

Aufbau der Härte in Aluminiumlegierungen

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

von
ANDREAS ORTH

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

im Oktober 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.

Bonn, den 12.10.2007

Referent:	Prof. Dr. Karl Maier
Korreferent:	PD Dr. Klaus Lehnertz

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Defekte in Metallen	3
2.1.1	Punktdefekte	3
2.1.2	Versetzungen	4
2.1.3	Höherdimensionale Fehlstellen	5
2.2	Härteaufbau in Metallen	6
2.2.1	Versetzungswanderung	6
2.2.2	Hindernisse für die Versetzungswanderung	7
2.2.3	Ausscheidungshärtung	11
2.2.4	Aluminium-Magnesium-Silizium-Legierungen	13
3	Experiment	17
3.1	Positronenspektroskopie	17
3.1.1	Positronenquellen	17
3.1.2	Positronen im Festkörper	19
3.1.3	Dopplerverbreiterung	20
3.2	Aufbau	21
3.2.1	Ablauf	22
3.2.2	Proben	23
3.2.3	Probenhalter	23
3.2.4	Messaufbau	25
3.3	Auswertung	26
3.3.1	Stabilisierung	26
3.3.2	Datenanalyse	27
4	Messung und Interpretation	31
4.1	Dopplerspektren	31
4.2	Interpretation	38
4.2.1	Auswertung der Graphen	38
4.2.2	Modell zur Ausscheidungsbildung	39
5	Zusammenfassung	41

Kapitel 1

Einleitung

Historiker bezeichnen ganze Epochen der Menschheitsgeschichte nach demjenigen Werkstoff, welcher das jeweilige Zeitalter dominiert hat. Lässt sich heute schon absehen, wie nachfolgende Generationen unsere jetzige Ära betiteln werden? In einer Zeit wie der heutigen, in welcher Politiker und Medien gerne von einer „postindustriellen“ oder „Informations-Gesellschaft“ sprechen, scheint die Bedeutung der uns zur Verfügung stehenden Materialien und Baustoffe zweitrangig geworden zu sein. Von einem technischen Standpunkt aus ist dies unverständlich, stehen der Industrie doch heute gewaltigere Vorräte nahezu aller chemischen Elemente zur Verfügung als jemals zuvor, und alles um uns herum besteht aus Stoffen, die von Hand oder durch Maschinen verarbeitet wurden. Ein Einzelner mag sich dafür wenig interessieren, jedoch für eine Volkswirtschaft ist der Handel mit, das Wissen über und die Forschung an neuartigen Werkstoffen unentbehrlich.

Legierungen bezeichnen Gemenge verschiedener Elemente, von denen mindestens eines ein Metall ist. Diese Gemische besitzen physikalische Eigenschaften, welche zum Teil gravierend von denen ihrer einzelnen Bestandteile abweichen. So war zum Beispiel das Revolutionäre an der Entdeckung der Bronze, dass durch den Zusatz von Zinn zu Kupfer die Lösbarkeit von atmosphärischem Stickstoff im Metall am Schmelzpunkt nicht mehr unstetig ist und die Legierung damit gießbar wird. Gelang die Entdeckung der Bronze noch eher zufällig, so versucht man heute, Legierungen gezielt auf ganz bestimmte Anwendungen hin maßzuschneidern.

Die wohl bekannteste und für die deutsche Industriegeschichte bedeutendste Legierung ist ohne jede Frage der Stahl. Aufbauend auf der 1951 gegründeten *Europäischen Gemeinschaft für Kohle und Stahl* („*Montanunion*“) entwickelte sich aus dieser industriellen Kooperation letztlich sogar die heutige Europäische Union.

Von allen metallischen Werkstoffen besitzt Stahl die höchste Festigkeit. Sein gravierender Nachteil wird allerdings nie behoben werden können: auf Grund des hohen Atomgewichts seines Hauptelements Eisen ist Stahl verglichen mit anderen Werkstoffen ähnlicher Härte sehr schwer.

