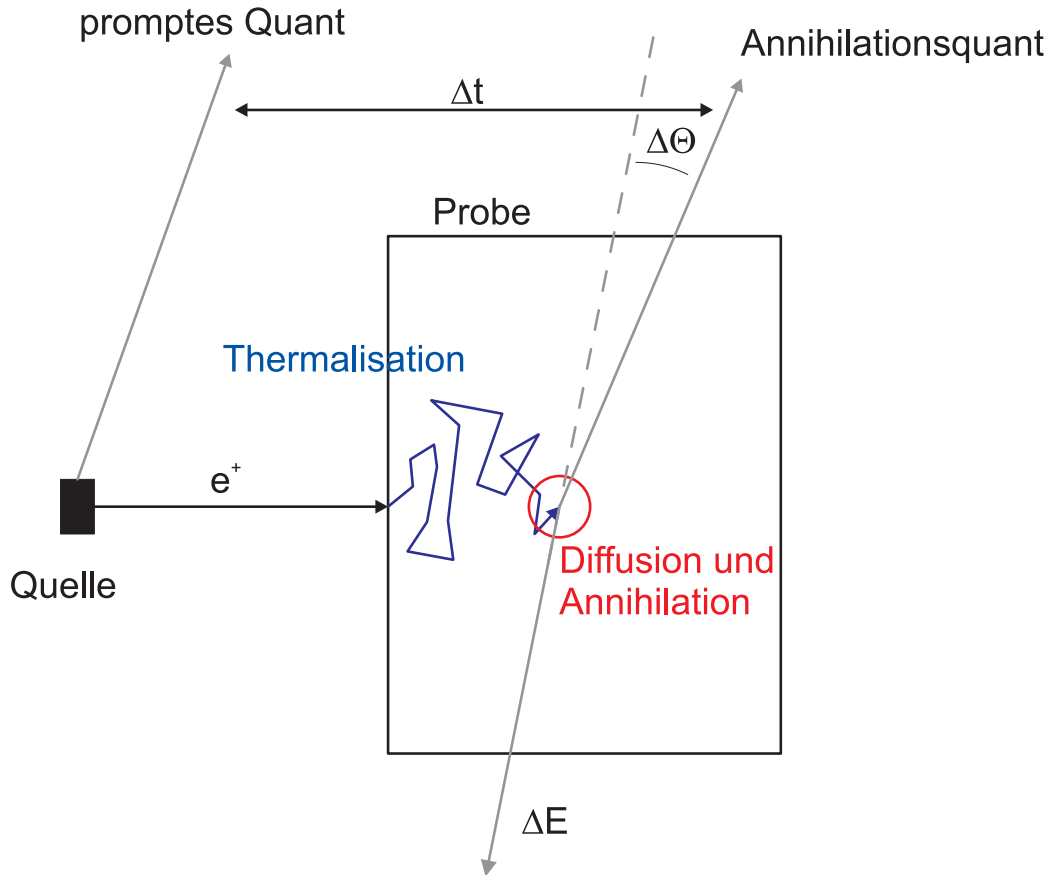


Abbildung 3.5: Ein Positron aus einer Quelle mit prompten γ -Quant dringt in eine Probe ein, thermalisiert, diffundiert und zerstrahlt schließlich. Der Zerstrahlungsort beeinflusst über den dortigen Elektronenimpuls und die Elektronendichte die Observablen der Lebensdauer Δt , der Winkelkorrelation $\Delta\Theta$ und der Dopplerverbreiterung ΔE .

3.2 Positronenlebensdauerspektroskopie

Für die Positronenlebensdauerspektroskopie ist nicht die Impulsverteilung, sondern vielmehr die Elektronendichte die entscheidende physikalische Größe. Sie bestimmt die Lebensdauer von Positronen und damit auch deren Annihilationsrate. Diese wurde bereits 1929 von Dirac störungstheoretisch berechnet (siehe [Dir30]), jedoch ging er selbst bei seiner Rechnung noch davon aus, die Annihilationsrate von Protonen und Elektronen zu ermitteln, da er die Löcher im Fermi-See noch nicht als Positronen zu deuten wusste. Die Annihilationsrate λ sowie die Lebensdauer τ ergeben sich nun durch den

Überlapp der Positronen- und Elektronendichte $n^+(\vec{r})$ bzw. $n^-(\vec{r})$ zu:

$$\lambda = \frac{1}{\tau} = \int n^+(\vec{r})n^-(\vec{r})\gamma(\vec{r})d^3r \quad (3.4)$$

Die Veränderung der mittleren Elektronendichte aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Positronen wird dabei durch den Korrelationsfaktor $\gamma(\vec{r})$ beschrieben. Werden Positronen nun im offenen Volumen eingefangen, verlängert sich ihre Lebensdauer dort im Vergleich zum defektfreien Kristall aufgrund der lokal niedrigeren Elektronendichte. Da die Elektronendichten verschiedener Defekttypen und Ausscheidungen gewöhnlich variieren, kann man diese über ihre spezifische Lebensdauer voneinander unterscheiden und über den jeweiligen prozentualen Beitrag zur Annihilation ihre Konzentration bestimmen (siehe dazu *Abbildung 3.8*).

Zur Messung der Lebensdauer eines Positrons ist es natürlich unumgänglich, den Zeitpunkt des Eintritts des Positrons in die Probe sowie den Zeitpunkt der Annihilation bestimmen zu können. Die Wahl eines Stoppsignals, welches die Zerstrahlung indiziert, fällt ganz natürlich auf die Detektion eines der beiden 511 keV γ -Quanten. Bezüglich des Startsignals gibt es prinzipiell jedoch zwei mögliche Wege. Zum einen ist es möglich, das Positron selbst vor dem Eintritt in die Probe zu detektieren und auf diese Art und Weise ein Startsignal zu generieren, zum anderen kann man aber eine derartige Quelle auswählen, welche zusammen mit der Positronemission ein promptes γ -Quant bereitstellt. Hinsichtlich der Zeitdifferenz zwischen der Detektion eines Startsignals und dem tatsächlichen Ende des Thermalisationsprozesses sind beide Möglichkeiten unkritisch, da die Thermalisationszeit ja gegenüber der eigentlichen Lebensdauer vernachlässigbar klein ist. Je nachdem für welche Realisierung man sich entscheidet, spricht man entweder von einer $\beta\gamma$ -Koinzidenz bzw. von einer $\gamma\gamma$ -Koinzidenz. Letztere ist auch die gebräuchlichere von beiden, weshalb sich die folgenden Abschnitte im Wesentlichen auf die $\gamma\gamma$ -Koinzidenz konzentrieren (für Details zur Realisierung einer $\beta\gamma$ -Koinzidenz siehe z.B. [Han97]). Mit der Entscheidung für eine $\gamma\gamma$ -Koinzidenz sind allerdings sowohl die Probenkonfiguration als auch das Quellmaterial grob festgelegt. Die Notwendigkeit eines prompten Startquants macht die Verwendung von ^{22}Na unumgänglich, bei dessen Zerfall ja ein promptes 1,275 MeV Quant entsteht. Außerdem muss die Probe als Sandwich konfiguriert werden, d.h. es müssen zwei identische Proben vorhanden sein, zwischen denen das Quellmaterial eingebettet wird (siehe *Abbildung 3.6*). So wird sichergestellt, dass alle Positronen in der Probe und nicht in anderen Materialien zerstrahlen. Die Lebensdauer eines Positrons kann nun durch Messung der Zeitdifferenz zwischen der Detektion des Start- bzw. Stopquants gemessen werden. Dafür ist sicherzustellen, dass die Quellstärke so gering ist, dass sich zu jeder Zeit

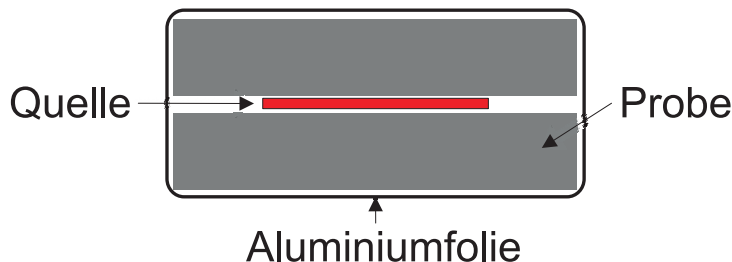


Abbildung 3.6: Probenkonfiguration in Sandwichgeometrie zur Verwendung mit ^{22}Na . Die Aluminiumfolie dient der mechanischen Stabilisierung. Ein Nachteil der Sandwichgeometrie besteht in der Notwendigkeit zweier identischer Proben.

nur ein Positron in der Probe befindet, um so eine Vermischung verschiedener Start- und Stoppsignale zu verhindern und die Voraussetzungen des Trapping-Modells zu erfüllen.

Die Start- und Stopquanten werden durch Szintillationsdetektoren, also eine Anordnung aus Szintillationskristallen und Photomultipliern nachgewiesen und in elektrische Pulse umgewandelt. Die Weiterverarbeitung dieser Pulse erfolgt in einer Fast-Slow- oder einer Fast-Fast-Koinzidenz [Sme83]. *Abbildung 3.7* illustriert die prinzipielle Funktionsweise einer Fast-Slow-Koinzidenz. Im sogenannten Fast-Kreis wird die Zeitdifferenz zwischen zwei Signalen aus beiden Detektoren ermittelt. Vorzugsweise ein schnelles Dynodensignal wird jeweils durch einen Constant Fraction Discriminator (CFD) diskriminiert und startet bzw. stoppt einen Time to Amplitude Converter (TAC). Dieser kodiert die Zeitinformation, d.h. die Zeitdifferenz zwischen Start- und Stoppsignal in Form der Höhe seines Ausgangspulses. Die Aufgabe des Slow-Kreises besteht in der Energieselektion, d.h. in der Prüfung, ob das Start- bzw. Stoppsignal des Fast-Kreises auch tatsächlich dem gewünschten Ereignis, also entweder einem 511 keV oder einem 1,275 MeV γ -Quant, entspricht. Single Channel Analyser (SCA) diskriminieren Anodenpulse der Detektoren, deren Pulshöhe zu der im Detektor deponierten Energie proportional ist. Mit Hilfe einer Koinzidenzeinheit wird dann der entsprechende TAC-Puls freigeschaltet, digitalisiert und in einem Multi Channel Analyser (MCA) gespeichert. Im Unterschied dazu werden bei einer Fast-Fast-Koinzidenz Energieselektion und Zeitbestimmung in einem Kreis integriert und jeweils nur ein Ausgangssignal der Detektoren, zumeist das Anodensignal, verwendet.

Den größten Einfluss auf die Qualität einer solchen Anordnung besitzt der Detektor, bestehend aus Szintillationskristall, Photomultiplier sowie dessen Beschaltung, da diese Komponenten die empfindlichsten Auswirkungen auf die Zeitauflösung besitzen.

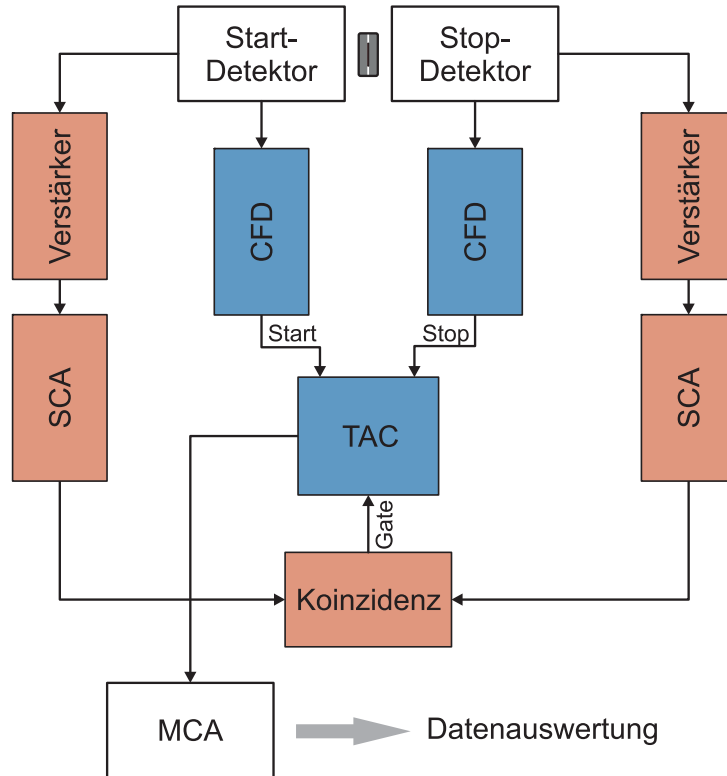


Abbildung 3.7: Skizze einer Fast-Slow-Koinzidenz. Der Fast-Kreis ist in blau, der Slow-Kreis in rot dargestellt. Im Fast-Kreis wird die Zeitdifferenz zwischen Start- und Stoppsignal kodiert, während der Slow-Kreis die verwendeten Signale auf ihre korrekte Energie hin überprüft. Wurden die gewünschten Signale verarbeitet, wird das Signal des TAC in einem MCA gespeichert und kann weiterverarbeitet werden.

Zum Zerfallsspektrum von Positronen in einem Material trägt jede vorhandene Falle, d.h. jeder Defekttyp mit seiner spezifischen Lebensdauer τ und einer Intensität I bei, die direkt mit dessen Konzentration in der Probe zusammenhängt. Bei k verschiedenen Defektarten besitzt das Spektrum die funktionale Form

$$Z(t) = \sum_{i=0}^k I_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (3.5)$$

Dabei musste noch die Zerstrahlung im fehlerfreien Gitter als erste Lebensdauerkomponente τ_0 berücksichtigt werden.

Das eigentliche Lebensdauerspektrum beinhaltet die Information, wieviele Positronen nach welcher Zeit annihilieren, und besteht somit aus der

Zeitableitung des Zerfallsspektrums:

$$L(t) = \sum_{i=0}^k \frac{I_i}{\tau_i} e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (3.6)$$

Ein solches analytisches Lebensdauerspektrum unterscheidet sich von einem realen Spektrum in mehreren Punkten. Einerseits besitzt ein reales Spektrum noch einen nahezu konstanten Untergrund (durch zufällige Koinzidenzen) und andererseits muss die Auflösungsfunktion der Messapparatur noch durch eine Faltung mit *Gleichung (3.6)* berücksichtigt werden. Die Auflösungsfunktion wird meistens durch eine oder mehrere Gaußkurven beschrieben, in den meisten Fällen genügt jedoch eine einzelne Gaußglocke. Ein wirkliches Lebensdauerspektrum besitzt in diesem Fall die folgende Form (vergleiche z.B. [KR99]):

$$L_r(t) = \int_{-\infty}^{\infty} L(t-t') L(t') dt' \quad (3.7)$$

$$= \sum_{i=0}^k \frac{I_i}{2} e^{\left(-\frac{t-t_0-\frac{\sigma^2}{4\tau_i}}{\tau_i}\right)} \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2\sigma\tau_i} - \frac{t-t_0}{\sigma}\right)\right) \quad (3.8)$$

Der Parameter t_0 beschreibt, inwieweit das Spektrum auf der Zeitskala verschoben wurde. Außerdem besteht die Zeitauflösung aus der Halbwertsbreite der Gaußkurve $\text{FWHM} \approx 2\sigma\sqrt{\ln 2}$. Für die Auswertung experimenteller Spektren gibt es inzwischen eine Vielzahl von verfügbaren Programmen, von denen die meisten den nicht linearen Least-Squares Fit von Levenberg und Marquardt implementieren (siehe z.B. [Kir74]). Die Auswertbarkeit von Spektren hängt von vielerlei Faktoren ab. Zeitauflösung und Digitalisierungsrate bestimmen den Mindestabstand von gerade noch trennbaren Lebensdauerkomponenten. Den größten Einfluss auf die Auswertbarkeit besitzt jedoch die Gesamtzahl der gemessenen Counts [Som96]. Für die Auswertung spielt außerdem die sogenannte Quellkorrektur eine überragende Rolle, bei welcher die Annihilation von Positronen in der Quelle selbst berücksichtigt wird [Sta96]. Die Quellkorrektur wird deshalb ausführlicher in *Abschnitt 3.3* vorgestellt.

Neben der Identifikation von Positronenfallen (Gitterdefekten sowie Ausscheidungen) über ihre spezifische Positronenlebensdauer kann man prinzipiell mit Hilfe der Lebensdauerspektroskopie Informationen über die Defekt- bzw. Fallenkonzentration erhalten. Zu diesem Zweck ist es notwendig, eine Modellvorstellung bezüglich des Positroneneinfangs im Material aufzustellen. Die in gewisser Weise naheliegendste und auch gebräuchlichste Variante besteht in einer phänomenologischen Beschreibung durch Ratengleichungen,

dem sogenannten Trapping-Modell [See74]. Grundlegend für dieses Modell ist die Vorstellung, dass der Positroneneinfang durch eine Trapping-Rate κ_d beschrieben werden kann, die proportional zur Defekt- bzw. Fallendichte c_d ist. Zur Umsetzung dieser Vorstellung in einfache Ratengleichungen müssen die folgenden Voraussetzungen erfüllt sein:

1. Es findet kein Einfang im nicht-thermalisierten Zustand statt.
2. Die Positronenfallen sind homogen verteilt.
3. Die Fallen stehen untereinander nicht in Wechselwirkung.
4. Die Positronenwellenfunktion ist in der Falle lokalisiert.

Ausgehend von der zeitabhängigen Diffusionsgleichung für Positronen können dann die gewünschten Ratengleichungen abgeleitet werden. Bei Existenz nur eines Defektypen bzw. einer einzigen Positronenfalle (z.B. einer Leerstelle) kann die einfachste Form des Trapping-Modells angewendet werden, die in *Abbildung 3.8* dargestellt ist. Nach der Thermalisation befindet sich

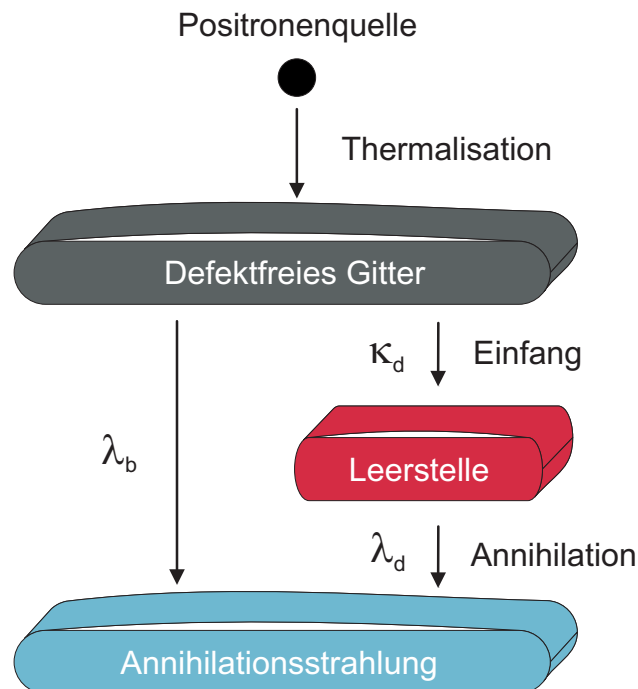


Abbildung 3.8: Trapping-Modell mit einem Defektyp, hier einer Leerstelle. Die verschiedenen Zustände, die das Positron einnehmen kann, werden durch Einfang- und Annihilationsraten miteinander verknüpft.

ein implantiertes Positron in einem lokal defektfreien Kristallgitter. Trifft es

im Laufe der Diffusion auf kein attraktives Potential, also auf keine Leerstelle in diesem Beispiel, annihiliert es aus einem delokalisierten Zustand mit einer Annihilationsrate von λ_b . Ist jedoch die Leerstellenkonzentration hoch genug, kann das Positron zunächst von dieser mit einer Rate von κ_d eingefangen werden. Aufgrund der dort reduzierten Elektronendichte ist die Annihilationsrate aus dem Defekt λ_d kleiner als λ_b . Bzgl. der Anzahl der Positronen im ungestörten Kristallgitter n_b und in den Leerstellen n_d ergeben sich die gesuchten Ratengleichungen zwanglos zu:

$$\frac{n_b(t)}{dt} = -(\lambda_b + \kappa_d)n_b(t) \quad (3.9)$$

$$\frac{n_d(t)}{dt} = -\lambda_d n_d(t) + \kappa_d n_b(t) \quad (3.10)$$

Zum Zeitpunkt $t = 0$ müssen dann $n_b(0) = N_0$ und $n_d(0) = 0$ sein, was nichts anderes ausdrückt, als dass es vor der Thermalisation nicht zum Einfang kommt. Die Lösung der Ratengleichungen ist das Zerfallsspektrum

$$D(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (3.11)$$

mit den Parametern

$$\tau_0 = \frac{1}{\lambda_b + \kappa_d} \quad , \quad \tau_1 = \frac{1}{\lambda_d} \quad (3.12)$$

$$I_0 = 1 - I_1 \quad , \quad I_1 = \frac{\kappa_d}{\lambda_b - \lambda_d + \kappa_d} \quad (3.13)$$

Die Lebensdauer τ_0 wird „reduzierte Bulk-Lebensdauer“ genannt, da die eigentliche Bulk-Lebensdauer um den Positroneneinfang in die Leerstelle bzw. Positronenfalle reduziert erscheint. Geht der Positroneneinfang nämlich gegen Null, d.h. $\kappa_d \rightarrow 0$, dann gilt $\tau_0 = \frac{1}{\lambda_b}$. Wie oben schon ausgeführt, besteht ein experimentelles Spektrum jedoch aus der Faltung der Ableitung von *Gleichung (3.11)* mit der Auflösungsfunktion der Messapparatur sowie einem konstanten Untergrund.

Die Parameter τ_1 , I_1 sowie I_2 hängen offenbar über die Einfangrate κ_d mit der Fallkonzentration zusammen:

$$\kappa_d = \mu C = \frac{I_2}{I_1} \cdot \frac{\tau_d - \tau_b}{\tau_d \tau_b} \quad (3.14)$$

Die spezifische Einfangrate μ ist gewöhnlich temperaturabhängig und charakteristisch für den Defektyp. Für Leerstellen in Metallen liegt sie beispielsweise bei 10^{14} bis 10^{15} s^{-1} [Haa03]. Nach Bestimmung der τ_i und I_i durch

einen nicht linearen Fit kann somit indirekt auf die Defektkonzentration geschlossen werden.