Aluminium hingegen ist nicht nur eines der häufigsten Elemente, es ist auch besonders leicht: Aluminium besitzt fast nur ein Drittel der Masse von Eisen. In seiner

reinen Form ist Aluminium noch mit der bloßen Hand verformbar. Durch Zulegierung können jedoch Härtegrade erreicht werden, die beinahe an jene des Stahls heranreichen. Es werden dabei feine *Ausscheidungen* im Aluminiumkristall erzeugt, welche den Kristall verfestigen.

In der vorliegenden Arbeit soll die Klasse der Aluminium-Legierungen mit Magnesium- und Silizium-Zusätzen (AA6016) untersucht werden, welche sich vor allem dadurch auszeichnen, dass sie, wie Stahl auch, schweißbar sind. Die mikro- und nanoskopischen Grundlagen der Stahlbildung sind heutzutage sehr gut bekannt, wohingegen die in dieser Arbeit untersuchten Legierungen weniger gut erforscht sind. Selbst neueste Untersuchungen lassen einige Fragen im Hinblick auf die Ausscheidungsbildung offen, zum Teil widersprechen sie sich sogar. Die Schwierigkeit liegt darin, dass erste Stadien der Ausscheidungsbildung so fein strukturiert sind, dass sie mit den üblichen Methoden der Festkörperphysik nicht aufgelöst werden können.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert (Projekt Sta 527/3-1) und im Rahmen einer Kooperation mit der Technischen Universität Berlin und dem Hahn-Meitner Institut in Berlin erstellt. Ziel der Zusammenarbeit ist es, mit verschiedenen experimentellen Methoden Klarheit über die beim Ausscheidungsablauf beteiligten Prozesse zu gewinnen. Im folgenden sollen erste Ergebnisse einer andauernden Messreihe erläutert werden, welche mit Hilfe der Positronenannihilation, genauer der hierbei gemessenen Dopplerverbreiterung, gewonnen wurden. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, dass es Positronen als Proben verwendet, welche in einem Festkörper von den in diesem enthaltenen Leerstellen angezogen werden. Jenen Leerstellen wiederum kommt bei der Bildung von Ausscheidungen eine zentrale Rolle zu.

Kapitel 2

Grundlagen

In diesem Kapitel sollen zunächst die theoretischen Grundlagen für das Verständnis der durchgeführten Messungen erläutert und anschließend der derzeitige Kenntnisstand der untersuchten Legierungen zusammengefasst werden.

2.1 Defekte in Metallen

Festkörper werden häufig zur Veranschaulichung als regelmäßige Anordnungen von Atomen auf Kristallgittern idealisiert. Man kategorisiert Elemente und Moleküle nach der Gittergeometrie, in der sich die Atome anordnen. Jedoch rühren wesentliche physikalische Eigenschaften realer Festkörper von Fehlern in diesem perfekten Gitter her. Eben diese Defekte sind unter anderem für die Entstehung der Härte in Legierungen verantwortlich, und daher gilt ihnen in der vorliegenden Arbeit ein Großteil der Aufmerksamkeit. Man unterscheidet verschiedene Arten dieser Fehler nach ihrer Dimension.

2.1.1 Nulldimensionale Fehlstellen – Punktdefekte

Die einfachsten denkbaren Fehler in Kristallen werden von einzelnen Atomen hervorgerufen. Es können Plätze im Gitter nicht besetzt sein, sogenannte atomare Leerstellen (SCHOTTKY-Defekte), oder zusätzliche Atome auf Zwischengitterplätzen liegen (FRENKEL-Defekte). Geringe Konzentrationen an Fremdatomen, sowohl auf Grund natürlicher Verunreinigung vorhandene, als auch gezielt eingebrachte Legierungsatome, stören ebenfalls das ideale Gitter, selbst wenn sie auf Gitterplätzen sitzen (substitutionelle Defekte). Sie gelten daher auch als Fehlstellen (siehe Abb. 2.1).

Das besondere Interesse dieser Arbeit gilt den *Leerstellen*, da sie bei dem angewandten Messverfahren eine entscheidende Rolle spielen. Es ist wichtig zu bemerken, dass bei Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunkts die Anordnung in einem perfekten Kristall nicht mehr dem energetisch günstigsten Zustand entspricht. Durch

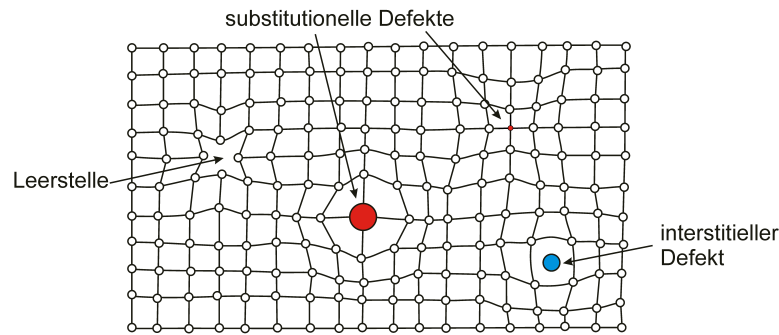


Abbildung 2.1: Punktdefekte (nach [Eic06]). Primitives kubisches Gitter mit verschiedenen Punktdefekten. Alle Fehler haben gemeinsam, dass sie Verzerrungen im Gitter hervorrufen.

Unordnung in der Kristallstruktur wird nämlich die Entropie erhöht. Im thermodynamischen Gleichgewicht errechnet sich die Leerstellenkonzentration C_{1V} zu:

$$C_{1V}(T) = \exp \left[\frac{S_{1V}^F}{k_b} \right] - \exp \left[\frac{H_{1V}^F}{k_b T} \right] \quad (2.1)$$

Hierbei ist S_{1V}^F der Entropiezuwachs pro erzeugter einzelner Leerstelle, H_{1V}^F die Leerstellenbildungsenthalpie (also jene Energie, die benötigt wird, um ein Atom aus dem Kristallinneren an die Oberfläche zu befördern), k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Man sieht, dass bei steigender Temperatur auch die Leerstellenkonzentration zunimmt [LB91] [Haa94] [Got07].

2.1.2 Eindimensionale Fehlstellen – Versetzungen

Als Versetzungen bezeichnet man linienförmige Störungen der ansonsten perfekten Kristallstruktur. Allgemeine Versetzungen können als Überlagerungen von zwei Grenzfällen betrachtet werden. *Stufenversetzungen* kann man sich als teilweise in den Kristall eingeschobene zusätzliche Netzebenen vorstellen. Als *Schraubenversetzung* bezeichnet man die spiralförmige Verzerrung von Gitterebenen entlang der Versetzungslinie. Zur präzisen Beschreibung betrachtet man einen geschlossenen Umlauf im Kristallgitter. Umschließt dieser eine Versetzungslinie, so unterscheidet er sich in seiner Länge von einem Umlauf in einem perfekten Kristall. Aus der Differenz der beiden Umläufe erhält man den sogenannten BURGERS-Vektor. Handelt es sich bei der Versetzung um eine Stufenversetzung, so steht der BURGERS-Vektor senkrecht zur Versetzungslinie. Bei einer Schraubenversetzung liegen die beiden parallel zu einander (siehe Abb. 2.2).

Versetzungen enden nicht einfach im Festkörper, sie bilden entweder einen Ring, oder verlaufen bis an die Oberfläche (ggf. eine Zwischenfläche in einem inhomogenen Kristall). Unter dem Einfluss einer äußeren Kraft können sich Versetzungen durch den Kristall bewegen. Dies wird im Folgenden noch von entscheidender Bedeutung sein [Vol89] [Wid99] [Iba02].