Die mittlere Positronenlebensdauer

$$\tau_{\text{av}} = \sum_{i=1}^{k+1} I_i \tau_i \quad (3.15)$$

wird ebenfalls aus den Fitparametern berechnet und ist ein recht genaues Maß für Veränderungen bzgl. Kristalldefekten in einer Probe, da sie recht unempfindlich auf verschiedene numerische Prozeduren reagiert. Steigt z.B. die mittlere Positronenlebensdauer, kann man zumindest mit Sicherheit feststellen, dass die für Positronen zugängliche Defektkonzentration in der Probe ebenfalls angestiegen ist. Abschließend sei noch darauf hingewiesen, dass sich in bestimmten Fällen nur eine untere oder obere Schranke für die Defekt- bzw. Fallenkonzentration angeben lässt. Überschreitet die Defektkonzentration ein gewisses Niveau, so sinkt der mittlere Fallenabstand unter den Wert der Diffusionslänge für Positronen, so dass alle Positronen eingefangen werden und das Lebensdauerspektrum einkomponentig wird. Unterschreitet die Defektkonzentration hingegen eine bestimmte Schwelle, so kann es evtl. zu keinem Einfang mehr kommen.

3.3 Quellkorrektur in der PALS

Auch das Lebensdauerspektrum eines absolut defektfreien Materials wäre unter Verwendung einer gewöhnlichen Apparatur zur Lebensdauerermessung niemals einkomponentig. Neben der Annihilation im Probenmaterial selbst kommt es stets auch zur Positronenzerstrahlung in der Quelle. Die ^{22}Na -Quelle liegt gewöhnlich in Form von Salz vor, das in einer dünnen Metallfolie eingeschlossen ist. Die Dicke dieser Folien bewegt sich zumeist im Bereich einiger μm .

Prinzipiell sollte es drei mögliche Beiträge der Quelle zum Lebensdauerspektrum geben [Sta96]. Die erste Quellkomponente sollte von der Zerstrahlung in der Metallfolie hervorgerufen werden und in einer Lebensdauer ähnlich der Bulk-Lebensdauer des Folienmaterials resultieren. Die zweite Quellkomponente sollte auf der Annihilation im Quellsalz selbst beruhen und die dritte Komponente sollte schließlich durch die Bildung von Positronium an den verschiedenen Grenzflächen entstehen. *Abbildung 3.9* illustriert die Entstehungsorte der verschiedenen Quellkomponenten. Während die aus der Metallfolie resultierende Quellkomponente eine eher kurze Lebensdauer, bei Aluminium ca. 160 ps, aufweist, sollten die beiden anderen Lebensdauern deutlich länger

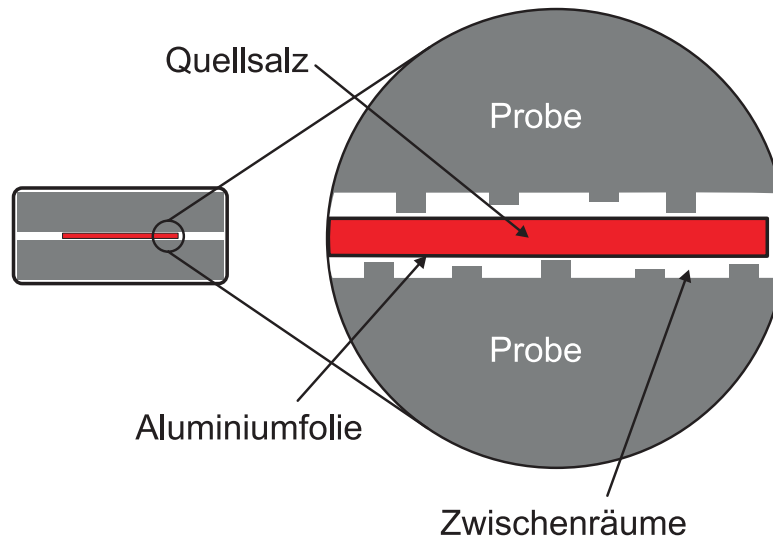


Abbildung 3.9: Annihilationsorte von Positronen in der Quelle. In der linken Bildhälfte erkennt man eine typische Sandwich-Konfiguration, deren Mittelteil vergrößert in der rechten Bildhälfte dargestellt ist. Neben der Annihilation im Quellsalz und in der umgebenden Aluminiumfolie kommt es zur Bildung von Positronium in den Zwischenräumen zwischen Probe und Quelle.

sein. Die Salzkomponente liegt gewöhnlich bei Werten um 340ps und der sehr lange Positroniumsanteil zwischen 1000 und 2000 ps. Bei der Ermittlung der Quellintensitäten muss vor allem darauf geachtet werden, dass sie aufgrund verschiedener Positronenrückstreuung bei unterschiedlichen Proben durchaus deutlich variieren können. Ferner spielen die Foliendicke sowie die Salzmenge im Fall von ^{22}Na eine große Rolle.

Kapitel 4

Aluminiumlegierungen

Aluminium ist das chemische Element mit der Ordnungszahl 13. Im Periodensystem gehört es damit zur Bor-Gruppe bzw. zur Gruppe der Erdmetalle. Mit einem Massenanteil von 7,57% an der Erdkruste ist es das dritthäufigste Element und das häufigste Metall in der Erdkruste. Aufgrund seiner hohen Reaktivität tritt es allerdings nicht in reiner bzw. gediegener Form auf, sondern nur in chemischen Verbindungen. Erst 1827 gelang Friedrich Wöhler die Gewinnung von reinem Aluminium in Pulverform und es dauerte noch einmal 60 Jahre bis Charles Hall und Paul Heroult das nach ihnen benannte Verfahren entwickelten, welches noch heute zur großindustriellen Herstellung von Aluminium verwendet wird.

Das Leichtmetall Aluminium besitzt eine Dichte von nur $2,7 \text{ g/cm}^3$. Sein Schmelzpunkt liegt bei $660,4 \text{ °C}$ und sein Siedepunkt bei 2467 °C . Aluminium ist ein relativ weiches und zähes Metall, dessen Zugfestigkeit 49 MPa beträgt. Es ist ferner sowohl ein guter elektrischer als auch thermischer Leiter. Die hohe chemische Reaktivität bewirkt, dass Aluminium an Luft sehr schnell eine passivierende Oxidschicht bildet, die es äußerst korrosionsbeständig macht.

Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen findet man heute in fast allen Gebieten der Wirtschaft und des täglichen Lebens. Die Anwendungsmöglichkeiten reichen von allen Bereichen des Automobil- und Flugzeugbaus, über die Raumfahrt und das Bauwesen bis hin zur Verwendung im Verpackungsbereich und im Vergnügungswesen. Für diese Tatsache gibt es mehrere Gründe. Zum einen kann man durch Zulegierung verschiedenster Elemente die Festigkeit des Materials dramatisch steigern (typische Zugfestigkeiten liegen dann zwischen 300 und 500 MPa) und zum anderen bieten sich Aluminiumwerkstoffe in all den Bereichen an, in denen das Gewicht der Bauteile eine entscheidende Rolle spielt. Es ist somit einleuchtend, dass seit dem

ersten Ganzmetallflugzeug „J1“ von Junkers aus dem Jahre 1915 Aluminiumwerkstoffe auch heute noch für mehr als 60% des Gewichtsanteils eines Flugzeuges verwendet werden. Außerdem können sie insgesamt relativ einfach und kostengünstig verarbeitet werden, auch wenn das Schweißen von Aluminiumwerkstoffen nicht unproblematisch ist. Ein deutliches Zeichen für die Relevanz von Aluminiumwerkstoffen ist die historisch stetig steigende Produktion von Primäraluminium, wie in *Abbildung 4.1* dargestellt. Die ei-

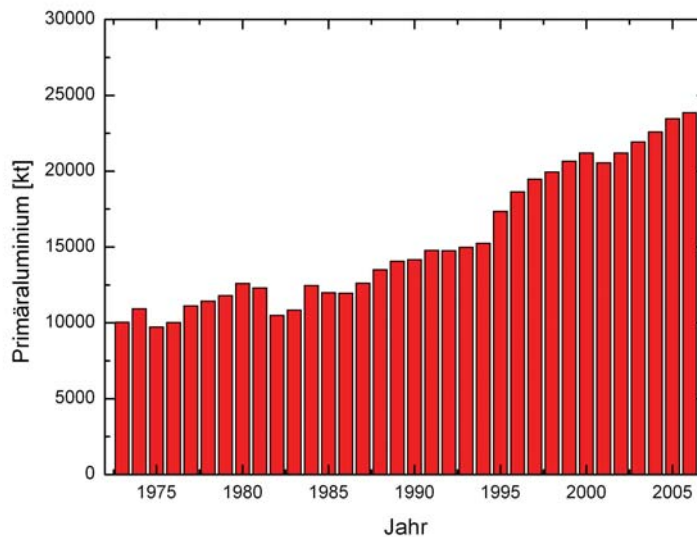


Abbildung 4.1: Entwicklung der Herstellung von Primäraluminium seit 1975 [Ost07]. Dazu kommt noch die ebenfalls stetig steigende Rückgewinnung von Aluminium.

gentliche großtechnische Nutzung von Aluminium zur Herstellung von Konstruktionsmaterialien begann erst, nachdem Alfred Wilm 1906 die „Aluminiumhärtung“ im System Aluminium-Kupfer entdeckt hatte [Wil11]. Auf der Suche nach einem neuen Werkstoff entdeckte Wilm zufällig, dass sich die Festigkeitseigenschaften in verschiedenen Aluminium-Kupfer Legierungen nach einer gewissen Lagerungszeit nach Herstellung signifikant verbesserten. Obwohl diese Verbesserung mit den damals zur Verfügung stehenden Methoden (Lichtmikroskopie) nicht geklärt werden konnte, hatte Alfred Wilm mit dem „Duraluminium“, je nach Darstellung benannt nach dem Entdeckungsort Dürren oder in Anlehnung an das lateinische „durus“ (hart), ohne sein Wissen eine der ersten Nanotechnologien entwickelt. Seine ersten Anwendungen fand

der neue Werkstoff in der noch jungen Flugzeugindustrie und breitete sich im Lauf der Zeit schnell auf eine wachsende Anzahl von Industriezweigen aus.

Neben Kupfer werden heute eine Vielzahl von chemischen Elementen zu Aluminium legiert, die Hauptlegierungselemente sind dabei Si, Mg, Mn, Cu und Zn. Sonderlegierungselemente wie Ti, B, V oder Cr dienen u.a. zur Kornfeinung, Rekristallisationskontrolle oder Verbesserung der Warmfestigkeit [Ost07]. Der Hauptzweck fast aller Legierungselemente, nämlich die Festigkeitssteigerung, wird durch Mischkristallverfestigung oder Ausscheidungshärtung erreicht. Auch das ternäre System AlMgSi bildet einen aushärtbaren Werkstoff, jedoch sind die Details der Ausscheidungssequenz sowie der genaue Einfluss der Wärmebehandlung auf diese bis heute noch nicht restlos geklärt. Bevor die Legierungen auf AlMgSi Basis allerdings im Detail vorgestellt werden, lohnt sich ein Blick zurück auf das System Aluminium-Kupfer. Aufgrund seiner inzwischen fast hundertjährigen Verwendung gehört es zu den am gründlichsten untersuchten Systemen und ist zum grundlegenden Verständnis der Ausscheidungshärtung in Aluminiumlegierungen äußerst lehrreich.

4.1 Das System AlCu

Legierungen auf Aluminium-Kupfer Basis gehören zu den mittel- bis hochfesten Legierungen. Der typische Kupfergehalt liegt bei den vor allem im Flugzeugbau verwendeten Werkstoffen zwischen 2 und 5 Gewichtsprozent. Allerdings neigen Materialien dieser Zusammensetzung zur Warmrissbildung beim Schmelzschweißen und gelten deshalb als schlecht bis nicht schweißbar [Ost07]. Außerdem bewirkt der relativ hohe Kupfergehalt eine starke Korrosionsanfälligkeit, der mit besonderen Mitteln begegnet werden muss. Als Nebenlegierungselemente werden zumeist Mg, Si oder Mn verwendet.

Die Grundlage aller AlCu-Legierungssysteme ist das binäre AlCu-Phasendiagramm (siehe *Abbildung 4.2*). Es ist gekennzeichnet durch eine eutektische Erstarrung (eutektischer Punkt bei 547 °C und 33,2 Gew.-% Cu) und eine begrenzte Löslichkeit des Kupfers im α -Mischkristall, die bei 547 °C 5,65 Gew.-% (ca. 2,4 at.-%) beträgt und zu niedrigeren Temperaturen stark abnimmt (weniger als 0,1 Gew.-% bei Raumtemperatur). Der α -Mischkristall hat eine kubisch flächenzentrierte Struktur und die Gleichgewichtsphase zu ihm wird mit Θ bezeichnet (Al_2Cu). Ihre Struktur ist tetragonal und derart verschieden von der des Mischkristalls, dass sie nur als inkohärente Ausscheidung existieren kann (siehe *Abschnitt 2.4*). Aus diesem Grund ist der Aufbau

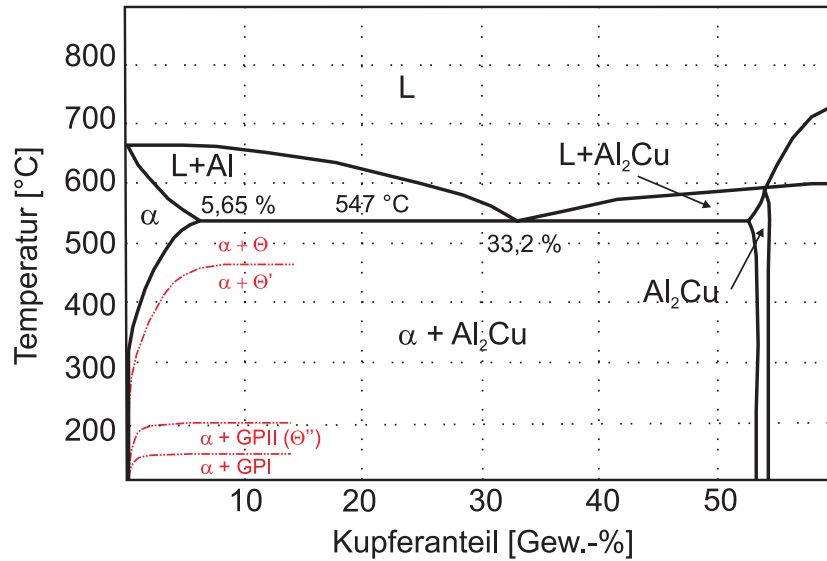


Abbildung 4.2: Aluminiumreicher Teil des Gleichgewichtsphasendiagramms von Aluminium-Kupfer. Die Regime der einzelnen metastabilen Ausscheidungsphasen sind in rot angedeutet. Angelehnt an [Ost07] und [Haa84].

der Phasengrenzfläche mit einem hohen Energieaufwand (größer als 1 J/m^2 [Haa84]) verbunden, so dass es zur Bildung einer Reihe von metastabilen Ausscheidungen und Phasen kommen kann, deren Kristallstruktur weniger starke Abweichungen von der Struktur des α -Mischkristalls aufweisen. Diese metastabilen Zustände nennt man GPI, GPII oder Θ'' und Θ' und treten in dieser Reihenfolge auf. Die Abkürzung GP steht für Guinier-Preston-Zonen, welche bei der Aushärtung von Aluminium-Kupfer-Legierungen eine überragende Rolle spielen. Beim Zerfall des übersättigten Mischkristalls kommt es also zur in *Abbildung 4.3* dargestellten Ausscheidungssequenz. Das Auftreten

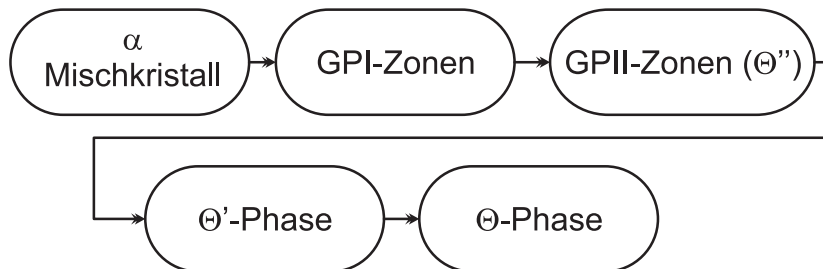


Abbildung 4.3: Ausscheidungssequenz im System AlCu in Anlehnung an [Zam02]. GPII-Zonen werden auch als Θ'' -Phase bezeichnet.

einzelner Phasen ist dabei stark von der Wärmebehandlung, d.h. der Auslage-

rungszeit sowie -temperatur abhängig, wobei sich einzelne Stadien durchaus überlagern können. Je länger die Auslagerungsdauer und/oder je höher die Auslagerungstemperatur desto stärker sind die Tendenzen zur Bildung der Gleichgewichtsphase oder Phasen mit höherer Ähnlichkeit zu dieser.

Direkt nach dem Abschrecken bilden sich Kupfer-Leerstellen-Cluster, die sich nach kurzer Auslagerungsdauer zu GPI-Zonen umwandeln. Guinier-Preston-Zonen des Typs I sind monoatomar mit Kupferatomen besetzte $\{100\}$ -Ebenen und führen aufgrund des im Vergleich zu Aluminium um ca. 10% kleineren Atomradius von Cu zu starken Gitterverzerrungen. Sie bilden sich schon bei Raumtemperatur und ihre Ausdehnung beträgt etwa 2-5 nm [Ost07]. GPII-Zonen, die auch als Θ'' -Phase bezeichnet werden, stellen eine Art Überstruktur der GPI-Zonen dar, da sie aus alternierenden Ebenen von Kupfer- und Aluminiumatomen bestehen. Ebenso wie GPI-Zonen sind sie kohärent zum α -Mischkristall und sind etwa 10 nm dick bei einer Ausdehnung von ungefähr 150 nm [Ost07]. GPII-Zonen entstehen überwiegend bei Auslagerungstemperaturen zwischen 80 und 250 °C und sind für die hohen Festigkeitssteigerungen bei Warmauslagerung verantwortlich. Ab 150 °C kommt es jedoch auch schon zur Bildung der Θ' -Phase, welche ein Flussspatgitter (CaF_2) aufweist (siehe auch *Abbildung 4.4*). Sie ist lediglich in der tetragonalen Basisebene kohärent zum Mischkristall, während in den dazu senkrechten Ebenen Anpassversetzungen in das Gitter eingebaut werden müssen. Durch diese Teilkohärenz sowie die einsetzende Teilchenvergrößerung greift bei der Versetzungsbewegung vermehrt der Orowan-Prozess (siehe *Abbildung 2.6*), so dass die Existenz dieser Phase eine frühe Stufe der Überalterung darstellt. Die Gleichgewichtsphase Θ , die sich bei Temperaturen über 300 °C ausbildet, ist deutlich gröber als alle metastabilen Übergangsphasen und weist deutlich höhere Teilchenabstände auf. Eine festigkeitssteigernde Wirkung hat diese Phase deshalb nicht. *Abbildung 4.4* illustriert alle im Aluminium-Kupfer-System auftretenden Phasen. Das Ziel der Festigkeitssteigerung durch kleine, feinverteilte Partikel, welche die Versetzungsbewegung effektiv behindern, wird hier also vor allem durch GPI- und GPII-Zonen erreicht. Die nanoskalige Größe dieser Ausscheidungen verdeutlicht auch, warum es Alfred Wilm zur Zeit seiner Entdeckung mit einem Lichtmikroskop unmöglich war, die beobachteten Festigkeitssteigerungen zu erklären. Erst 1938 konnten unabhängig voneinander Guinier und Preston die später zu ihren Ehren benannten Guinier-Preston-Zonen (GP-Zonen) anhand von Streifenbildung in Röntgenbeugungsmustern nachweisen.

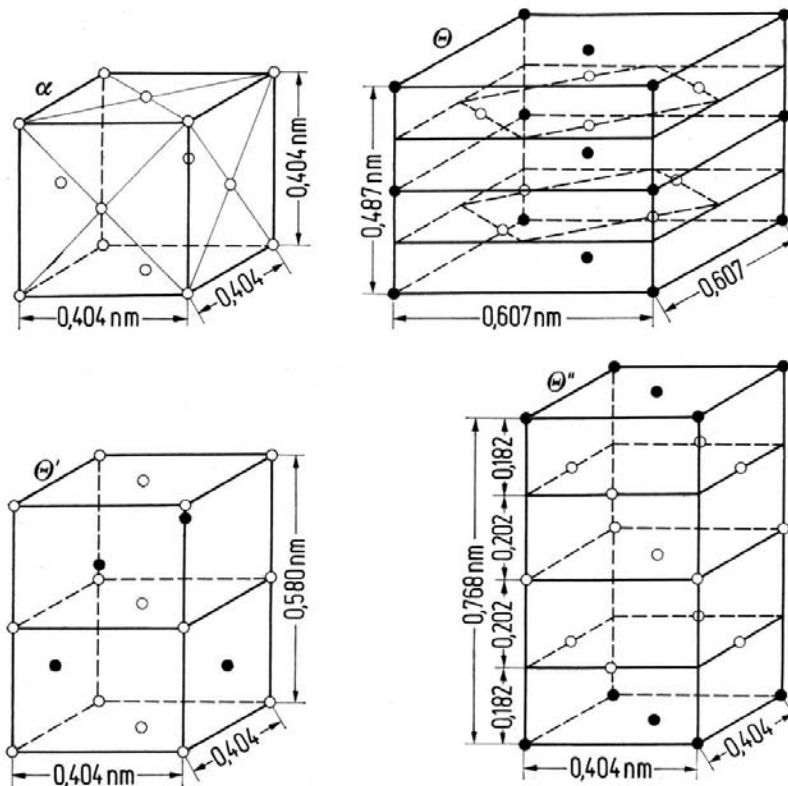


Abbildung 4.4: Ausscheidungsphasen des AlCu-Systems mit Größenangaben nach [Haa84]. Die Strukturierung von GPI-Zonen zur Θ'' -Phase ist gut zu erkennen.