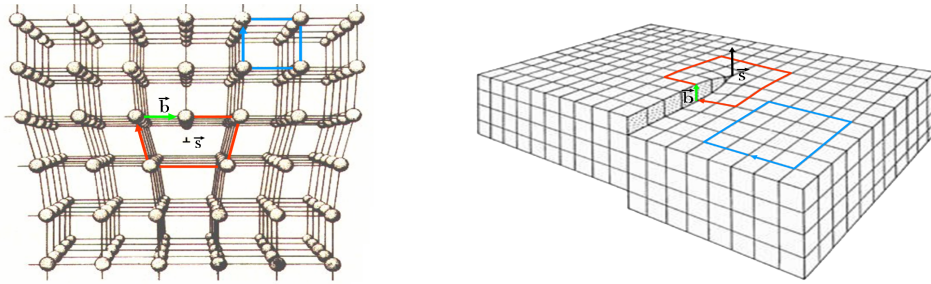


Abbildung 2.2: Stufenversetzung (links) und Schraubenversetzung (rechts). Aus der Differenz zwischen einem geschlossenen Umlauf um eine Versetzung herum (rot) und einem Umlauf im fehlerfreien Kristall (blau), erhält man den BURGERS-Vektor (grün). Dieser steht je nach Versetzungstyp senkrecht oder parallel zur Versetzungslinie (schwarz) [Föl07].

2.1.3 Höherdimensionale Fehlstellen

Körner und Korngrenzen

In einem Festkörper können verschiedene Bereiche zwar die gleiche Kristallstruktur und chemische Zusammensetzung besitzen, aber unterschiedlich im Raum ausgerichtet sein. Die einzelnen Bereiche nennt man *Körner*, die Grenzfläche dazwischen *Korngrenze*. Sie stellt für die Bewegung von Versetzungen durch den Festkörper ein großes Hindernis dar.

Phasen und Phasengrenzen, Ausscheidungen

Enthält ein Festkörper Atome unterschiedlicher Elemente, so sind diese nie völlig homogen durchmischt. Es können sich getrennte Bereiche bilden, welche sich in ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden. Die verschiedenen Bereiche nennt man *Phasen*, die Grenzfläche entsprechend *Phasengrenze*. Besteht ein Körper überwiegend aus einer der Phasen, so nennt man die übrigen auch *Ausscheidungen*. Diese werden häufig erst im Verlauf der Herstellung einer Legierung gebildet. Das Kristallgitter der Ausscheidung kann sich mehr oder weniger stark von dem des restlichen Festkörpers unterscheiden. Sind die Gitterklassen und -abstände in beiden Phasen dieselben, so dass sich die Gitterlinien ohne Unterbrechung durch die Ausscheidung ziehen, spricht man von *kohärenten* Ausscheidungen. Stimmt der interatomare Abstand der Ausscheidung nur in einer Raumrichtung mit dem des restlichen Gitters überein, so bilden sich *semikohärente* Phasen. *Inkohärente* Ausscheidungen erhält man, wenn die beiden Gittergeometrien völlig unvereinbar sind (siehe Abb. 2.3) [Dlu87].

Ausscheidungen können sich darüber hinaus auch in ihrer Größe und Verteilungsdichte erheblich von einander unterscheiden.

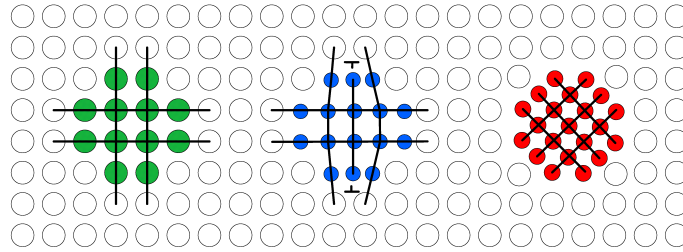


Abbildung 2.3: Kohärente, semikohärente und inkohärente Ausscheidungen (von links nach rechts) [Klo07]. Je nach Ausscheidungstyp können alle / einige / keine der Gitterlinien in der Ausscheidung ungehindert fortgesetzt werden.