4.2 Das System AlMgSi

Die 6000er Legierungen, d.h. Legierungen auf AlMgSi-Basis, weisen mittlere bis hohe Festigkeiten auf. Ferner besitzen sie eine hohe Bruchzähigkeit, sehr gute Umformeigenschaften und eine gute Korrosionsbeständigkeit. Außerdem sind sie im Gegensatz zu den 2000er AlCu-Legierungen sehr gut schweißbar, weshalb sie schon länger vor allem im Automobilbau und neuerdings auch im Flugzeugbau, z.B. bei der Herstellung des neuen Airbus A380, breite Verwendung finden. Die Schweißbarkeit kann vor allem im Flugzeugbau zur Gewichtsreduktion eingesetzt werden, da so eine gewichtsträchtige Vernietung der Außenhautplatten vermieden werden kann. Im Automobilbereich hingegen lässt sich die Aushärtung bei ca 180 °C sehr gut in die Prozesskette einbetten, indem man sie mit der Prozessstufe der Lackeinbrennung verbindet. Neben den Hauptlegierungselementen Magnesium und Silizium enthält

diese Legierungsklasse oft noch Kupfer und Mangan, welche zur Feineinstellung der Materialeigenschaften zulegiert werden.

Ebenso wie bei Aluminium-Kupfer-Werkstoffen erhalten auch diese Legierungen ihre gewünschten und besonderen Eigenschaften durch feinverteilte, nanoskalige Ausscheidungen, welche durch ihr Spannungsfeld die Versetzungsbewegung effektiv behindern. Im Gegensatz zur eben vorgestellten AlCu-Legierung sind sowohl die Ausscheidungssequenz als auch die genauen Auswirkungen einer längeren Lagerung bei Raumtemperatur bzw. deren Verhinderung nicht restlos geklärt. Hinsichtlich der Ausscheidungssequenz werden vor allem die Frühstadien noch recht kontrovers diskutiert (z.B. [Edw98] und [Dut91]). Die Frage nach den Ursachen des negativen Effekts, den eine längere Auslagerung bei Raumtemperatur, die sogenannte Kaltauslagerung, auf die erreichbare Festigkeit bei einer folgenden Warmauslagerung (bei ca. 180 °C) hat, ist ebenfalls noch unbeantwortet. Eine besondere Schwierigkeit bezüglich AlMgSi-Legierungen besteht ferner darin, dass die Begrifflichkeiten in der Literatur selten definiert verwendet werden, wodurch ein genauer Vergleich verschiedener Publikationen äußerst verkompliziert wird.

Das ternäre AlMgSi-System kann am einfachsten in das quasi-binäre AlMg₂Si-System eingeordnet werden, dessen Phasendiagramm in *Abbildung 4.5* dargestellt ist. Die Gleichgewichtsphase β (Mg₂Si) hat eine maximale Löslich-

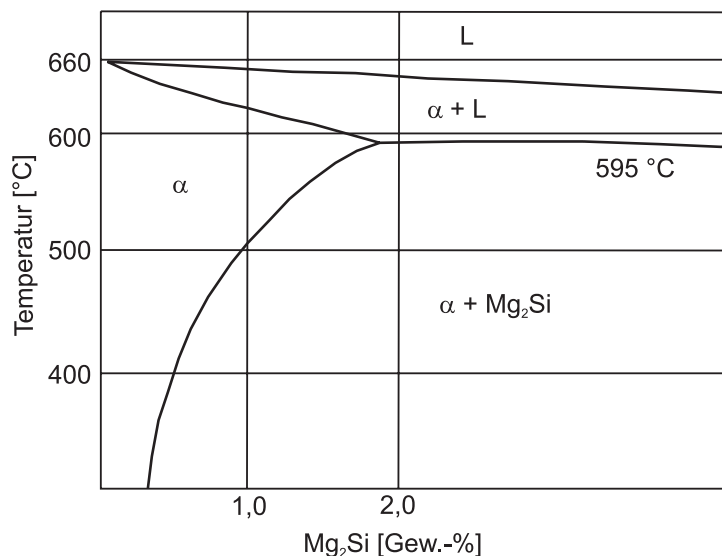


Abbildung 4.5: Quasibinäres Phasendiagramm des Systems AlMgSi. Die maximale Löslichkeit von Mg₂Si beträgt 1,85 Gew.-% bei 595 °C.

keit von 1,85 Gew.-% bei 595 °C und besitzt eine kubisch-flächenzentrierte Struktur mit dem Gitterparameter $a = 0,642$ nm [Sag94]. Viele der in Eu-

ropa eingesetzten Legierungen haben einen Silizium-Überschuss über den stöchiometrischen Gehalt hinaus, was eine etwas höhere Festigkeit und eine Beschleunigung der Aushärtungskinetik bewirkt [Tha94]. Ein erhöhter Magnesiumgehalt hat hingegen in erster Linie positive Auswirkungen auf die ehemals schon gute Korrosionsbeständigkeit.

Die heute favorisierte Ausscheidungssequenz unterscheidet sich vor allem hinsichtlich der Komplexität ihrer Frühstadien von früheren Untersuchungen [Dut91] und stellt sich folgendermaßen dar: Ausgehend von einem übersät-

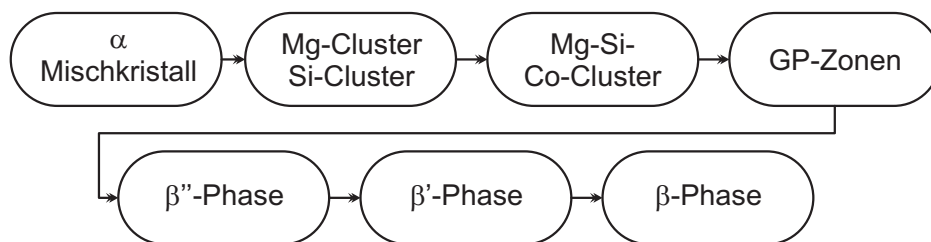


Abbildung 4.6: Ausscheidungssequenz des AlMgSi-Systems, die im Vergleich zum AlCu-System deutlich komplexer ausfällt. Besonders die Frühstadien der Ausscheidungsbildung sind noch nicht zufriedenstellend geklärt.

tigten Mischkristall entstehen zunächst sowohl Magnesium- als auch Silizium-Cluster. Das nächste Stadium bilden sogenannte Co-Cluster aus Mg und Si, welche dann von Guinier-Preston-Zonen abgelöst werden. Dabei ist allerdings nicht klar, inwiefern sich Co-Cluster und GP-Zonen überhaupt unterscheiden oder ob es sich bei dieser Unterscheidung nur um die schon angesprochenen Schwierigkeiten bei der Begriffsbildung handelt. Anschließend bilden sich sukzessive die metastabilen Phasen β'' , β' bis hin zur Gleichgewichtsphase β [Buh04].

Für die Aushärtung der AlMgSi-Werkstoffe spielt die β'' -Phase die wichtigste Rolle und ist dementsprechend zusammen mit den Vorstadien ihrer Entstehung von besonderem Interesse. Die Existenz von verschiedenen Clustertypen zu Beginn der Ausscheidungssequenz wurde zunächst durch thermische Analysen [Dut91] und im Folgenden durch Untersuchungen sowohl mit 1D- als auch 3D-Atomsonde (APFIM) nahegelegt ([Mur98], [Mur99] und [Edw98]). Aufgrund ihrer geringen Größe (kleiner als 1 nm) und der reinen Atomagglomeration entzieht sich ihre Untersuchung anderen Methoden wie z.B. der Transmissionselektronenmikroskopie und die Ergebnisse der Atomsonden bleiben in hohem Maße spekulativ. Insbesondere eine genauere Beschreibung ihrer Zusammensetzung und mögliche Wechselwirkungen mit Leerstellen konnten bisher nicht zwingend geklärt werden [Yam00].

Die Morphologie der Guinier-Preston-Zonen ist denen im System AlCu recht ähnlich, sie werden als fast runde Plättchen mit einem typischen Durchmesser von 1 - 2 nm angenommen [Mar01], [Mat00]. APFIM-Untersuchungen konnten zeigen, dass die Zusammensetzung der GP-Zonen je nach Legierungstyp dem Verhältnis $\text{Mg}/\text{Si} = 1$ nahekommt oder leicht geringer ist [Mar01]. Die Phase β'' , welche in der Literatur oft auch als GPII-Zone bezeichnet wird, hat eine monokline Struktur, deren Parameter einer gewissen Streuung unterliegen (vergleiche z.B. [Mar01] und [Sag94]). Sie erscheint nadelförmig entlang der Richtung $\langle 001 \rangle_{\text{Al}}$ ausgerichtet zu sein, einen Durchmesser von 2 bis 3 nm zu haben sowie 10 bis 50 nm lang zu sein. Ihre Zusammensetzung ist bisher nicht näher untersucht worden. β' Ausscheidungen bilden sich nach der β'' -Phase. Ebenfalls entlang $\langle 001 \rangle_{\text{Al}}$ ausgerichtet, weisen sie eine Stabform sowie eine hexagonale Struktur auf [Jac72]. Die Resultate bzgl. ihrer chemischen Zusammensetzung sind nicht einheitlich, sie variieren zwischen 2 und 0,44 für das Verhältnis von Magnesium und Silizium. Einen knappen Überblick über die Phasen der AlMgSi-Ausscheidungssequenz und ihre charakteristischen Eigenschaften gibt *Tabelle 4.1*.

Phase	Struktur	Zusammensetzung	Morphologie
GP-Zone	-	$\text{Mg}/\text{Si} \leq 1$	runde Plättchen
β''	monoklin	-	nadelförmig
β'	hexagonal	ca. $\text{Mg}_{1,7}\text{Si}$	stabförmig
β	kfz (CaF_2 -Typ)	Mg_2Si	plattenförmig

Tabelle 4.1: Überblick über die Eigenschaften der Ausscheidungsphasen in AlMgSi-Legierungen.

Nun liegt in einem AlMgSi-Werkstück nur in den seltensten Fällen lediglich eine Phase oder ein metastabiler Zustand vor. Vielmehr handelt es sich fast immer um ein Zustands- und Phasengemisch, dessen dominierende Phase die mechanischen Eigenschaften des Materials determiniert. Die Einstellung eines gewünschten Phasengemischs geschieht durch die Wärmebehandlung des Materials (siehe dazu *Abschnitt 2.4*), der somit besonderes Interesse zu widmen ist. Doch auch die genaue Legierungszusammensetzung übt einen großen Einfluss auf die erreichbaren Festigkeitseigenschaften aus und steht in enger Wechselwirkung zur eingesetzten Wärmebehandlung. *Abbildung 4.7* zeigt schematisch eine typisch industrielle Wärmebehandlung von AlMgSi-Werkstoffen, die sich vor allem durch eine unvermeidbare Lagerung bei Raumtemperatur, z.B. beim Transport, auszeichnet. Nach Lösungsglühlung und Abschrecken kann die Dauer der Kaltauslagerung die Bildung der β'' -Phase, die für die erreichbaren Festigkeitswerte entscheidend ist, bei

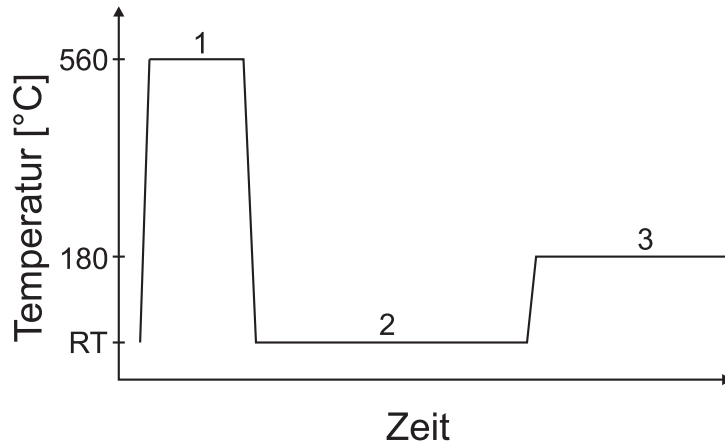


Abbildung 4.7: Schema der allgemeinen industriellen Wärmebehandlung für aushärtbare AlMgSi-Legierungen. Die Aufheizgeschwindigkeit auf Stufe 1, die man als Lösungsglühen bezeichnet, ist unkritisch. Die Lösungsglühen erfordert meist 30 min bis 1 h bei 560 °C. Die Abschreckgeschwindigkeit auf Raumtemperatur sollte einen Kompromiss zwischen Schnelligkeit und möglichem Verzug der Bauteile darstellen. Die Zwischenlagerung bei Raumtemperatur, Stufe 2, ist prozessbedingt und kann einige Stunden bis zu mehreren Wochen betragen (Transport oder Lagerung). Die anschließende Warmaushärtung bei ungefähr 180 °C wird meist in die Prozesskette integriert und dauert zwischen 30 bis 360 Minuten.

der nachfolgenden Warmauslagerung empfindlich beeinflussen. Abhängig von der genauen Legierungszusammensetzung wird vom negativen bzw. positiven Effekt der Kaltauslagerung gesprochen. Auf Legierungen mit einem hohen Silizium-Überschuss über der stöchiometrischen Zusammensetzung (ca. Mg:Si = 1:1) hat eine Kaltauslagerung schädliche Auswirkungen hinsichtlich der erreichbaren Endfestigkeiten, die ca. 20% geringer ausfallen als bei einer Wärmebehandlung ohne vorangehende Kaltauslagerung ([Mat00], [Yam00]). Ist der Legierungsgehalt insgesamt und insbesondere der Silizium-Überschuss geringer, steigert eine Kaltauslagerung hingegen die Endfestigkeiten, wobei allerdings zu beachten ist, dass die Festigkeitswerte absolut gesehen sinken [Cha07]. *Abbildung 4.8* zeigt die Lage der Grenze des positiven Zwischenauslagerungseffekts bei Raumtemperatur nach [Zol71]. Was genau die Mechanismen sind, die zu diesen Effekten führen, konnte bis heute nicht befriedigend geklärt werden. Nach [Mur99] werden die bei Raumtemperatur gebildeten Co-Cluster bei einer anschließenden Warmauslagerung zunächst aufgelöst, so dass es zu einer Vergrößerung der β'' -Ausscheidungen und damit zu einer Abnahme der Festigkeitswerte kommt. Weitgehende Einigkeit scheint lediglich phänomenologisch in dem Punkt zu herrschen, dass die Erzeugnisse der Kaltauslagerung sich nicht als Keime für die β'' -Phase eignen (z.B. [Mur98]

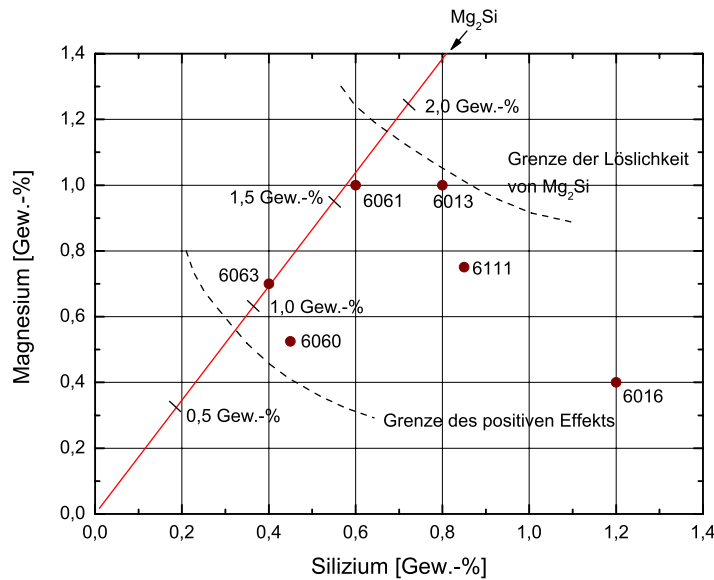


Abbildung 4.8: Grenze des positiven Zwischenlagerungseffektes nach [Zol71]. Zusätzlich sind einige gebräuchliche technische AlMgSi-Legierungen dargestellt. Dabei ist allerdings zu beachten, dass technische Legierungen in ihrer Zusammensetzung variieren können. Dies ist deutlicher in Abbildung 5.2 dargestellt.

und [Sag96]). Eine Ausscheidung von β'' könne deshalb nur nach einer vorhergehenden Auflösung der bei Raumtemperatur entstehenden Co-Cluster (bei [Sag96] auch „primäre GP-Zonen“ genannt) während der Warmauslagerung erfolgen. Allerdings wird durch die Entstehung von Guinier-Preston Zonen bei einer höheren Auslagerungstemperatur (ca. 70 °C) nach dem Abschrecken die Bildung von β'' -Teilchen deutlich begünstigt, was darauf hindeuten könnte, dass die so gebildeten GP-Zonen als Keime für β'' fungieren [Mur99].

Warum nun GP-Zonen nach einer Warmauslagerung Keime für β'' darstellen, Co-Cluster nach einer Kaltauslagerung aber nicht, ist ebenso wie die Nomenklatur unklar. Saga et al. [Sag96] führen dies auf eine „falsche Zusammensetzung“ der Co-Cluster zurück, andere berichten hingegen, dass die Zusammensetzung aller in diesem Zusammenhang betrachteten Phasen ähnlich sei [Mur99]. Ein möglicher Einfluss von Leerstellen bleibt bei diesen Erklärungsansätzen vollkommen unberücksichtigt. Diesbezüglich wurde jedoch vorgeschlagen [Yam00], dass sich bei Kaltauslagerung Cluster aus kovalent gebundenen Si-Atomen bilden, welche massiv Leerstellen anlagern. Diese seien auch bei typischen Warmauslagerungstemperaturen stabil, weshalb die

Kinetik der β'' -Ausscheidung bei einer Warmauslagerung massiv behindert würde. Für diesen Vorschlag gibt es bisher jedoch keine experimentelle Evidenz. Auch eine Erklärung des positiven Effekts bei Legierungen mit niedrigerem Legierungsgehalt wurde noch nicht in Angriff genommen.

Zur Vermeidung oder Verringerung des negativen Effekts der Kaltauslagerung lassen sich ganz allgemein zwei verschiedene Ansätze verfolgen. Zum einen versucht man, die Legierungszusammensetzung zu optimieren. Insbesondere Zusätze von Kupfer bewirken einen schnelleren Härteanstieg zu Beginn der Warmauslagerung [Hon04] und bieten sich deshalb für die industrielle Verarbeitung an. Allerdings wirken sie sich nachteilig auf das Korrosionsverhalten der Legierungen aus.

Die andere mögliche Maßnahme besteht in der Optimierung der Prozesskette, d.h. in der Optimierung oder Veränderung unterschiedlicher Parameter der Wärmebehandlung. Eine Verbesserung der Warmaushärtungskinetik bietet sich in dieser Hinsicht durch sogenanntes Stabilisierungsglügen oder durch Rückglügen an. Stabilisierungsglügen bedeutet, dass direkt nach dem Abschrecken auf Raumtemperatur der Werkstoff bei Temperaturen zwischen 60 und 200 °C für einige Stunden bzw. Minuten geheizt wird [Ost07]. Man vermindert auf diese Weise die nachfolgende Kaltaushärtung und erhöht somit die Lagerungs- sowie Warmauslagerungsfähigkeit. Eine Variante des Stabilisierungsglühens besteht darin, die Abschreckung direkt auf die Temperaturen des Stabilisierungsglühens durchzuführen. Dieses Verfahren nennt man auch Stufenabschreckung und wirkt sich ähnlich wie das Stabilisierungsglügen aus [Gup02].

Bei Rück- oder Reversionsglühung nach der Kaltauslagerung wird eine kurzzeitige Stoßglühung auf Temperaturen zwischen 200 und 250 °C durchgeführt, um die bei Raumtemperatur gebildeten Ausscheidungen aufzulösen [Haa41]. Das Legierungsmaterial spricht danach wieder besser auf die Warmauslagerung an. Gegen beide Alternativen sprechen vom industriellen Standpunkt jedoch die damit verbundenen Mehrkosten.

Kapitel 5

Experimenteller Aufbau

Die Beobachtung von Ausscheidungsvorgängen bringt ein grundlegendes Problem mit sich, welches darin besteht, dass sie sich als thermisch aktivierte Prozesse zumeist auch bei Raumtemperatur abspielen. Benötigt eine spezielle Messung nun einen Zeitraum, in dem sich typischerweise auch Umwandlungen und Umstrukturierungen in einer Probe vollziehen, so ist es nicht möglich, einzelne Zustände zu betrachten. Vielmehr werden die gewonnenen Resultate immer den ganzen Messzeitraum und damit alle in dieser Zeit vorkommenden Zustände widerspiegeln und keine Differenzierung zulassen.

Zur Lösung dieses Problems muss nun entweder die Messzeit derart reduziert werden, dass sie viel kleiner als die typischen Zeitkonstanten der zu beobachtenden Prozesse ist, oder man muss die Proben temperatur soweit erniedrigen, dass die Prozesse für die Dauer einer Messung zum Erliegen kommen, wie es in *Abbildung 5.1* schematisch illustriert ist. Eine Reduzierung der Messzeit ist bei Positronenlebensdauerspektroskopie zwar möglich, z.B. durch Verwendung stärkerer Quellen, jedoch bleiben prinzipielle Grenzen, wie die Voraussetzungen des Trapping-Modells (siehe *Abschnitt 3.2*), die Abklingkonstante der Szintillationsdetektoren oder die Integrationszeiten der elektronischen Verstärker. Für die Untersuchung von Frühstadien der Ausscheidungsbildung mit PALS ist es deshalb erforderlich, eine geeignete Probenumgebung zu konstruieren, welche es erlaubt, die Proben temperatur über einen weiten Bereich zu regeln. Andererseits ist damit die Notwendigkeit verbunden, die Messapparatur dahingehend zu optimieren, auch bei einer größeren Entfernung zwischen den Detektoren und dem Proben sandwich hohe Koinzidenzzählraten zu erreichen, um im Bereich der Apparaturstabilität akzeptable Messzeiten gewährleisten zu können. Die zu diesem Zweck konstruierte Probenumgebung und die Lebensdauerapparatur sollen nach einer Vorstellung des eigentlichen Probenmaterials erläutert werden.

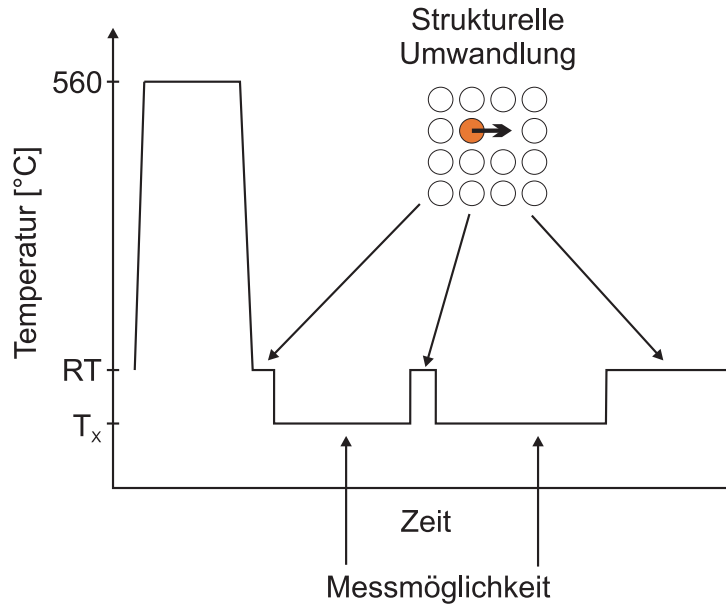


Abbildung 5.1: Prinzip einer Messprozedur nach Lösungsglühung bei einer Temperatur T_x weit unterhalb der Raumtemperatur, bei welcher strukturelle Umwandlungen „eingefroren“ sind. Auf diese Weise lassen sich z.B. Ausscheidungsvorgänge schrittweise nachvollziehen.

5.1 Das Probenmaterial

Es gibt im Wesentlichen zwei Hauptziele dieser Diplomarbeit. Einerseits sollen mit der noch vorzustellenden Probenumgebung Frühstadien der Ausscheidungsbildung in AlMgSi-Legierungen mit Positronenlebensdauerspektroskopie untersucht werden. Andererseits gilt dabei der Frage nach den mikroskopischen Ursachen des negativen bzw. positiven Effekts der Kaltauslagerung auf verschiedene Legierungszusammensetzungen (siehe *Abschnitt 4.2*) besonderes Interesse. Um beiden Fragestellungen gerecht zu werden, müssen mindestens zwei Proben mit unterschiedlichem Legierungsgehalt verwendet werden.

Diese beiden Legierungen wurden im Hahn-Meitner-Institut in Berlin, dem Kooperationspartner im DFG-Projekt Sta 527/3-1, unter Verwendung von hochreinen Ausgangsmaterialien erschmolzen. *Tabelle 5.1* fasst die jeweilige Zusammensetzung der Legierungen H und F zusammen. Nach der Herstellung wurden die Proben zu Plättchen mit den ungefähren Dimensionen von $15 \times 15 \times 1$ mm gewalzt. Zur weiteren Verwendung wurden diese hier im Institut auf eine Ausdehnung von ungefähr 10×8 mm reduziert und gereinigt. *Abbildung 5.2* verdeutlicht die Lage der Legierungen bezüglich ihrer Zusammensetzung. Legierung H ist damit ein Vertreter der Klasse von Legierungen,

Leg.	Zusammensetzung [At.-%]	Mg ₂ Si [At.-%]	Si-Überschuss [At.-%]
H	AlMg _{0,42} Si _{0,41}	0,23	0,16
F	AlMg _{0,69} Si _{0,77}	0,35	0,42

Tabelle 5.1: Legierungszusammensetzung der Probenlegierungen H und F. Die entsprechenden Angaben in Gew.-% lassen sich Abbildung 5.2 entnehmen.

die den positiven Effekt der Kaltauslagerung zeigen, während Legierung F die andere Klasse vertritt.

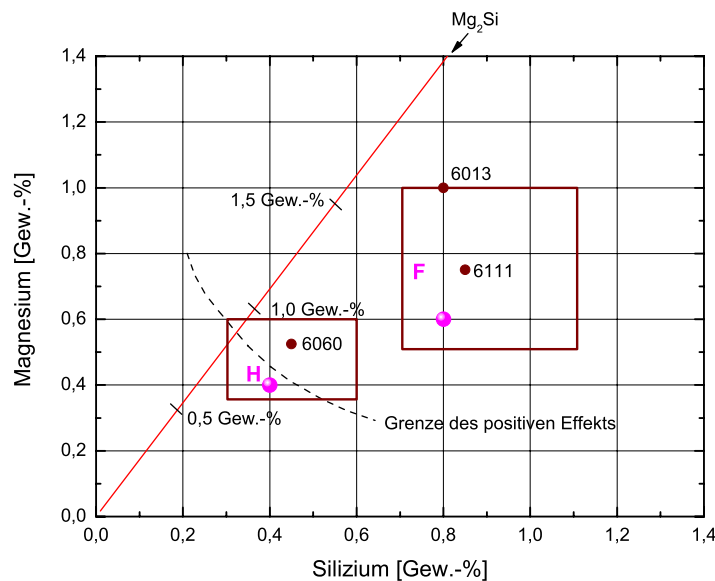


Abbildung 5.2: Zusammensetzung der Legierungen H und F im Vergleich zu technischen Legierungen, die zusätzlich noch Nebenlegierungselemente und Verunreinigungen enthalten. Die braunen Rechtecke um die Legierungen 6060 und 6111 symbolisieren den zulässigen Variationsbereich technischer Legierungen entsprechend ihrer Klassifizierung. Der Abstand der Legierungen H und F von der Mg₂Si-Linie verdeutlicht den jeweiligen Si-Überschuss.

5.2 Die Probenumgebung

Für AlMgSi-Legierungen konnten Royset et al. [Roy06] mit Restwiderstandsmessungen zeigen, dass sich bei Lagerungstemperaturen unterhalb von -40 °C

keine typischen Kaltauslagerungseffekte innerhalb eines Monats nachweisen und außerdem kein negativer Effekt auf die Endfestigkeit nach anschließender Warmauslagerung beobachten lassen.

In Anbetracht von typischen Warmauslagerungstemperaturen von ca. 180 °C (siehe dazu *Abschnitt 4.2*) muss eine geeignete Probenumgebung also in der Lage sein, kontrolliert Temperaturen im Bereich von -100 bis 200 °C zu gewährleisten. Neben dieser Anforderung sollte die Kühl- und Heizkombination (im Folgenden einfach als Ofen bezeichnet) sowohl bei der noch vorzustellenden Lebensdauerapparatur als auch beim sogenannten „Positrontopf“ [Haa06] einsetzbar sein, um komplementäre Messungen mit beiden Methoden (PALS und DBAR) zu ermöglichen. Außerdem ist sicherzustellen dass der Ofen flach konstruiert wird, um möglichst wenig Raumwinkel durch einen hohen Detektorabstand zu verlieren. *Tabelle 5.2* fasst das grundlegende Anforderungsprofil an den Ofen zusammen.

Zur Erreichung von Temperaturen um -100 °C ist es naheliegend, eine Küh-

Anforderung	Zweck
regelbarer Temperaturbereich von -100 bis 200 °C	Nachvollziehbarkeit von typischen Wärmebehandlungen und Einfrierung der Ausscheidungskinetik
Einsetzbarkeit in der Lebensdauerapparatur und dem Positrontopf	Ermöglichung komplementärer Messungen
flache Bauweise des Kühl- bzw. Heizelements	Minimierung des Raumwinkelverlusts durch den Detektorabstand

Tabelle 5.2: Anforderungsprofil an den zu konstruierenden Ofen.

lung durch flüssigen bzw. gasförmigen Stickstoff zu verwenden, der durch geeignete Kanäle an die Probe herangeführt werden muss. Zur Stabilisierung einer bestimmten Temperatur und zur Erreichung der Warmauslagerungstemperaturen stellt eine elektrische Heizung durch Konstantandraht eine einfache und gut handhabbare Lösung dar. Konstantan ist der Markenname für eine Legierung, die im Allgemeinen aus 55 Gew.-% Kupfer, 44 Gew.-% Nickel und 1 Gew.-% Mangan besteht. Sie besitzt einen recht hohen spezifischen Widerstand von $0,5 \Omega \frac{\text{mm}^2}{\text{m}}$ und einen geringen Temperaturkoeffizienten von $50 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{K}}$, weshalb sich Konstantan gut zur Verwendung als Heizdraht eignet. Für die Temperaturkontrolle im Bereich von -100 bis 200 °C bietet sich

ein Typ-K Thermoelement an, bestehend aus einem Nickel-Chrom/Nickel-Paar.

Der auf Basis des dargestellten Anforderungsprofils sowie obiger Überlegungen entworfene Ofen ist in *Abbildung 5.3* skizziert und wurde von der feinmechanischen Werkstatt konstruiert. Aufgrund der immens hohen Wärmeleit-

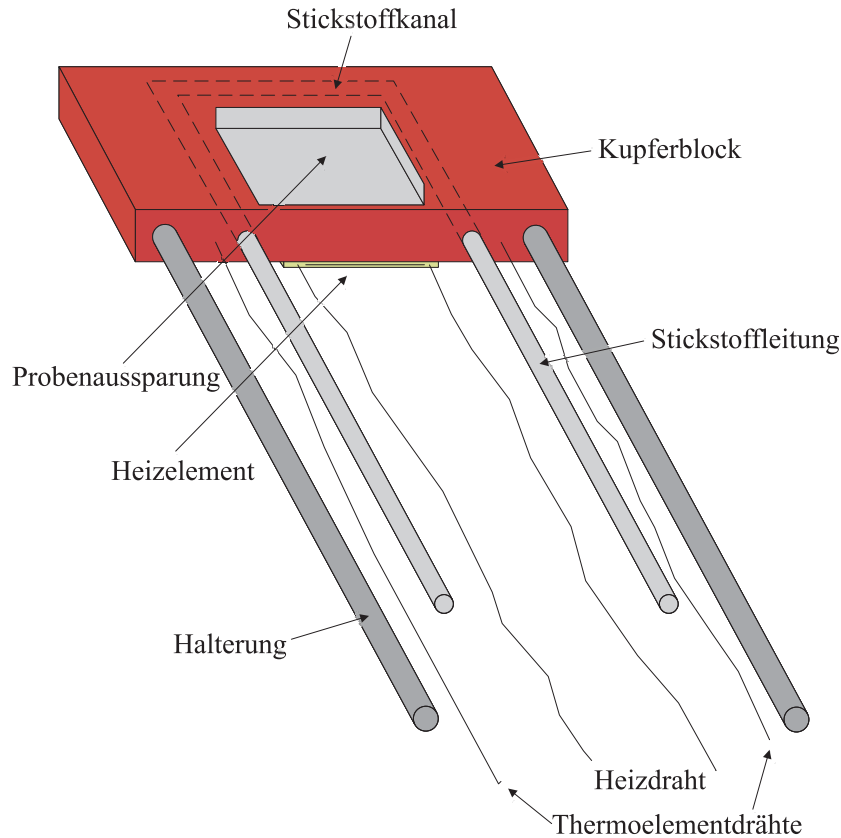


Abbildung 5.3: Prinzipskizze der unmittelbaren Probenumgebung. Die Anschlüsse für den Heizdraht, das Thermoelement sowie die Halterung enden an einem Flansch, der die Verwendung im Positronentopf ermöglicht.

fähigkeit von Kupfer von $401 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ besteht die unmittelbare Probenumgebung aus einem Kupferblock mit den Abmessungen $50 \times 22 \times 7\text{mm}$, in welchen eine Aussparung (6 mm tief bei einer quadratischen Grundfläche von $2,25 \text{mm}^2$) für die Probe bzw. das Probensandwich hineingefräst wurde. Durch einen Kanal mit einem Durchmesser von 2 mm im Kupferblock, der durch weniger als 1 mm Kupfer von der Probenaussparung getrennt ist, kann flüssiger Stickstoff zur Kühlung geleitet werden.

Die Heizung wird durch einen mäanderförmig gebogenen Konstantandraht

realisiert, welcher direkt unterhalb der Probenaussparung montiert ist und durch Glimmerplättchen elektrisch vom Kupferblock isoliert wird. In diesem Zusammenhang bietet die Mäanderform des Heizelements die Vorteile, möglichst viel Aktivmasse des Heizwiderstands unter der Probe zu konzentrieren sowie auf diese Weise das Magnetfeld des Drahts, welches die Positronen „stören“ könnte, zu minimieren. Die beiden Thermoelementschenkel werden fest in zwei Bohrungen im Kupferblock montiert, so dass die Temperaturmessung gemittelt über diesen erfolgt und damit eine ähnlich verlässliche Messung verspricht wie z.B. ein mit der Probe verklebtes Thermoelement. Über zwei dünnwandige Edelstahlröhrchen wird die Probenumgebung an einem Flansch gehalten, der gut in *Abbildung 5.4* zu erkennen ist. Der Heiz- sowie die Ther-

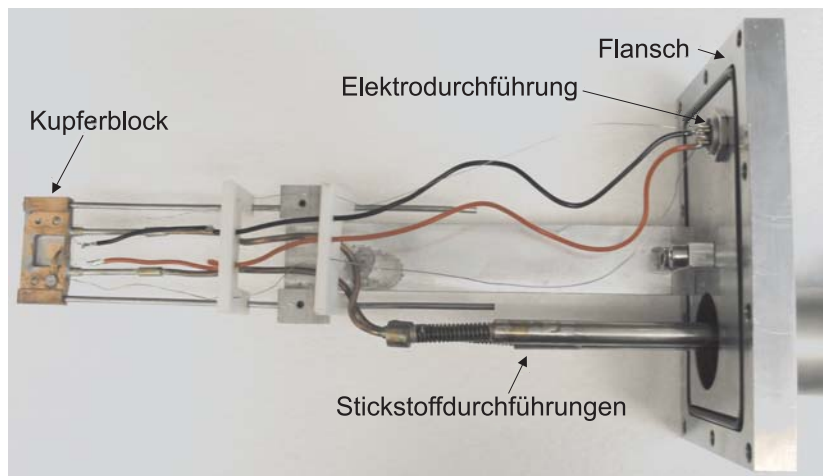


Abbildung 5.4: Photographie des Ofens. Man erkennt die Befestigung der Probenumgebung an den Flansch, der sowohl an den Positrontopf als auch an die Vakuumkappe montiert werden kann. Die Stickstoffdurchführungen laufen durch den Flansch hindurch und enden in „kalten Hosen“ zur thermischen Isolierung.

moelementdrähte werden über eine Elektrodurchführung durch den Flansch hindurchgeleitet. Über sogenannte „Kalte Hosen“, die in *Abbildung 5.4* nur an der Öffnung, in welche die Stickstoffleitungen laufen, zu erkennen sind, wird die Wärmeabgabe der Stickstoffzu- und ableitung an den Flansch minimiert. Der Flansch bildet gleichsam das verbindende Element zwischen der Benutzung im Positrontopf und der Verwendung bei einer Lebensdauermessung.

Während der Positrontopf prinzipiell jedoch selbst evakuiert wird, kann der Ofen bei einer Lebensdauermessung nur mit einer speziellen Vakuumkappe verwendet werden (siehe *Abbildung 5.5*). Dies ist absolut notwendig, um bei den gewünschten Betriebstemperaturen eine Vereisung der Probe und Quelle zu verhindern. Die Vakuumkappe besteht aus 5 mm starken Alumini-

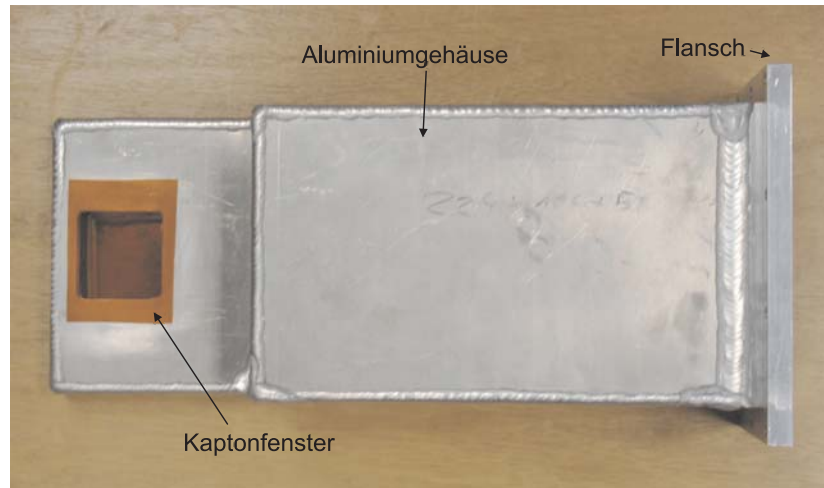


Abbildung 5.5: Vakuumkappe für den Ofen zur Verwendung in der Lebensdauerapparatur. Die Kappe verjüngt sich auf Höhe der Probenumgebung, um den Abstand der Detektoren zu minimieren. Ferner sind an dieser Stelle Aussparungen mit Kaptonfolie abgedichtet, um die γ -Absorption zu minimieren.

umplatten und wurde derart um den Ofen herumkonstruiert, dass die Möglichkeit besteht, den Ofen passgenau vakuumfest abzudichten. Ferner wurden Aussparungen an der Probenposition auf Vorder- und Rückseite der Vakuumkappe freigelassen und mit $75\ \mu\text{m}$ dicker Kapton-Folie verklebt, wodurch eine Absorption der Start- und Stopquanten im Aluminium verhindert wird. Das erreichbare Vakuum liegt in diesem Fall bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar. Ferner wird der minimal notwendige Detektorabstand bei dieser Konstruktion auf 25 mm beschränkt.

Die eigentliche Temperaturregelung übernimmt ein PID-Regler (Proportional-Integral-Differential-Regler), der als Eingangssignal die Thermospannung des Thermoelements und als Stellgröße den Heizstrom verwendet. Dieser wird jedoch nicht selbst vom PID-Regler bereitgestellt, sondern es wird vielmehr ein weiteres Netzgerät angesteuert, welches den Heizdraht mit maximal 15 W versorgt. Eine Vakuumpumpe erzeugt den notwendigen Unterdruck, um flüssigen Stickstoff aus einem Dewar-Gefäß durch die Ofenkonstruktion zu ziehen. Die Durchflussmenge wird zur Zeit noch mit einem Dosierventil per Hand geregelt. *Grafik 5.6* zeigt schematisch das Zusammenspiel des Ofens mit den verschiedenen Komponenten.

Obwohl das Thermoelement nicht direkt an der Probe befestigt ist, kann von einer genauen Temperaturmessung ausgegangen werden. Zur Kontrolle wurde dazu ohne Vakuumkappe ein Nickel-Sandwich, welches statt einer Quelle

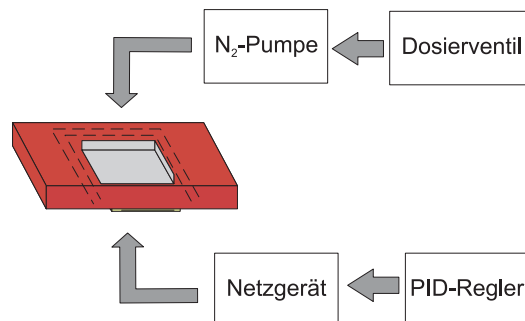


Abbildung 5.6: Schema der Regelung von Stickstoffdurchfluss und Heizstromstärke des Ofens. Die Durchflussmenge des Stickstoffs wird per Hand durch ein Dosierventil geregelt.

ein zweites Referenzthermoelement einschloss, aufgeheizt, um die Eigenschaften des eingebauten Thermoelements abschätzen zu können (siehe *Abbildung 5.7*). Es stellt sich heraus, dass die Temperaturabweichung während des Heizvorgangs durchschnittlich 4 °C beträgt, nach einer Dauer von maximal 10 s bei stationärem Betrieb jedoch verschwindet. Für die Abtastung von Temperaturen einer typischen Wärmebehandlung ist diese Konstruktion also geeignet. In Kombination mit der Vakuummappe ist der Ofen zusammen mit der Lebensdauerapparatur (siehe *Abschnitt 5.3*) einsetzbar. Die wesentlichen Leistungsmerkmale der Kombination sind in *Tabelle 5.3* zusammengestellt.

Kenngröße	Wert
maximale Heizrate	1 K/s
maximale Kühlrate	1 K/s
durchschnittl. Abweichung der Proben­temperatur bei stationärem Betrieb	$\leq 0,1\text{ K}$
durchschnittl. Abweichung der Proben­temperatur bei nicht-stationärem Betrieb	4 K
Druck in der Probenkammer	10^{-3} mbar

Tabelle 5.3: Kenngrößen der Ofenkonstruktion.

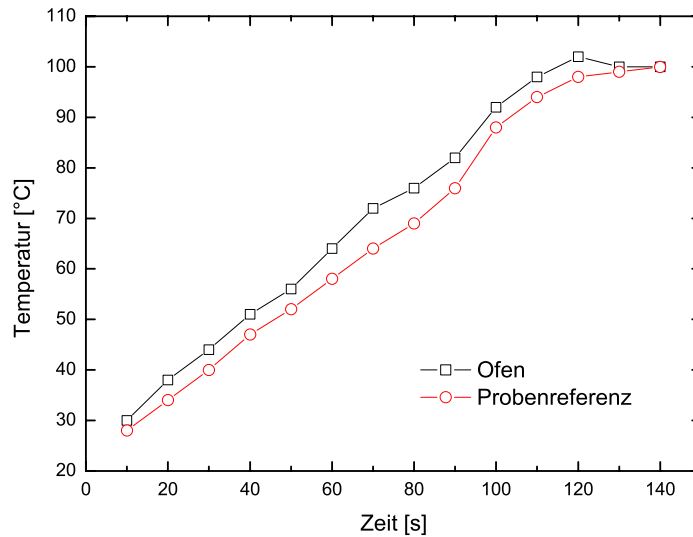


Abbildung 5.7: Vergleich der Temperaturverläufe einer Probenreferenzmessung (ein zwischen dem Proben-Sandwich verklemmtes Thermoelement) mit der eingebauten Temperaturmessung. Die Abweichung während des Heizvorgangs beträgt durchschnittlich $4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Diese egalisiert sich nach maximal 10 s bei stationärem Betrieb.

5.3 Die Lebensdauerapparatur

Im Prinzip besteht die Lebensdauerapparatur, wie schon in *Abschnitt 3.2* erläutert, aus einer Fast-Slow-Koinzidenz. Kernstücke dieses Aufbaus sind zwei Szintillationsdetektoren, in denen Bariumfluoridkristalle (BaF_2) als Szintillationsmaterial eingesetzt werden. BaF_2 besitzt zwei Zerfallskomponenten mit einer Abklingkonstanten von $0,6$ bzw. 600 ns [Lav83]. Die kurze Komponente macht es neben Zinkoxid, das bei Raumtemperatur eine ähnliche Zerfallskonstante aufweist [Lor06], zu dem schnellsten bis heute bekannten anorganischen Szintillator. Obwohl ca. 80% des emittierten Lichts von der langen Komponente erzeugt wird, sind BaF_2 -Kristalle eine Standardkomponente der Positronenlebensdauerspektroskopie.

Die verwendeten Kristalle haben die Form eines Kegelstumpfes mit den in *Abbildung 5.8* angeführten Maßen. Sie sind mit Photomultipliern (siehe z.B. [Leo92]) des Typs XP2020Q von Photonis optisch kontaktiert, welche das emittierte Licht mit Maxima bei 220 bzw. 320 nm durch Sekundärelektro-

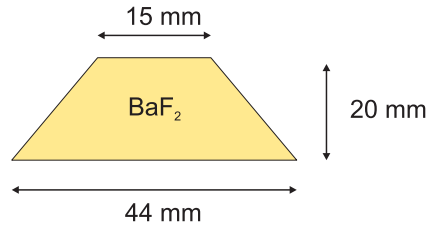


Abbildung 5.8: Die BaF_2 -Kristalle besitzen die Form eines Kegelstumpfes mit den abgebildeten Dimensionen.

nenvervielfachung in elektrische Puls umwandeln. Ein μ -Metall Rohr (eine Nickel-Eisen-Legierung) sowie eine Aluminiumröhre sorgen für die notwendige magnetische und elektrische Abschirmung sowie die mechanische Halterung der Kombination aus Szintillationskristall und Photomultiplier (siehe *Abbildung 5.9*). Die Photomultiplier werden jeweils über eine Spannungstei-

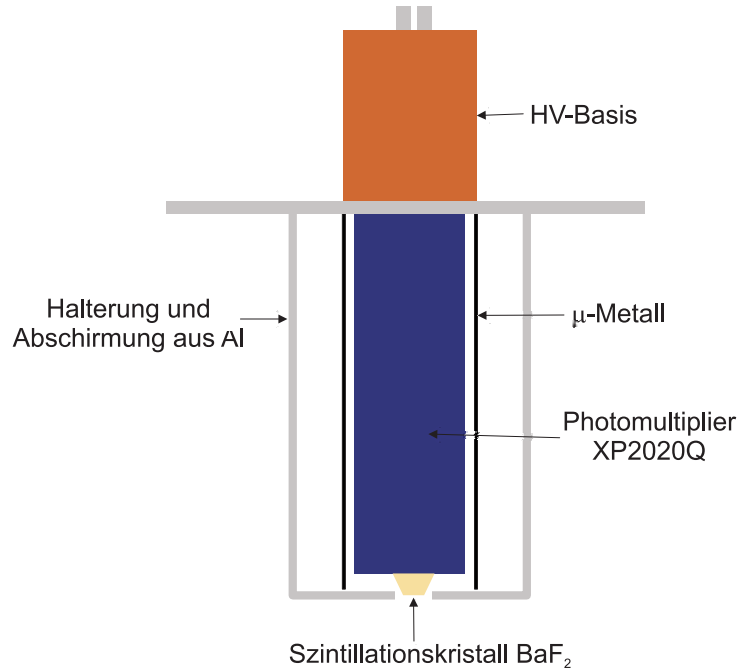


Abbildung 5.9: Schema des Detektoraufbaus. Eine Aluminiumplatte zwischen der Hochspannungsversorgung und dem Aluminiummantel sorgt für die notwendige senkrechte Montagemöglichkeit. Das μ -Metall dient der magnetischen Abschirmung der empfindlichen Photomultiplier.

lerbasis mit Hochspannung versorgt, wobei für jeden Photomultiplier zwei Hochspannungsversorgungen in Reihe geschaltet sind. Die Erste versorgt die ersten 9 Dynoden mit Hochspannung, die Zweite hingegen die letzten drei

Dynoden. Diese Verschaltung bietet den Vorteil, das an der zehnten Dynode abgegriffene Dynodensignal und das Anodensignal relativ unabhängig voneinander optimieren zu können. Die anliegende Hochspannung ist einer der wesentlichen Parameter zur Optimierung der Zeitauflösung. Der elektronische Teil der Apparatur besteht ansonsten streng aus den in *Abbildung 3.7* dargestellten Komponenten, deren genaue Typen im Anhang in *Tabelle 10.1* aufgeführt sind.

Um die Verwendung der Lebensdauermeßapparatur zusammen mit dem im letzten Abschnitt beschriebenen Ofen so einfach wie möglich zu gestalten, wurde ein Gerüst gebaut, in welches die Detektoren senkrecht übereinander eingebaut werden können. Auf den oberen Detektor kann ferner ein PVC-Rohr mit Außengewinde gesteckt werden, auf welchem sich eine Aluminium-Mutter befindet, die es ermöglicht, den Detektorabstand kontinuierlich zu variieren. Der mechanische Komplettaufbau inklusive Gerüst, Detektoren und Ofen ist in *Abbildung 5.10* skizziert.

Mit dieser Versuchsanordnung kann nun Positronenlebensdauerspektroskopie

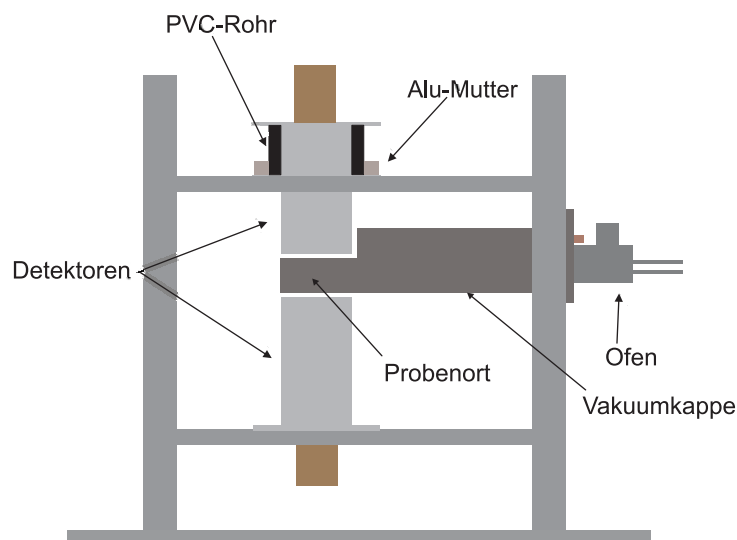


Abbildung 5.10: Skizze des Versuchsaufbaus ohne die elektronischen Komponenten. Die Kombination aus Ofen und Vakuumschuttkappe kann einfach aus dem Gerüst entfernt werden. Durch das PVC-Rohr und die Aluminium-Mutter ist der obere Detektor höhenverstellbar. Der Aufbau kann deshalb schnell beliebigen Anforderungen angepasst werden.

im Temperaturbereich von -150 bis 200 °C durchgeführt werden. Die reale Versuchsanordnung ist in *Abbildung 5.11* dargestellt.



Abbildung 5.11: Versuchsaufbau zur Messung der Positronenlebensdauer mit eingebauter Probenumgebung. Man erkennt die Detektoren (1), die Kombination aus Vakuumpappe und Probenumgebung (2), die Elektrodurchführung (3) sowie die isolierten „kalten Hosen“ (4). Der Stickstoff-Dewar (5) und die verwendete Elektronik (6) sind am Bildrand dargestellt.

Kapitel 6

Experimentelle Vorbereitungen

Bevor die eigentlichen Messungen der Positronenlebensdauer in AlMgSi-Legierungen begonnen werden konnten, musste zunächst die aufgebaute Lebensdauerapparatur eingestellt und getestet werden. Neben Testmessungen wurde auch die Analysesoftware umfangreichen Tests unterzogen, indem Lebensdauerspektren mit einem Monte-Carlo Algorithmus simuliert wurden. Diese Ergebnisse wurden u.a. zur Ermittlung einer geeigneten Messdauer bei der Quellkorrektur und der Messung der AlMgSi-Proben verwendet.

6.1 Einstellung der Lebensdauerapparatur

Es gibt mehrere Parameter einer Fast-Slow-Koinzidenz, die einer genauen Einstellung bedürfen, um die Apparatur optimal betreiben zu können [Leo92]. Der für die Zeitauflösung vielleicht wichtigste Aspekt ist die Hochspannungsversorgung inkl. der Beschaltung der Photomultiplier, da sich mit ihr die Laufzeit der Photoelektronen durch den Sekundärelektronenvervielfacher und auch die Laufzeitdifferenzen verschiedener Photoelektronen minimieren lassen. Eine Möglichkeit, die Hochspannung zu optimieren, besteht in der Minimierung der Halbwertsbreite der Promptkurve der 511 keV Annihilationsquanten. Eine Spannung von jeweils +2 kV und -0,5 kV erwies sich dabei als bestmögliche Einstellung, wodurch sich eine Halbwertsbreite der Promptkurve von ungefähr 200 ps ergab.

Weiterhin lässt sich durch Einfügen verschiedener Verzögerungskabel zwischen Start- bzw. Stop-CFD und TAC eine Ermittlung der Promptkurvenschwerpunkte durchführen und die genaue Zeiteichung des MCA bestimmen. Die Zielvorgabe bestand dabei in ungefähr $5 \frac{\text{ps}}{\text{Kanal}}$, um auch Lebensdauerkomponenten voneinander trennen zu können, die nur 10 bis 15 ps voneinander entfernt sind. Damit eine Trennung von Komponenten mit einem Abstand

von x ps nämlich überhaupt möglich ist, darf nach dem Abtasttheorem von Nyquist und Shannon die Kanalbreite nicht größer als $\frac{x}{2}$ ps sein [Sha49]. Die tatsächliche Kanalbreite ergibt sich zu 5,67(4) ps.

Die Einstellung der nuklearen Elektronik, also der SCAs, CFDs usw., geschieht nun in erster Linie unter dem Gesichtspunkt der Optimierung der Zeitauflösung. Dabei werden Lebensdauerspektren einer Nickelprobe bei unterschiedlichen Einstellungen aufgenommen und die Halbwertsbreite der Auflösungsfunktion (siehe *Gleichung (3.8)*) direkt aus diesen Spektren bestimmt. Eine genaue Berücksichtigung der Quellkomponenten ist in diesem Stadium noch nicht notwendig, da die Bestimmung der Halbwertsbreite numerisch recht robust ist und nur wenig von den genauen angepassten Lebensdauerkomponenten abhängt. Unter Verwendung der Fast-Slow-Koinzidenz lässt sich mit den zur Verfügung stehenden Komponenten eine Zeitauflösung von 208(1) ps bei einer Koinzidenzzählrate von ca. 250 cps erreichen. Dabei sind die Detektoren jedoch gerade so weit von einander entfernt, dass das Proben-sandwich mit einer Dicke von ca. 2,5 mm zwischen ihnen Platz findet. Bei einem Detektorabstand wie er zur Verwendung des Ofens erforderlich ist, verringert sich die Koinzidenzzählrate ungefähr um einen Faktor fünf, was in diesem Fall zu einer Zählrate von 50 cps führen würde.

Wie in *Abschnitt 6.3* noch ausgeführt werden wird, ist eine derart niedrige Koinzidenzzählrate jedoch nur schwer akzeptabel. Deshalb wird statt der Fast-Slow-Koinzidenz eine Art Fast-Fast-Koinzidenz verwendet, indem lediglich die CFDs eingesetzt werden. Man kann bei dem verwendeten CFD-Typ eine untere Signalschwelle justieren, so dass die Energieselektion nicht über den eigentlichen Slow-Kreis erfolgt, sondern eben durch diese Schwelle. Dies führt natürlich zu einer Erhöhung des Untergrunds, aber auch zu einer deutlichen Steigerung der Koinzidenzzählrate. Durch feine Justierung der Triggerschwellen der CFDs kann mit diesem reduzierten Aufbau eine Zeitauflösung von 226(2) ps bei einer Zählrate von 1000 cps bzw. 200 cps bei größerem Detektorabstand erreicht werden. Alle ausgewerteten Spektren sind deshalb mit dieser elektronischen Verschaltung aufgenommen worden.

In *Abbildung 6.1* ist das Lebensdauerspektrum einer Ni-Probe halblogarithmisch dargestellt. Man erkennt deutlich, dass die linke Flanke des Lebensdauerpeaks nicht gaußförmig ist, sondern eine Art Stufe aufweist. Physikalisch hat sie keinerlei Bedeutung und lässt sich prinzipiell auch durch eine Veränderung der CFD-Triggerschwellen beseitigen. Allerdings führt dies im vorliegenden Fall, d.h. bei ausschließlicher Signalverarbeitung durch den Fast-Kreis, zu einer Verschlechterung der Zeitauflösung. Aus diesem Grund wird diese Stufe hingenommen, insbesondere weil die numerische Anpassung der Lebensdauer-

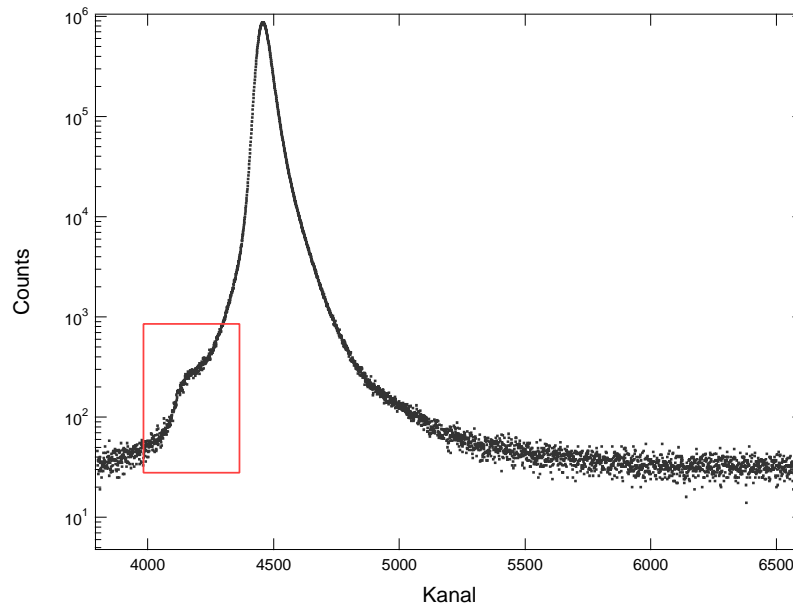


Abbildung 6.1: Exemplarisches Lebensdauerspektrum einer Nickelprobe. Rot umrandet erkennt man eine Stufe an der linken Flanke des Lebensdauerpeaks, durch welche die Auswertung jedoch nicht gestört wird.

erkmale an das Lebensdauerspektrum durchaus erst auf der halben Peakhöhe an der linken Flanke begonnen werden kann. Für die korrekte Anpassung der Halbwertsbreite ist ein solches Vorgehen absolut ausreichend und physikalisch relevante Informationen lassen sich nur aus der rechten Flanke des Lebensdauerpeaks gewinnen.

6.2 Quellkorrektur

Bei den Positronenlebensdauermessungen wurde stets die gleiche ^{22}Na -Quelle verwendet. Diese besteht aus Kochsalz, welches das Isotop ^{22}Na enthält und in einer $5\ \mu\text{m}$ starken Folie verpackt ist.

Zur Bestimmung der Quellkomponenten wurden Lebensdauerspektren von sechs verschiedenen Proben aus Reinstmaterialien aufgenommen, die mit ihrem jeweiligen Reinheitsgrad und der Bulk-Lebensdauer in *Tabelle 6.2* aufgeführt sind. Wie schon in *Abschnitt 3.3* ausgeführt wurde, erwartet man letztlich ein vierkomponentiges Spektrum, das aus drei Quellkomponenten und der Bulk-Lebensdauer der verwendeten Probe besteht. Um zu garantieren, dass die Proben auch wirklich defektfrei und die Probenspektren damit auch einkomponentig sind, wurden alle Proben bei angemessenen Temperaturen

Material	Reinheitsgrad	Bulk-Lebensdauer [ps]
Aluminium	6N	160
Kupfer	4N7	110
Magnesium	3N	235
Nickel	4N7	100
Silber	6N	130
Silizium	besser 6N	221

Tabelle 6.1: Zur Quellkorrektur verwendete Materialien sowie deren Reinheitsgrad und ihre Bulk-Lebensdauer aus der Literatur (siehe dazu u.a. [See89]).

ausgeheilt. Die Quellkomponenten, d.h. ihre Lebensdauern und Intensitäten, wurden dahingehend optimiert, dass die bekannte Bulk-Lebensdauer bei den Fits jeweils optimal angepasst wurde.

Die Ergebnisse für die Quellkomponenten bei den einzelnen Messungen unterscheiden sich. Zum einen liegt dies an der unterschiedlichen Positronenrückstreuung, wodurch die Quellkomponenten bei Proben mit vergleichsweise höherem Z , hier also ${}_{28}\text{Ni}$, ${}_{29}\text{Cu}$ und ${}_{47}\text{Ag}$, etwas stärker erscheinen. Aber auch insbesondere die lange Positroniumkomponente unterliegt Schwankungen, die durch die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit der Proben bedingt ist.

Insgesamt werden für diese Quelle, die mit einer durchaus dickeren Folie präpariert wurde und insgesamt recht viel Salz enthält, die in *Tabelle 6.2* zusammengefassten Quellkomponenten ermittelt. Diese gehen in die Auswertung der eigentlichen Messspektren als fixierte Komponenten ein, lediglich die Intensität der Positroniumkomponente wird nicht festgehalten, um variierende Oberflächen und Sandwich-Bedingungen berücksichtigen zu können.

Ursprung	Lebensdauer [ps]	Intensität [%]
Aluminiumfolie	165	20
Salz	314	14
Positronium	1300	0,4

Tabelle 6.2: Ermittelte Quellkomponenten mit ihren jeweiligen Anteilen (Intensitäten) an einem Lebensdauerspektrum.

6.3 Tests der Lebensdauerapparatur

Neben der eigentlichen Lebensdauerapparatur spielt für die Leistungsfähigkeit des Gesamtsystems auch die Analysesoftware eine entscheidende Rolle. Die Tests der Lebensdauerapparatur müssen sich deshalb einerseits mit den rein apparativen Aspekten, wie z.B. der Spektrenqualität sowie der Langzeitstabilität, andererseits aber auch mit dem verwendeten Analyseprogramm selbst beschäftigen. Auf diese Weise wird erreicht, dass unter optimalen Bedingungen gemessen und der nachfolgenden Auswertung vertraut werden kann.

Wie schon in *Abschnitt 3.2* erläutert, implementieren die meisten Fitroutinen einen Levenberg-Marquardt-Algorithmus zur Anpassung auf Basis eines „Kleinste-Quadrate“-Problems (siehe dazu [Lev44] und [Bra99]). Eine andere Klasse von Analyseprogrammen beruht hingegen auf dem Prinzip der maximalen Entropie, wie z.B. das Programm MELT [Shu93]. Sie eignen sich allerdings eher für Untersuchungen, bei denen keine diskreten Lebensdauerkomponenten, sondern Lebensdauerverteilungen erwartet werden. Dies ist beispielsweise bei der Erforschung von Porengrößen o.ä. der Fall [Dut04].

Zur Zeit besteht ein gewisser Mangel an guten und geeigneten Programmen zur Analyse von Positronenlebensdauerspektren, die den Levenberg-Marquardt-Algorithmus verwenden. Einige Programme sind auf eine maximale Kanalanzahl von 400 festgelegt und können deshalb nur sinnvoll mit einer Kanalbreite von ca. 25 ps verwendet werden. Andere Programme sind leider nicht adäquat einsetzbar. Die Bestimmung der Lebensdauerkomponenten erfolgte deshalb stets mit einer von Torsten Staab in der mathematischen Umgebung Igor Pro 4.01 programmierten Analyseroutine, welche den Levenberg-Marquardt-Algorithmus implementiert.

Außerdem wurde ein Programm entwickelt, welches auf Basis einer Monte-Carlo Routine Positronenlebensdauerspektren entsprechend *Gleichung (3.8)* simuliert. Das Programm beruht zum Teil auf einem Code von S. Eichler [Sta06a]. Es wurde jedoch objektorientiert neu programmiert, eine graphische Benutzeroberfläche wurde hinzugefügt und der Zufallszahlengenerator erheblich verbessert. Dieser entspricht nun einem Generator nach L'Ecuyer und besitzt eine Periodenlänge von mehr als $2 \cdot 10^{18}$ [Pre02].

Unter Verwendung dieses Programms wurden zahlreiche Spektren simuliert, mit deren Hilfe zwei Problemstellungen bearbeitet werden sollten. Erstens muss überprüft werden, ob die Analyseroutine vertrauenswürdig ist. Dies kann zum einen mit experimentellen Spektren erfolgen, indem überprüft wird, ob die ermittelten Fitparameter plausibel erscheinen, zum anderen

aber auch mit simulierten Spektren, bei denen die Parameter a priori bekannt sind. Zweitens sollte geklärt werden, wieviele Counts ein Spektrum insgesamt enthalten muss, um eine zuverlässige Auswertung gewährleisten zu können. Staab et al. [Som96] konnten für eine Kanalbreite von 25 ps zeigen, dass $6 \cdot 10^6$ Counts für eine stabile mehrkomponentige Auswertung genügen. Bei einer reduzierten Kanalbreite von 5,67 ps würde man dann prima facie eine notwendige Countanzahl von ca. $30 \cdot 10^6$ erwarten, was allerdings mit den simulierten Spektren überprüft werden sollte. Die Spektren wurden

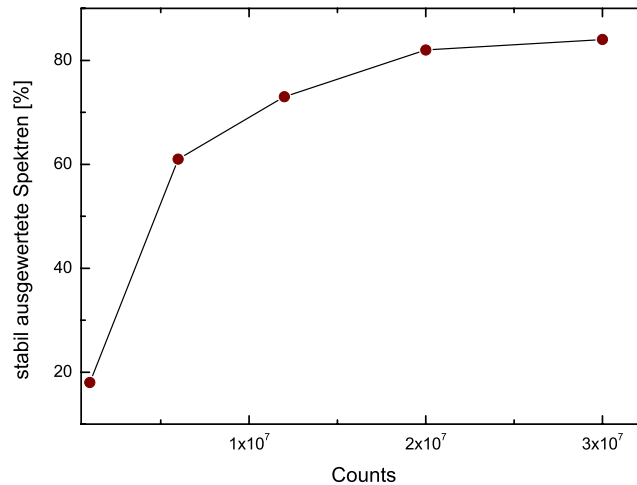


Abbildung 6.2: Anteil stabil ausgewerteter Spektren in Abhängigkeit von der Anzahl simulierter Counts. Ab $20 \cdot 10^6$ Counts steigt der Anteil stabiler Spektren nur noch langsam.

zweikomponentig plus Quellkomponenten (siehe *Abschnitt 6.2*) simuliert, wobei immer eine „lange“ Lebensdauerkomponente mit 240 ps (dies entspricht z.B. einer Leerstelle in Aluminium) festgehalten und eine kürzere Komponente von 20 bis 140 ps in 20 ps Schritten variiert wurde (dies entspricht bei passenden Intensitäten der reduzierten Bulk-Lebensdauer von Aluminium). Es wurde also versucht, ein einfaches Trapping-Modell mit einer Leerstelle (siehe *Abschnitt 3.2*) nachzubilden. Die Intensitäten wurden dabei jeweils schrittweise von 10 über 20 bis hinzu 90% für eine Komponente verändert. Um die Frage nach der Anzahl notwendiger Counts beantworten zu können, wurden ferner alle möglichen Parameterkombinationen mit $1 \cdot 10^6$, $6 \cdot 10^6$, $12 \cdot 10^6$, $20 \cdot 10^6$ und $30 \cdot 10^6$ Counts simuliert. Insgesamt wurden damit also 315 Spektren erstellt und ausgewertet, wobei die Halbwertsbreite in jedem einzelnen Spektrum mit 226 ps angesetzt wurde, wie dies ja auch bei der

Lebensdauerapparatur selbst der Fall ist.

Alle Spektren wurden mit der Igor-Routine ausgewertet und anschließend bewertet. Um möglichst große Realitätsnähe zu erreichen, wurden die Quellkomponenten ebenso wie die Halbwertsbreite bei der Analyse der simulierten Spektren fixiert, wobei sich allerdings herausstellte, dass es für die Analyse der Spektren im Ergebnis keinen Unterschied machte, ob der Parameter der Zeitaufösung festgehalten wurde oder nicht. Eine Auswertung wurde dann als korrekt bzw. stabil bewertet, falls keiner der Fitparameter um mehr als 4% vom jeweils simulierten Wert abwich. *Abbildung 6.2* illustriert das Ergebnis dieser Untersuchung.

Wie zu erwarten war, wird von den Spektren mit einer Gesamtcountzahl von $1 \cdot 10^6$ lediglich ein kleiner Bruchteil von 18% korrekt ausgewertet. Auch bei $6 \cdot 10^6$ Counts, dem bisherigen Richtwert für eine Kanalbreite von 25 ps, kann nur ein Anteil von 61% als stabil betrachtet werden. Erst ab einer Gesamtcountzahl von $20 \cdot 10^6$ lassen sich mehr als 80% der Spektren stabil auswerten und verschiedene Komponenten zuverlässig trennen. Der drastische Unterschied zwischen verschiedenen Gesamtcounts und die drastische Verbesserung, die eine Erhöhung von 6 auf 20 Millionen Counts mit sich bringt, werden durch die *Abbildungen 6.3 und 6.4* veranschaulicht. In diesen Abbildungen wird ein stabil ausgewertetes Spektrum mit dem Wert 1 und andernfalls mit dem Wert 0 ausgezeichnet. Die Darstellung der Stabilität erfolgt gegen die simulierten Parameter der kürzeren Lebensdauerkomponente, die Lebensdauer τ_1 und Intensität I_1 . Bei $20 \cdot 10^6$ Counts (*Abbildung 6.4*) ist ein großer Bereich der Parameterebene mit dem Wert 1 ausgezeichnet, d.h. dort ist eine stabile Auswertung möglich. Lediglich an den Rändern der Parameterebene, also bei einer besonders kurzen oder langen Lebensdauer bzw. einer besonders kleinen oder großen Intensität der ersten Komponente, zeigen sich zum Teil noch deutliche Abweichungen der Anpassung von den simulierten Werten. Dieser Trend setzt sich auch bei höheren Countzahlen (siehe u.a. *Abbildung 10.3* im Anhang) fort. Worin genau die Ursache für diesen Effekt liegt, ist nicht eindeutig zu bestimmen. Es erscheint jedoch plausibel, dass im Vergleich zu der längeren Komponente von 240 ps sowohl besonders kurze als auch besonders lange Lebensdauerkomponenten bei geringen Intensitäten nicht so stark bei der Berechnung der Fehlerquadrate eingehen können, als dass sie von dem Algorithmus identifiziert werden könnten. War jedoch die kürzere Komponente mit einer relativ langen Lebensdauer von z.B. 140 ps und einer hohen Intensität von 80 oder 90% vertreten, so wurde keine der beiden Komponenten richtig identifiziert. Vielmehr wurden zwei annähernd gleich starke Komponenten, deren Lebensdauern zwischen 140 und 240 ps lagen, angepasst (verleiche dazu auch die *Abbildungen 10.1, 10.2 und 10.3*

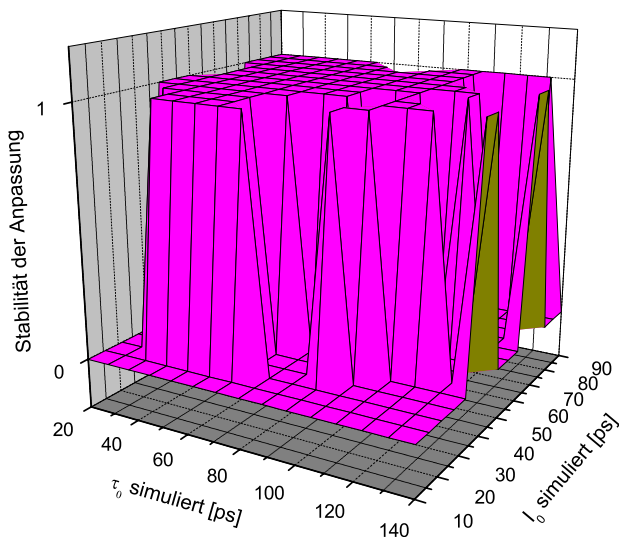


Abbildung 6.3: Die Stabilität der Auswertung für simulierte Spektren mit jeweils $6 \cdot 10^6$ Counts. Ein Stabilitätswert von 1 steht dabei für eine Auswertung, die in keinem Fitparameter mehr als 4% vom simulierten Wert abweicht. Die zerklüftete Grafik spricht gegen eine Verwendung von Spektren mit $6 \cdot 10^6$ Counts zu Auswertungszwecken.

im Anhang).

Aus der Analyse der simulierten Lebensdauerspektren lassen sich nun zwei Schlüsse ziehen:

1. Die in Igor programmierte Analyseroutine arbeitet zuverlässig und kann somit für die Auswertung eingesetzt werden.
2. Für eine stabile Auswertung und zuverlässige Trennung mehrerer Lebensdauerkomponenten müssen Spektren ungefähr $20 \cdot 10^6$ Counts enthalten.

Deshalb enthalten alle hier ausgewerteten Spektren mindestens $20 \cdot 10^6$ Counts. Außerdem ergibt sich bei Verwendung des Ofens, dem damit verbundenen Detektorabstand und einer Zählrate von ca. 250 cps eine ungefähre Messzeit von 22 Stunden.

Für eine Beurteilung der apparativen Leistungsfähigkeit der Lebensdauerapparatur sind vor allem zwei Faktoren wesentlich: die Langzeitstabilität der

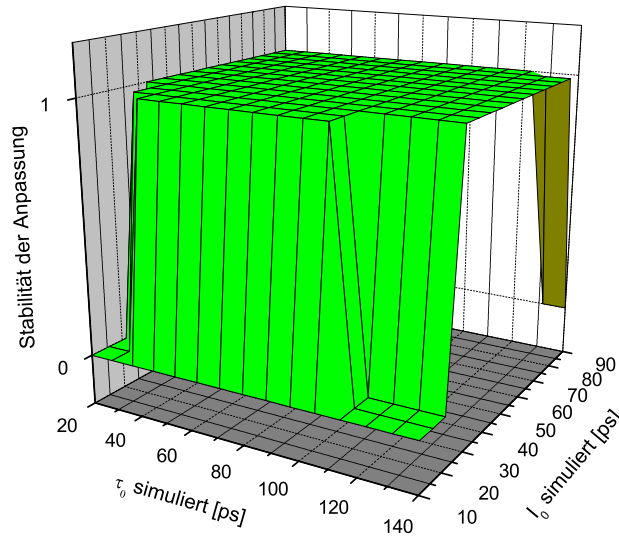


Abbildung 6.4: Die Stabilität der Auswertung für simulierte Spektren mit jeweils $20 \cdot 10^6$ Counts. 82% der ausgewerteten Spektren wurden als stabil beurteilt. Lediglich an den Kanten der Parameterebene zeigen sich noch instabile Auswertungen.

Apparatur sowie die Zerlegbarkeit experimenteller Spektren. Um nun die Langzeitstabilität einschätzen zu können, wurden in einem Zeitraum von 14 Stunden Spektren einer ausgeheilten Nickel Probe aufgenommen und alle 10 Minuten abgespeichert. Diese Spektren wurden dann unter Fixierung aller Lebensdauerkomponenten, d.h. insbesondere auch unter Fixierung der Bulk-Lebensdauer und der Quellkomponenten, ausgewertet, so dass die einzigen freien Fit-Parameter der t_0 -Kanal sowie die Halbwertsbreite der Auflösungsfunktion waren. Auf diese Weise konnte die zeitliche Veränderung dieser Parameter verfolgt werden.

Die *Abbildungen 6.5* und *6.6* zeigen die Abweichungen der beiden Parameter vom Mittelwert der Größen aller im Zeitraum von 14 Stunden aufgenommenen Spektren. Die durchschnittliche absolute Abweichung der Parameter beträgt $|\Delta t_0| = 2$ und $|\Delta \text{FWHM}| = 1,24$ ps. Während die Schwankung der Zeitauflösung um weniger als 1% nicht ins Gewicht fällt und die Auswertbarkeit der Spektren nicht beeinflusst, führt die Schwankung des t_0 -Kanals zu einer zusätzlichen Verbreiterung und Verschmierung der Lebensdauerkurve bei längeren Messungen. Deshalb muss, um Messungen mit einer Dauer von mehr als 22 Stunden durchführen zu können, diese Schwankung verhin-

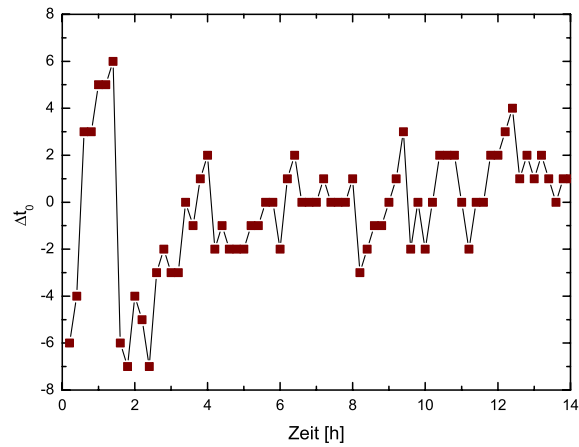


Abbildung 6.5: Abweichung des t_0 -Kanals vom Mittelwert der ausgewerteten Spektren im Verlauf von 14 Stunden. Ein Punkt entspricht dabei genau einem Spektrum mit ca. 10^6 Counts. Die Abweichungen können eine Verschlechterung der Datenqualität herbeiführen, falls die Spektren einfach aufaddiert werden.

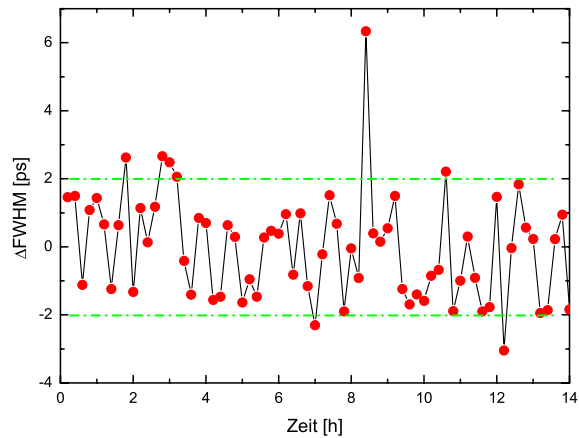


Abbildung 6.6: Abweichung der Halbwertsbreite der Auflösungsfunktion vom Mittelwert der ausgewerteten Spektren im Verlauf der 14 Stunden. Ein Punkt entspricht dabei genau einem Spektrum mit ca. 10^6 Counts. Die geringen Abweichungen der Halbwertsbreite um meist weniger als 2 ps sind unkritisch für die Datenqualität.

dert oder korrigiert werden. Eine Verhinderung scheint jedoch nur schwer möglich, liegt die Ursache der t_0 -Schwankungen doch im thermischen Drift der kompletten Apparatur. Zur nachträglichen Korrektur wird deshalb jedes Spektrum nach 10 Minuten abgespeichert und ein neues Spektrum begonnen, so dass eine Messung aus einer Vielzahl von Dateien besteht. Für jedes dieser Spektren wird dann ein eindeutiger Referenzkanal bestimmt und die Spektren einer kompletten Messung derart gegeneinander verschoben, dass die jeweiligen Referenzkanäle übereinander liegen und die Spektren dann aufaddiert werden können.

Abbildung 6.7 veranschaulicht dieses Vorgehen. Die eigentliche Schwierigkeit

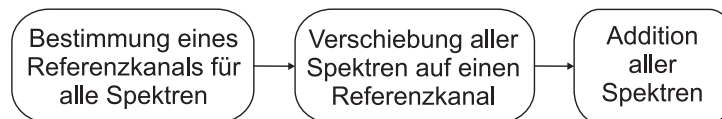


Abbildung 6.7: Flussdiagramm eines Programms zur Korrektur der Schwankungen im t_0 – Kanal.

dabei besteht in der Bestimmung eines Referenzkanals für ein unbekanntes Spektrum mit nur wenigen Counts, bei dem die Anzahl und die Werte der Lebensdauerkomponenten nicht von vorneherein bekannt sind und somit bei dem Fit auch nicht fixiert werden können. Eine Bestimmung des t_0 -Kanals per Fit scheidet deshalb aus. Neben der einfachen Aufaddierung der Spektren wurden zwei weitere Methoden zur Korrektur der Kanalschwankungen getestet:

- Als Referenzkanal wird der Kanal, der die meisten Counts enthält, der sogenannte Peakkanal, verwendet.
- Nach einer Interpolation mit kubischen Splines wird (unter Verwendung der GSL-Bibliothek [Lib]) das Maximum der Lebensdauerkurve bestimmt, das durchaus zwischen den Kanälen liegen kann. Dieser Wert wird als Referenzkanal verwendet.

Ein Vergleich aller drei Methoden anhand der Lebensdauerspektren einer Nickel-Referenzprobe führt zu dem recht erstaunlichen Ergebnis, dass die qualitativ beste Auswertung mit dem Gesamtspektrum gelingt, bei dessen Erstellung auf den Peakkanal ohne Interpolation korrigiert wurde. Mit diesem lässt sich die Bulk-Lebensdauer von 100 ps am genauesten reproduzieren. Auch die simple Aufaddierung der Spektren verschlechtert dieses Ergebnis nur geringfügig, während die Analyse des per Interpolation korrigierten

Spektrums eine Abweichung von 4 ps nach sich zieht. Eine Ursache für dieses Verhalten mag darin liegen, dass trotz oder vielleicht auch gerade wegen der Interpolation das Maximum der Lebensdauerkurve systematisch verfehlt wurde.

Um nun also die Schwankungen des t_0 -Kanals so gut wie möglich zu kompensieren, wurden alle Spektren nach 10 Minuten abgespeichert und vor der Auswertung derart gegeneinander verschoben, dass sie mit übereinstimmenden Peakkanälen aufaddiert werden konnten.

Zum Nachweis einer gewissen Spektrenqualität wurden Spektren gesinterter Nickel-Proben aufgenommen, deren Zerlegung nach Staab bereits in einem gewissen Umfang bekannt ist [Sta97]. Es konnte dabei die Mehrkomponentigkeit der Lebensdauerspektren nachvollzogen werden. Die angepassten Lebensdauerkomponenten werden für zwei Beispiele in *Tabelle 6.3* mit den Ergebnissen aus [Sta97] verglichen. Diese exemplarischen Resultate zeigen, dass

Probe	Lebensdauern [ps]	Intensität [%]
1	102(10) , 114	86(4) , 80,8
	306(10) , 303	14(2) , 19,2
2	98(10) , 100	88(4) , 82,2
	323(10) , 326	12(2) , 17,8

Tabelle 6.3: Vergleich der Zerlegung für die Ni-Sinter-Proben (hervorgehoben) mit denen nach [Sta97]. Es ist eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse festzustellen.

sich nur bzgl. der Intensitäten größere Abweichungen ergeben, die Lebensdauern jedoch recht genau reproduziert werden. Unterschiede in den Intensitäten können zum Beispiel durch die bessere Zeitauflösung des jetzt verwendeten Instruments sowie durch die Verwendung anderer Detektoren und einer anderen Quelle erklärt werden.

Insgesamt lässt sich so aber der Schluss ziehen, dass mit der aufgebauten Lebensdauerapparatur gut analysierbare Spektren gemessen werden können und bei einer Countzahl von ca. $20 \cdot 10^6$ von einer stabilen Auswertung ausgegangen werden kann.

Kapitel 7

Messung und Diskussion

7.1 Aufnahme der Messungen

Vor dem eigentlichen Messzyklus wurden beide Probelegierungen für 30 Minuten bei 560 °C unter Argon-Durchfluss lösungsgeglüht und anschließend in Wasser auf Raumtemperatur (20 °C) abgeschreckt. Für die Herstellung einer Sandwich-Konfiguration und den folgenden Transfer in die Probenumgebung wurde jeweils eine Zeit von ca. 2 Minuten benötigt. Nach weiteren 60 Sekunden konnte die Probe auf ca. 0 °C heruntergekühlt werden, so dass von einem Gesamtverzug von max. 3 Minuten zwischen dem Abschrecken und einer ausreichenden Kühlung ausgegangen werden muss. Dennoch wird dieser Zustand im Folgenden mit „direkt nach dem Abschrecken“ referenziert.

Bisherige Lebensdauermessungen an AlMgSi-Legierungen, die direkt nach dem Abschrecken durchgeführt wurden, benötigten eine Zeit von typischerweise ein bis zwei Stunden und wurden ungekühlt bei Raumtemperatur durchgeführt (z.B. [Sta06b] oder [Hon04]). Sollten sich mit dem vorgestellten experimentellen Aufbau frühere Ausscheidungsstadien beobachten lassen, so ist anzunehmen, dass nach einer Auslagerungszeit von ca. einer halben Stunde die experimentellen Befunde der eben angesprochenen Lebensdauermessungen nachvollzogen werden können. Aus diesem Grund wurden die Lebensdauermessungen für beide Proben direkt nach dem Abschrecken sowie nach einer, fünf, zwölf und dreißig Minuten Auslagerung bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die ermittelten Spektren wurden allesamt auf die im vorherigen Abschnitt beschriebene Weise verarbeitet. Bei der Auswertung wurde die genaue Zerlegung der Spektren, d.h. die verschiedenen Lebensdauerkomponenten und Intensitäten, bestimmt. Außerdem wurde jeweils die mittlere Lebensdauer τ_{av} berechnet und, falls möglich, das Trapping-Modell angewendet.

7.2 Auswertung der Messungen

Abbildung 7.1 zeigt die Entwicklung der mittleren Lebensdauer für die Legierungen H und F (für die genaue Zusammensetzung siehe Tabelle 5.1) in den ersten dreißig Minuten nach dem Abschrecken. Für beide Legierungen liegt

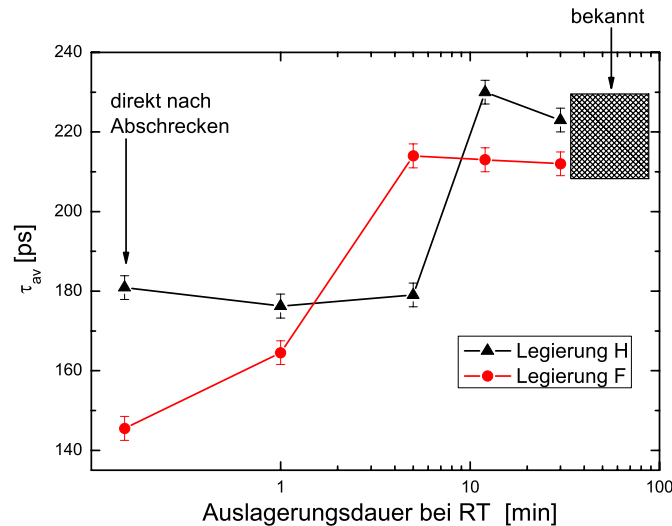


Abbildung 7.1: Entwicklung der mittleren Lebensdauer der Legierungen H und F im Verlauf der Auslagerung bei Raumtemperatur. Ein signifikanter Anstieg der mittleren Lebensdauer innerhalb der ersten dreißig Minuten ist zu erkennen. Die schraffierte Region kennzeichnet den bisher bekannten Bereich.

die beobachtete mittlere Lebensdauer direkt nach dem Abschrecken deutlich unter den bisher bekannten Werten von ungefähr 220 ps (vergleiche [Sta06b] und [Hon04]). Man beobachtet in beiden Fällen einen signifikanten Anstieg der mittleren Lebensdauer mit zunehmender Auslagerungsdauer bis hin zu einem Niveau, welches in dem bisher bekannten Bereich liegt. Außerdem sind die Spektren direkt und kurz nach dem Abschrecken zweikomponentig, was den entsprechenden Spektren in gewissem Maße auch augenscheinlich entnommen werden kann (siehe dazu *Abbildung 7.2*). Erst nach einer Auslagerungsdauer von 5 Minuten (Legierung F) bzw. 12 Minuten (Legierung H) werden die Lebensdauerspektren einkomponentig. In der Literatur sind direkt nach dem Abschrecken von AlMgSi-Legierungen hingegen nur einkomponentige Spektren bekannt. Der Versuch drei Lebensdauerkomponenten anzupassen, führte stets zu dem Ergebnis, dass zwei der drei Lebensdauerkomponenten in etwa mit der gleichen Lebensdauer und Intensität angepasst

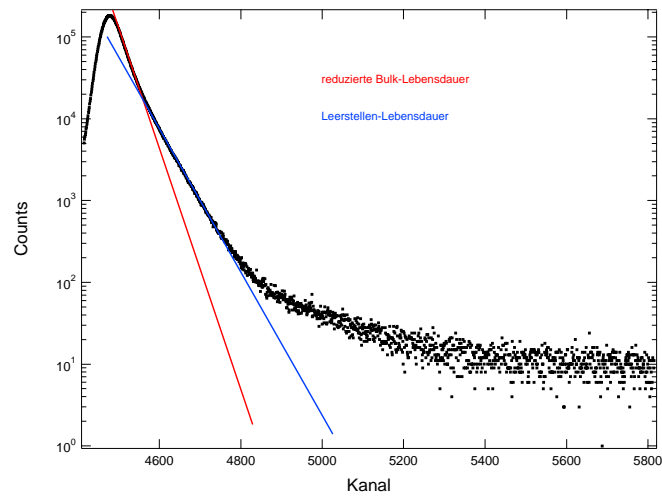


Abbildung 7.2: Spektrum der Legierung *F* direkt nach Abschrecken. Man erkennt in der halblogarithmischen Darstellung deutlich zwei Lebensdauerkomponenten (rot und blau angedeutet). Fehlerbalken wurden aus Darstellungsgründen nicht eingezeichnet.

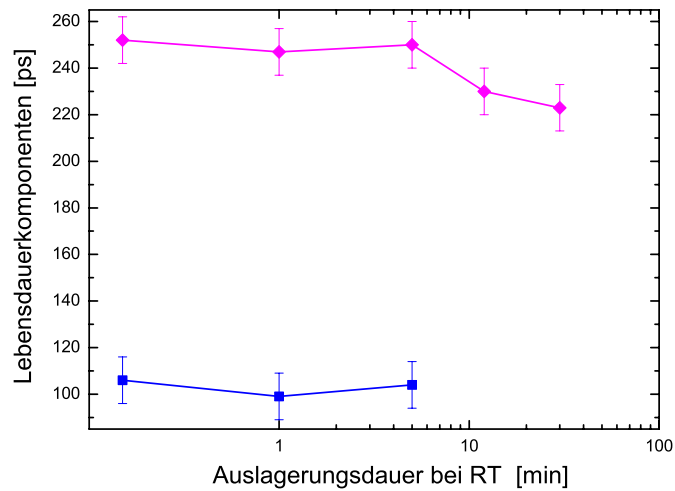


Abbildung 7.3: Zerlegung der Lebensdauerspektren der Legierung *H*. Man kann ein leerstellenartiges Signal (magenta) und die reduzierte Bulk-Lebensdauer (blau) voneinander trennen. Während der Wert des Leerstellensignals im Verlauf der Auslagerung leicht sinkt, verschwindet die reduzierte Bulk-Lebensdauer nach einer Auslagerung von 12 Minuten.

wurden. Man muss im Rahmen der Instrumentauflösung also von genau zwei Lebensdauerkomponenten zu Beginn der Kaltauslagerung ausgehen. Die Zerlegung der Lebensdauerspektren ist für die Legierung H in *Abbildung 7.3* dargestellt. Die längere Komponente liegt bei ungefähr 240 ps, was auf Zerstrahlung in einer Aluminium-Leerstelle schließen lässt [Dlu89]. Die kürzere Komponente, die auch deutlich unter der Bulk-Lebensdauer von Aluminium (155 ps nach eigenen Messungen) liegt, entspricht somit der reduzierten Bulk-Lebensdauer. Nach einer Auslagerungszeit von 12 Minuten wird das Lebens-

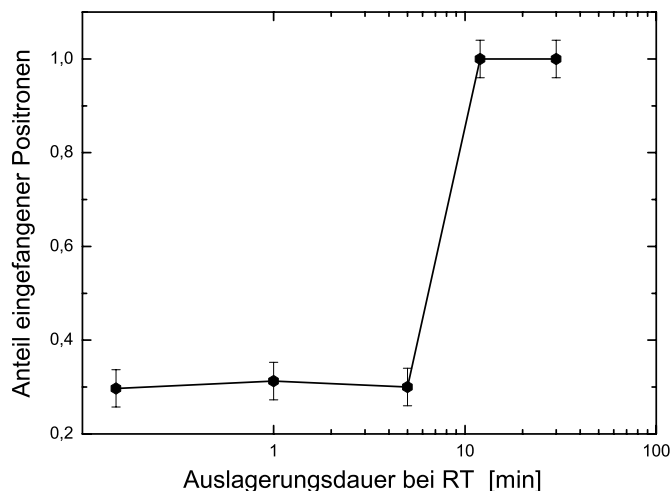


Abbildung 7.4: Anteil eingefangener Positronen berechnet nach dem Trapping-Modell. Bis zu einer Auslagerungsdauer von 5 Minuten werden ca 30% der Positronen eingefangen, danach kommt es zum kompletten Einfang.

dauerspektrum der Legierung H einkomponentig und man misst ein Leerstellensignal, dessen Positronenlebensdauer mit 220 - 230 ps leicht reduziert ist. Aufgrund der dargestellten Zerlegung wurde zur weiteren Auswertung der Spektren der Legierung H ein einfaches Trapping-Modell mit Einfang in lediglich einem Defekttyp sowie ohne Detrapping und flache Fallen angenommen (siehe dazu *Abschnitt 3.2*). Ein Hinweis, ob diese Annahme gerechtfertigt ist, besteht in der aus diesem Modell berechneten Bulk-Lebensdauer und ihrer Abweichung vom experimentellen Wert. Die Bulk-Lebensdauer berechnet sich in diesem Fall im Mittel aus den Lebensdauerkomponenten zu

$$\tau_{\text{bulk}}^{\text{calc}} = \frac{I_0}{\tau_0} + \frac{I_1}{\tau_1} = 150(6) \text{ ps}, \quad (7.1)$$

was sehr gut zum experimentellen Wert für den Aluminium-Bulk passt. Die Anwendung des vorgeschlagenen Trapping-Modells erscheint also für die ersten fünf Minuten nach dem Abschrecken angebracht. Auf dieser Basis lässt sich zum einen der Bruchteil eingefangener Positronen bestimmen, der in *Abbildung 7.4* dargestellt ist, sowie die Leerstellenkonzentration nach dem Abschrecken abschätzen. Man bestimmt auf diese Weise eine atomare Leerstellenkonzentration von $c_L \approx 3,5(2) \cdot 10^{-5}$. Theoretisch liegt die maximale atomare Fehlstellenkonzentration nach Lösungsglühen bei 560 °C und Abschrecken nach *Gleichung 2.1* bei $c_L^{\max} \approx 3,83 \cdot 10^{-4}$ und somit ungefähr eine Größenordnung über dem experimentell bestimmten Wert (dabei wurde Aluminium mit $S_{IV}^F = 0,77 \cdot k_B$ und $H_{IV}^F = 0,62 \text{ eV}$ [Got98] angenommen). Allerdings ist es auch unrealistisch, dass alle bei 560 °C vorhandenen thermischen Leerstellen auch tatsächlich eingeschreckt werden und im Gitter verbleiben, da ein großer Anteil der Leerstellen auch bereits während des Abschreckvorgangs die Oberfläche der Probe oder andere Senken, wie z.B. Korngrenzen, erreichen kann. In diesem Licht erscheint die obige Abschätzung der atomaren Leerstellenkonzentration durchaus sinnvoll und stellt somit eine Grenze für die Mindestkonzentration eingeschreckter Leerstellen dar. Ebenso wie die Spektren der Legierung H sind auch die Spektren der Legie-

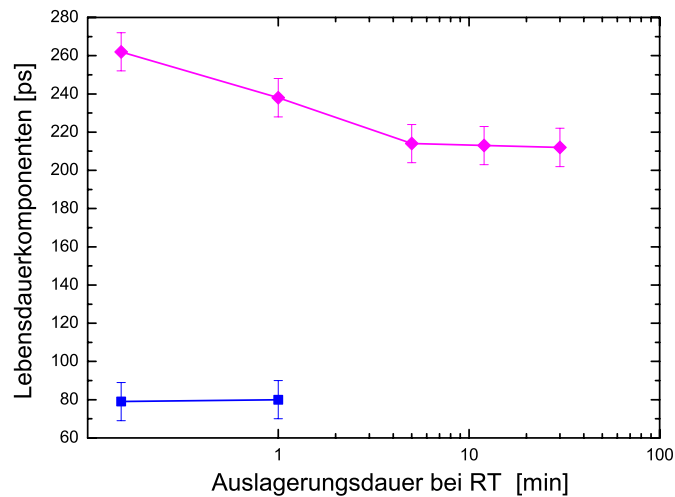


Abbildung 7.5: Die Lebensdauerspektren der Legierung F zeigen nur bis zu einer Auslagerungsdauer von einer Minute zwei Lebensdauerkomponenten. Die längere Lebensdauerkomponente sinkt recht schnell von ca. 260 ps auf ca. 220 ps und kann als Leerstellensignal identifiziert werden.

lung F zunächst zwei- und bei zunehmender Auslagerungsdauer einkomponentig, was allerdings bereits nach einer Auslagerungsdauer von 5 Minuten eintritt. Die Zerlegung der Spektren (siehe *Abbildung 7.5*) weist auch ein Leerstellenkomponente auf, deren Lebensdauer von zunächst 260 ps auf ungefähr 215 ps sinkt. Auffällig ist der recht kleine Wert der reduzierten Bulk-Lebensdauer, was sich u.a. in dem Wert der mittleren Lebensdauer direkt nach dem Abschrecken widerspiegelt, der signifikant unter dem Referenzwert für den Aluminium-Bulk liegt.

Die Anwendung eines einfachen Trapping-Modells erscheint in diesem Fall unangemessen, berechnet sich die Bulk-Lebensdauer auf diese Weise für die Messungen direkt nach dem Abschrecken bzw. nach einer Minute Auslagerungszeit doch zu 107(5) und 124(5) ps. Der Versuch, diese Spektren mit einer anderen Anzahl von Lebensdauerkomponenten auszuwerten, führt auch bei dieser Probe zu keinem sinnvollen Ergebnis.

Letztlich konnten noch die Frühstadien einer technischen 6013er Legierung untersucht werden. Diese zeichnet sich durch einen im Vergleich zu den Probelegierungen H und F recht hohen Legierungsgehalt und das Nebenlegierungselement Cu aus (siehe dazu *Tabelle 7.1*). Die mittlere Positronenle-

Leg.	Mg [Gew.-%]	Si [Gew.-%]	Cu [Gew.-%]
6013	1,0	0,8	0,9

Tabelle 7.1: Zusammensetzung der verwendeten 6013-Legierung. Abgesehen vom Nebenlegierungselement Kupfer enthält die Legierung noch Verunreinigungen von Eisen und Mangan.

bensdauer (siehe *Abbildung 7.6*) liegt direkt nach dem Abschrecken unter dem Bulk-Lebensdauer von Aluminium, ebenso wie dies bei der Legierung F der Fall ist. Während einer Auslagerungszeit von 30 Minuten ist in der Folge nur ein leichter Anstieg in der mittleren Lebensdauer zu verzeichnen. Erst nach einer Auslagerungszeit von einer Stunde erreicht sie die aus der Literatur bekannten Werte.

Obwohl die Lebensdauerspektren dieser Legierung nur mit ca. der halben Statistik aufgenommen wurden, lassen sich auch in diesem Fall in den ersten 30 Minuten der Auslagerung zwei Lebensdauerkomponenten voneinander trennen (siehe *Abbildung 7.7*). Dabei ist allerdings zu beachten, dass aufgrund der geringeren Statistik die kurze Lebensdauerkomponente systematisch zu kurz und die längere Komponente systematisch zu lang ausgewertet werden. Nach einer Auslagerungsdauer von einer Stunde zeigt das Lebensdauerspektrum ebenfalls nur noch eine Lebensdauerkomponente. Für die Zerlegung gelten

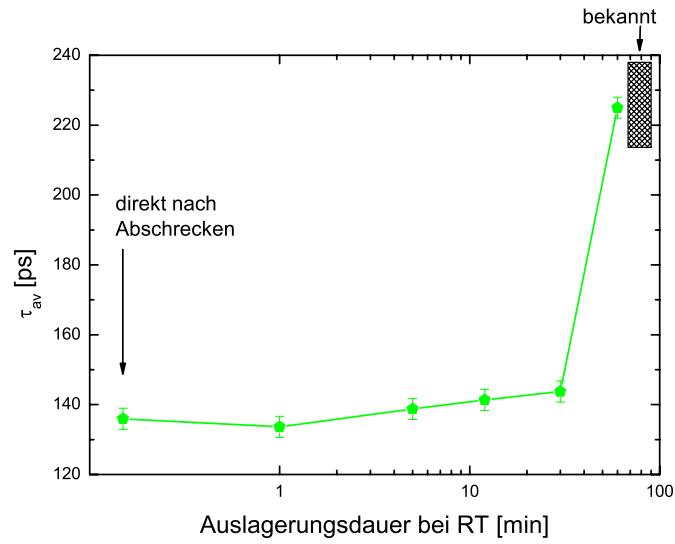


Abbildung 7.6: Entwicklung der mittleren Lebensdauer im Falle der 6013-Legierung. Im Vergleich zu den Legierungen H und F findet der signifikante Anstieg erst deutlich später, nämlich bei einer Auslagerungsdauer von einer Stunde, statt.

ansonsten die selben Aussagen wie sie schon für die Legierung F getroffen wurden. Das Trapping-Modell scheint auch hier nicht anwendbar zu sein. *Abbildung 7.8* illustriert die signifikante Abweichung der berechneten Bulk-Lebensdauer für die verschiedenen zweikomponentigen Spektren der 6013-Legierung.

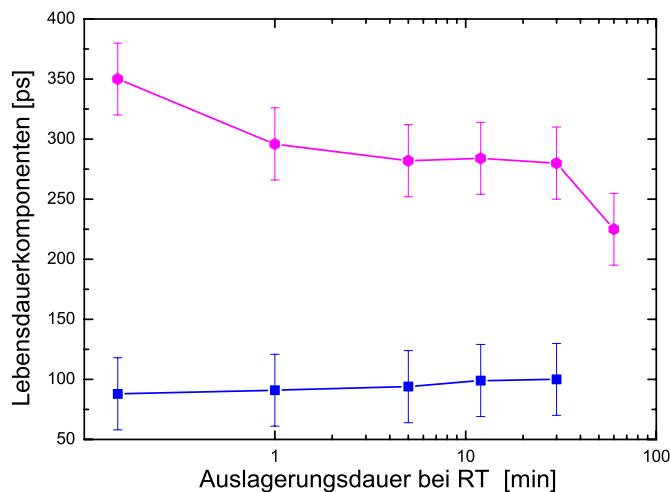


Abbildung 7.7: Die Zerlegung der Spektren der 6013-Legierung besteht ebenfalls aus zwei Lebensdauerkomponenten. Allerdings zeigt vor allem das Verhalten der längeren Komponente, dass es aufgrund der geringeren Statistik zu Artefakten bei der Anpassung kommt. Erst wenn es zu komplettem Positroneneinfang kommt, kann sie korrekt bestimmt werden.

7.3 Diskussion der Messungen

Das erste und vielleicht sogar das wichtigste Ergebnis der vorliegenden Messungen besteht in der Feststellung, dass sich frühe Stadien der Ausscheidungsbildung in AlMgSi-Legierungen durch Messung der Positronenlebensdauer beobachten lassen. Die Veränderungen in der mittleren Lebensdauer im Laufe der Auslagerung sind signifikant und können nach einer Auslagerungsdauer von 30 Minuten bzw. einer Stunde an veröffentlichte Lebensdauerdaten angefügt werden. Da die genaue Interpretation der Messergebnisse im Falle der Legierung F sowie der technischen Legierung 6013 mit verschiedenen Schwierigkeiten verbunden ist, soll zunächst eine Deutung für die Legierung H vorgenommen werden.

Das wesentliche Charakteristikum nicht nur der Legierung H besteht darin, dass nach einer gewissen Auslagerungszeit zu komplettem Positroneneinfang kommt und die Lebensdauerspektren dementsprechend nur noch eine Leerstellenkomponente enthalten (siehe dazu *Abbildung 7.3*). Bei kürzeren Auslagerungsdauern werden nur ca. 30% der Positronen eingefangen (siehe *Abbildung 7.4*) und man misst zusätzlich zum Leerstellensignal die reduzierte

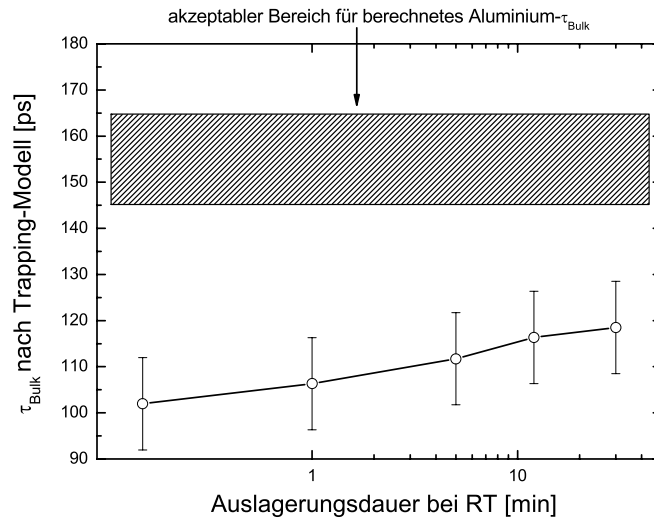


Abbildung 7.8: Nach dem Trapping-Modell berechnete Bulk-Lebensdauer im Falle der 6013-Legierung. Der berechnete Wert liegt deutlich unter einem akzeptablen Bereich für die Bulk-Lebensdauer von Aluminium. Dies lässt darauf schliessen, dass das Trapping-Modell hier nicht anwendbar ist.

Bulk-Lebensdauer. Zur Erklärung des Anstiegs des Positroneneinfangs sind zwei verschiedene Szenarien denkbar.

Die erste Möglichkeit geht davon aus, dass nach dem Abschrecken zunächst keine oder nur wenige Legierungsatome an den eingeschreckten Leerstellen angelagert sind. Der Positroneneinfang ist in diesem Zustand also durch die Potentialform der Leerstellen limitiert. Während der folgenden Auslagerung kommt es dann zu einer Agglomeration weiterer Legierungsatome um Leerstellen, wodurch das Potential für Positronen derart verändert wird, dass eine flache „Zusatzfalle“ um das Leerstellenpotential geschaffen (siehe *Abbildung 7.9*) und so der Trappingkoeffizient verändert wird. Auf diese Weise entstehen zusätzliche Energiezustände, in die Positronen leichter übergehen können, so dass der Positroneneinfang in Leerstellen befördert wird. Die Veränderungen der Zerlegung und der mittleren Positronenlebensdauer werden also als Beobachtung einer Agglomeration oder Clusterbildung der Legierungsatome um Leerstellen gedeutet. Ein weiteres Indiz für diese Interpretationsmöglichkeit ist im fallenden Trend der längeren Lebensdauerkomponente zu sehen (siehe *Abbildung 7.3*), die sich zunächst leicht oberhalb der Positronenlebensdauer in einer Aluminium-Leerstelle bewegt, im Verlauf der Auslagerung jedoch unter diesen Wert sinkt. Angelagerte Legierungsatome könnten für dieses

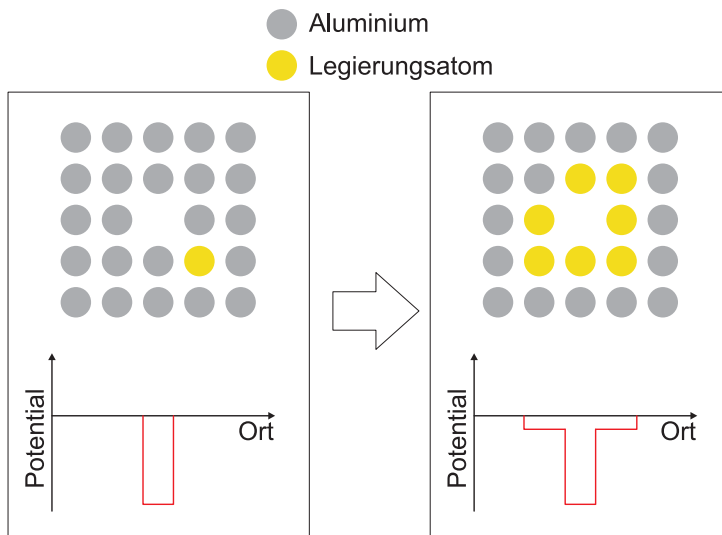


Abbildung 7.9: Eine Deutungsmöglichkeit: direkt nach dem Abschrecken und in den frühen Stadien der Auslagerung entspricht das Potential der Leerstellen im Wesentlichen dem im Aluminium-Bulk. Mit andauernder Auslagerung lagern sich jedoch weitere Legierungsatome um die Leerstelle an und verändern so das Potential. Es können nun alle Positronen eingefangen werden.

Verhalten verantwortlich sein.

Auch bei der zweiten Interpretationsmöglichkeit kann vom selben Ausgangszustands der Probe nach dem Abschrecken ausgegangen werden. Die Rolle der Legierungsatome für den Positroneneinfang wird jedoch als genau gegensätzlich zum gerade geschilderten Szenario angenommen. Es ist nämlich auch möglich, dass Positronen an diesen gestreut werden. Sind sie nach dem Abschrecken zunächst homogen in der Aluminiummatrix verteilt, wird die Diffusion der Positronen effektiv eingeschränkt und der Einfang in Leerstellen auf diese Weise behindert. Mit steigender Auslagerungsdauer bilden sich nun Ausscheidungen, wodurch sich die Streuzentrenkonzentration (also die Legierungsatomkonzentration) in der Matrix verringert und alle Positronen aufgrund der verlängerten Diffusionswege eine Leerstelle erreichen können.

Beiden Szenarien ist damit gemeinsam, dass über die Messung der Positronenlebensdauer eine Agglomeration der Legierungsatome beobachtet werden kann, wobei allerdings die Rolle der Legierungsatome gegenteilig aufgefasst wird. Eine Entscheidung zwischen beiden Szenarien ist auf Basis der Lebensdauerermessungen jedoch nicht möglich. Die zusätzliche Messung der Dopplerverbreiterung wird es jedoch erlauben, eine aluminiumreiche Umgebung der Leerstellen von einer Agglomeration von Legierungsatomen und damit auch

zwischen den beiden Szenarien zu unterscheiden.

Prinzipiell ist obige Argumentation auch auf die Messergebnisse der Legierungen F und 6013 anwendbar. Der unterschiedliche zeitliche Verlauf der Kurven zur mittleren Lebensdauer spiegelt dann die Ausscheidungscharakteristiken jeder einzelnen Legierung wieder, die u.a. durch die genaue Legierungszusammensetzung bestimmt werden. Zwei Aspekte dieser Messergebnisse machen eine genaue Interpretation jedoch schwierig. Zum einen liegt bei beiden Legierungen die mittlere Lebensdauer nach dem Abschrecken mit 145 bzw. 135 ps deutlich unterhalb der Bulk-Lebensdauer von Aluminium (155 ps) und verbleibt dort im Verlauf der Auslagerung der 6013-Legierung sogar eine halbe Stunde. Zum anderen kann bei beiden Legierungen das Trapping-Modell nicht angewandt werden, da die berechneten Bulk-Lebensdauern von Aluminium erheblich vom Referenzwert abweichen (siehe dazu auch *Abbildung 7.8*).

Bezüglich der Probelegierung F überrascht die geringe mittlere Lebensdauer besonders, weil die Legierung keine Elemente enthält, welche die mittlere Elektronendichte im Vergleich zu Aluminium erhöhen und somit die Positronenlebensdauer senken könnten (Magnesium besitzt eine Bulk-Lebensdauer von ca. 225 ps und Silizium von 218 ps). Da nun die technische Legierung ebenfalls eine niedrigere mittlere Lebensdauer als der Aluminium-Bulk aufweist, erscheint die Vermutung plausibel, dass der Einfluss von Kupfer (mit einer Bulk-Lebensdauer von 110 ps) für die niedrige Lebensdauer verantwortlich sein könnte. Dies würde bedeuten, dass die Probelegierung F verunreinigt ist. Ferner könnte es auch möglich sein, dass Silizium durch seine hohe Elektronegativität im Vergleich zu Aluminium und Magnesium für eine lokale Erhöhung der Elektronendichte sorgt. Allerdings sind diese Vermutungen rein spekulativ, da ihre Unterstützung auf Grundlage der Lebensdauerdaten nicht möglich ist.

Leider kann auch für den vielleicht nur scheinbaren Zusammenbruch des Trapping-Modells keine befriedigende Erklärung gegeben werden. Um auf die Existenz flacher bzw. zusätzlicher Positronenfallen schließen zu können, wurde die Lebensdauerermessung direkt nach dem Abschrecken für Legierung F nicht nur bei -40, sondern auch bei -100 und -150 °C durchgeführt. Dabei kommt es jedoch nur zu einer geringfügigen Verringerung der mittleren Lebensdauer (siehe *Abbildung 7.10*), die im Wesentlichen auf die Kontraktion des Gitters zurückzuführen ist. Allerdings kann damit nicht ausgeschlossen werden, dass bereits bei -40 °C aus ehemals flachen bereits tiefe Fallen geworden sind, welche zum Zusammenbruch des Trapping-Modells führen.

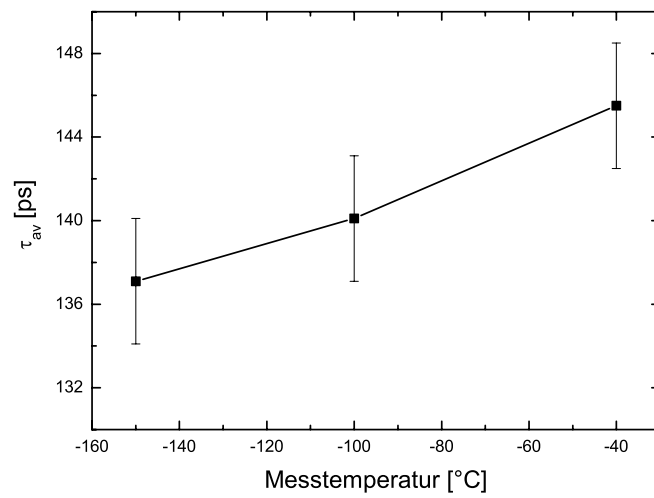


Abbildung 7.10: Messung der mittleren Lebensdauer in Abhängigkeit von der Messtemperatur zur Überprüfung, ob flache Positronenfallen vorhanden sind. Die Verringerung der mittleren Lebensdauer bei tiefen Temperaturen ist jedoch auf die Kontraktion des Kristallgitters zurückzuführen.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit war die Untersuchung von Frühstadien der Ausscheidungsbildung in AlMgSi-Legierungen. Zu diesem Zweck wurde eine Probenumgebung konstruiert, die es erlaubt, die Proben­temperatur auf -40 °C zu senken, so dass die Ausscheidungskinetik während einer Messung zum Erliegen kommt. Weiterhin wurde die Lebensdauerapparatur umfangreichen Tests unterzogen, um die Qualität der Lebensdauerspektren und deren Auswertung zu garantieren.

An drei Legierungen, zwei AlMgSi-Legierungen ohne Nebenlegierungselemente und eine technische 6013-Legierung, konnte exemplarisch gezeigt werden, dass die mittlere Positronenlebensdauer direkt und kurz nach dem Abschrecken signifikant unter bisher bekannten Werten für diese Zustände liegt. Nach einer gewissen Auslagerungsdauer steigen die mittleren Lebensdauern jedoch in allen drei Fällen auf aus der Literatur bekannte Werte an. Es ist somit gelungen, mit Positronenlebensdauerspektroskopie frühe Ausscheidungsstadien in AlMgSi-Legierungen zu beobachten.

Zur Deutung des beobachteten Anstiegs der mittleren Lebensdauer wurden unter Berücksichtigung der genauen Zerlegung der Lebensdauerspektren zwei Szenarien entwickelt. Beiden ist gemeinsam, dass der diskutierte Anstieg durch eine Agglomeration von Legierungsatomen bedingt ist. Dabei wird allerdings die Rolle der Positronen unterschiedlich bewertet: entweder verursacht die Clusterbildung der Legierungsatome um Leerstellen ein zusätzliches Potential, welches den Positroneneinfang unterstützt, oder sie wirken in gelöster Form als Streuzentren, deren Konzentration in der Matrix durch Clusterbildung verringert wird. Auf Basis der gewonnenen Lebensdauerdaten kann zwischen den beiden Alternativen jedoch nicht unterschieden werden. Komplementäre Messungen zur Dopplerverbreiterung werden es allerdings ermöglichen, diesbezüglich eine Entscheidung zu treffen.

Warum die Messungen an der reinen Legierung mit höherem Legierungsgehalt und der technischen Legierung unerwartet niedrige Werte für die mittlere Positronenlebensdauer ergeben, konnte leider nicht geklärt werden. Ferner scheint das Trapping-Modell bei diesen Legierungen nicht sinnvoll anwendbar zu sein. Auch in dieser Hinsicht werden Untersuchungen zur Dopplerverbreiterung evtl. Hinweise für eine mögliche Erklärung geben können.

Abschließend sei jedoch noch einmal betont, dass das Hauptziel dieser Diplomarbeit, die Beobachtung von frühen Ausscheidungsstadien mit Positronenlebensdauerspektroskopie, erreicht wurde. Es wird deshalb erwartet, in Zukunft durch Positronenannihilationsspektroskopie wesentlich zur Aufklärung der Ausscheidungssequenz von AlMgSi-Legierungen beizutragen.

Kapitel 9

Danksagung

Bei der Erstellung dieser Diplomarbeit und den vorangehenden experimentellen Arbeiten wurde mir viel Hilfe zuteil, so dass es nun an der Zeit ist, mich für diese Hilfe zu bedanken.

Zuallererst gilt mein besonderer Dank Prof. Karl Maier. Als sein Diplomand war es mir vergönnt, die ausnehmend gute Atmosphäre seiner Arbeitsgruppe genießen zu dürfen und stets auf sein offenbar unerschöpfliches Repertoire an Tipps und Ratschlägen zurückgreifen zu können.

Mein außerordentlicher Dank gilt PD Dr. Torsten Staab, nicht nur für die Übernahme des Korreferats. In den letzten zwölf Monaten entwickelte er sich mehr und mehr zu meinem Mentor in allen physikalischen Fragestellungen, so dass sein Anteil am Gelingen dieser Arbeit gar nicht hoch genug eingeschätzt werden kann.

Mein herzlicher Dank gilt auch Dr. Matz Haaks für seine große Hilfe bei der Konstruktion des Ofens sowie für seine praktischen Tipps und experimentellen Fertigkeiten.

Jedem Mitglied der Arbeitsgruppe Maier danke ich ausnahmslos für das schöne Jahr. Mein besonderer Dank gilt dabei meinem „Kompagnon“ Andreas Orth für die fruchtbare Zusammenarbeit und die gemeinsam durchlebte Zeit. Auch Meinert Lewerenz danke ich herzlich für die Anmerkungen zu dieser Arbeit und die vielen Kaffchen. Auch die Hilfe von Patrick Eich, Christian Lenk, Sven-Martin Hühne, Thorsten Löwenhoff und Christiane Rieke beim Probenwechsel und Polieren soll nicht unerwähnt bleiben.

Ich danke allen Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt und der Elektronikwerkstatt für die schnelle Bewältigung aller Aufträge und ihr großes Engagement. Die Lötkunst von Herrn Klaes wird mir dabei in besonderer Erinnerung bleiben.

Von ganzem Herzen möchte ich meinen Eltern für ihre jederzeit bedingungslose Unterstützung danken. Ohne ihr Engagement und ihre Hilfe wäre mein bisheriger Weg nicht denkbar gewesen.

Meinen Großeltern danke ich herzlich dafür, dass sie trotz ihres hohen Alters immer an meinem Studium und meiner Diplomarbeit teilgenommen haben.

Auch meiner Tante Susanne Samberg und meinem Onkel Ulrich Samberg danke ich herzlich für die Unterstützung während meines Studiums.

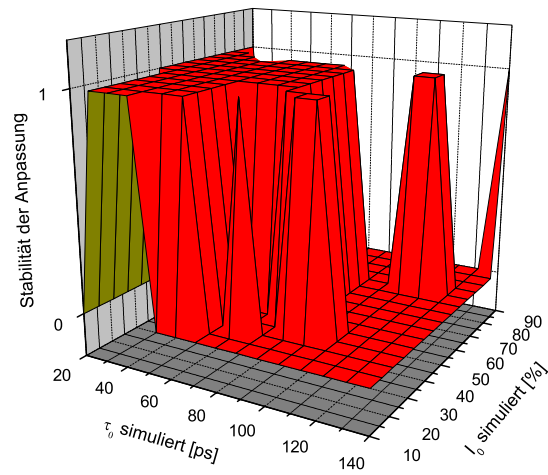
Meiner Freundin Heike Hildebrandt danke ich dafür, mit ihr glücklich sein zu dürfen.

Kapitel 10

Anhang

Bauteil	Typ
Verstärker	Osiris TFA
SCA	Ortec 455
Koinzidenz	Ortec 418A
CFD	Tennelec TC 455
TAC	Ortec 567
ADC	Silena 7423/UHS 16k
MCA	AccuSpec

Tabelle 10.1: Zur Lebensdauerermessung verwendete elektronische Bauteile.



0

Abbildung 10.1: Die Stabilität der Auswertung für simulierte Spektren mit jeweils $1 \cdot 10^6$ Counts. Nur 18% der Spektren konnten stabil analysiert werden. Eine zuverlässige Trennung verschiedener Komponenten ist nicht möglich.

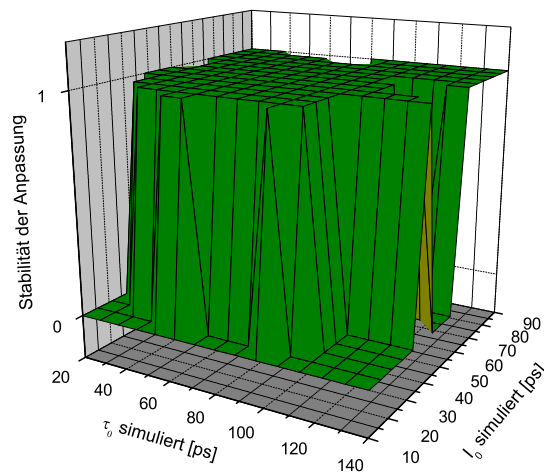


Abbildung 10.2: Die Stabilität der Auswertung für simulierte Spektren mit jeweils $12 \cdot 10^6$ Counts. 72% der Spektren konnten stabil analysiert werden.

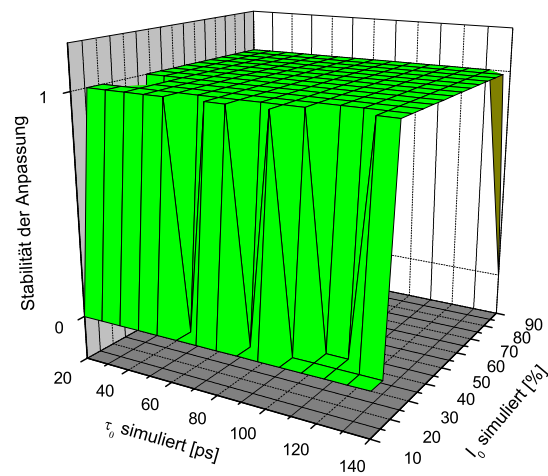


Abbildung 10.3: Die Stabilität der Auswertung für simulierte Spektren mit jeweils $30 \cdot 10^6$ Counts. 84% der Spektren konnten stabil analysiert werden. Eine deutliche Verbesserung gegenüber der Analyse der Spektren mit $20 \cdot 10^6$ ist nicht feststellbar.

Literaturverzeichnis

- [And33] C.D. Anderson. *Physical Review* **43**: 1–8 (1933).
- [Ash05] N.W. Ashcroft und N.D. Mermin. *Festkörperphysik*. 2. Oldenbourg 2005.
- [Bra99] S. Brandt. *Datenanalyse*. Spektrum Akademischer Verlag 1999.
- [Buh04] J. Buha, P.R. Munroe, R.N. Lumley, A.G. Crosky, und A.J. Hill. *Materials Forum Volume* **28**: 1028–1033 (2004).
- [Cha07] C.S.T. Chang. Persönliche Mitteilung, 2007.
- [Dir30] P.A.M. Dirac. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **26**: 361–375 (1930).
- [Dlu89] G. Dlubek. *Material Science Forum* **13-14**: 11–32 (1989).
- [Dut91] I. Dutta und S.M. Allen. *Journal of Materials Science Letters* **10**: 323–326 (1991).
- [Dut04] D. Dutta, S. Chatterjee, K.T. Pillai, P.K. Pujari, und B.N. Ganguly. *Chemical Physics* **312**: 319–324 (2004).
- [Edw98] G.A. Edwards, K. Stiller, G.L. Dunlop, und M.J. Coupper. *Acta Materialia* **46**: 3893–3904 (1998).
- [Got98] G. Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer Verlag 1998.
- [Gup02] A.K. Gupta und D.J. Lloyd. *Material Science Forum Vols.* **396-402**: 971–976 (2002).
- [Haa41] C. Haase und H. Wurst. *Zeitschrift für Metallkunde* **33**: 399–403 (1941).
- [Haa84] P. Haasen. *Physikalische Metallkunde*. Springer-Verlag 1984.

- [Haa03] M. Haaks. *Positronenspektroskopie an Ermüdungsrissen und Spanwurzeln*. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2003.
- [Haa06] M. Haaks, T.E.M. Staab, und K. Maier. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **569**: 829 (2006).
- [Han97] S. Hansen, U. Holzwarth, M. Tongbhoyai, T. Wider, und K. Maier. *Applied Physics A* **65**: 47 (1997).
- [Hir82] J.P. Hirth und J. Lothe. *Theory of Dislocations*. Krieger Publishing Company 1982.
- [Hon04] T. Honma, K. Matsumoto, Y. Nagai, M. Hasegawa, und K. Hono. *Materials Science Forum* **28**: 494–500 (2004).
- [Hor94] S. Horiuchi. *Fundamentals of High-Resolution Transmission Electron Microscopy*. Elsevier Science B.V. 1994.
- [Hor06] E. Hornbogen. *Werkstoffe*. Springer-Verlag 2006.
- [Hug99] C. Hugenschmidt, G. Kögel, K. Schreckenbach, P. Sperr, M. Springer, B. Straßer, und W. Triftshäuser. *Applied Surface Science* **149**: 7–10 (1999).
- [Jac72] M.H. Jacobs. *Philosophical Magazine* **26**: 1–13 (1972).
- [Jen90] K.O. Jensen und A.B. Walker. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2**: 9757–9775 (1990).
- [Kir74] P. Kirkegaard. *Computer Physics Communications* **7**: 401–409 (1974).
- [KR99] R. Krause-Rehberg und H.S. Leipner. *Positron Annihilation in Semiconductors*. Springer Verlag 1999.
- [Lav83] M. Laval, M. Moszynski, R. Allemand, E. Cormoreche, P. Guinet, R. Odru, und J. Vacher. *Nuclear Instruments and Methods* **206**: 169–176 (1983).
- [Leo92] W. Leo. *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*. Springer-Verlag 1992.
- [Lev44] K. Levenberg. *Quarterly of Applied Mathematics* **2**: 164–168 (1944).
- [Lib] Gnu Scientific Library. www.gnu.org/software/gsl.

- [Lor06] M. Lorenz, R. Johne, H.P.D. Schenk, S.I. Borenstain, A. Schön, C. Bekeny, T. Voß, J. Gutowski, T. Nobis, H. Hochmuth, J. Lenzner, und M. Grundmann. *Applied Physics Letters* **89**: 243510 (2006).
- [Mar01] C.D. Marioara, S. J. Andersen, J. Jansen, und H.W. Zandbergen. *Acta Materialia* **49**: 321–328 (2001).
- [Mat00] K. Matsuda, T. Kawabata, Y. Uetani, und T. Sato. *Materials Science Forum Vols.* **331-337**: 989–994 (2000).
- [Mur98] M. Murayama, K. Hono, M. Saga, und M. Kikuchi. *Materials Science and Engineering A* **250**: 127–132 (1998).
- [Mur99] M. Murayama und K. Hono. *Acta Materialia* **47**: 1537–1548 (1999).
- [Nie81] R.M. Nieminen. Defect and surface studies with positrons. Fermi School, 1981.
- [Ost07] F. Ostermann. *Anwendungstechnologie Aluminium*. Springer-Verlag 2007.
- [Phi01] R. Phillips. *Crystals, Defects and Microstructures*. Cambridge University Press 2001.
- [Pre02] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, und B.P. Flannery. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press 2002.
- [PSI] Paul-Scherrer-Institut. www.psi.ch.
- [Pus89] M.J. Puska, P. Lanki, und R.M. Nieminen. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1**: 6081–6093 (1989).
- [Pus94] M. Puska und R. Nieminen. *Reviews of Modern Physics* **66**: 841 (1994).
- [Roy06] J. Royset, T. Stene, J.A. Saeter, und O. Reiso. *Materials Science Forum Vols.* **519-521**: 239–244 (2006).
- [Sag94] L. Sagalowicz. A Study of the Structural Precipitation in the Al-Mg-Si-Cu System. In *Proceedings of the 4th International Conference on Aluminum Alloys* 1994.
- [Sag96] M. Saga, Y. Sasaki, und M. Kikuchi. *Material Science Forum Vols.* **217-222**: 821–826 (1996).

- [Sch85] G. Schatz und A. Weidinger. *Nukleare Festkörperphysik*. Teubner Studienbücher 1985.
- [See74] A. Seeger. *Applied Physics* **4**: 183–199 (1974).
- [See89] A. Seeger, F. Banhart, und W. Bauer. Positron Annihilation Rates in Metals and Semiconductors. In *Proceedings of the 8th International Conference on Positron Annihilation* 1989.
- [Sha49] C.E. Shannon. *Proceedings of the IRE* **37** (1949).
- [Shu93] A. Shukla, M. Peter, und L. Hoffmann. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **335**: 310–317 (1993).
- [Sme83] L.C. Smedskjaer und M.J. Fluss. *Solid State: Nuclear Methods: Methods in Experimental Physics: Nuclear Methods: 21*, Kapitel 2. Academic Press Inc., 1983.
- [Som96] B. Somieski, T.E.M. Staab, und R. Krause-Rehberg. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **381**: 128–140 (1996).
- [Sta96] T.E.M. Staab, B. Somieski, und R. Krause-Rehberg. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **381**: 141–151 (1996).
- [Sta97] T.E.M. Staab. *Positronenlebensdauerspektroskopieuntersuchungen zum Sinterprozeß in Metallpulverpreßlingen - Der Einfluß von Gefüge und Mikrostruktur auf den Materialtransport*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1997.
- [Sta06a] T.E.M. Staab. Persönliche Mitteilung, 2006.
- [Sta06b] T.E.M. Staab, R. Krause-Rehberg, U. Hornauer, und E. Zschech. *Journal of Material Sciences* **41**: 1059–1066 (2006).
- [Tha94] B. Thanaboonsombut und T.H. Sanders. A Review of the Physical Metallurgy of 6013. In *Proceedings of the 4th International Conference on Aluminum Alloys* 1994.
- [Wil11] A. Wilm. *Metallurgie* **8**: 225 (1911).
- [Yam00] K. Yamada, T. Sato, und A. Kamio. *Materials Science Forum Vols. 331-337*: 669–674 (2000).
- [Zam02] C. Zamponi. *Positronenspektroskopie an plastischen Zonen in Al-Legierungen und GaAs-Wafern*. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2002.

- [Zol71] H. Zoller und A. Ried. *Zeitschrift für Metallkunde* **62**: 354–358 (1971).