Leerstellencluster

Abschließend seien hier noch *Leerstellencluster* genannt. Überschüssige Leerstellen neigen dazu, sich zu Clustern zusammenschließen, da sie dadurch relativ betrachtet weniger Verzerrungen im Gitter hervorrufen. Somit können sich im Festkörper kleine Hohlräume bilden [Haa94] [Kit02] [Iba02].

Leerstellen, Versetzungen und Ausscheidungen spielen für das Verständnis der Verformbarkeit eines Festkörpers eine entscheidende Rolle. Im nun folgenden Kapitel soll eben dieses Verständnis schrittweise aufgebaut und die auftretenden Prozesse näher erläutert werden.

2.2 Härteaufbau in Metallen

In diesem Abschnitt soll dargestellt werden, welche Rolle Versetzungen bei der Deformation eines Festkörpers zukommt, und wie Defekte und vor allem Ausscheidungen diesen Prozess beeinflussen können.

2.2.1 Versetzungswanderung

Ein Festkörper kann unter dem Einfluss einer äußeren Kraft verformt werden. Ist diese Kraft ausreichend groß (oberhalb der sogenannten *Streckgrenze*), so tritt eine irreversible Verformung auf, die erhalten bleibt, nachdem die verformende Kraft nachgelassen hat. Dies nennt man *plastische Verformung* [Son02].

Mikroskopisch betrachtet bedeutet dies, dass sich Gitterebenen gegeneinander verschieben. Zur modellhaften Berechnung nimmt man hierbei zunächst an, dass eine Atomlage um jeweils einen Gitterabstand gegenüber der benachbarten abgesichert wird. Es müssen hierzu alle atomaren Bindungen zwischen zwei Gitterebenen simultan aufgebrochen werden. Die hierzu notwendige äußere Kraft kann aus den Bindungskräften der einzelnen Atome berechnet werden. Vergleicht man jedoch experimentell gewonnene Messwerte der Streckgrenze mit diesem theoretischen Wert,

so sind jene gemessenen Werte um Größenordnungen kleiner als der errechnete. So müsste beispielsweise ein Kupferdraht mit einem Durchmesser von nur 1 mm theoretisch eine Last von 400 kg tragen können, in der Praxis beginnt jener jedoch bereits bei einem Zwanzigstel dieser Last sich zu verformen [Hai07]. Es muss also noch ein anderer Prozess beteiligt sein.

Nach heutigem Wissensstand findet unter Einwirkung einer äußeren Kraft im inneren des Kristalls eine Wanderung der Versetzungen statt. Dabei wird in einer Ebene jeweils eine einzelne atomare Bindung gelöst, dafür jedoch unmittelbar eine neue zwischen benachbarten Atomen geknüpft (siehe Abb. 2.4).

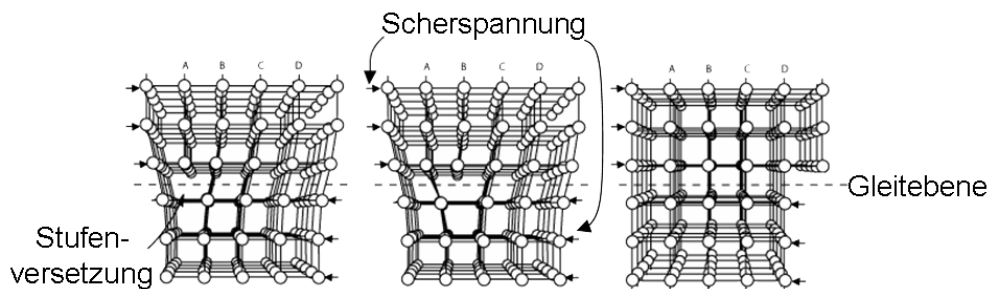


Abbildung 2.4: Versetzungswanderung (nach [Föl07]). Unter äußerer Spannung beginnt eine Versetzung zu wandern. Hierzu muss jeweils nur eine atomare Bindung gelöst und mit dem Nachbaratom unmittelbar wieder neu geknüpft werden. Als Resultat erhält man einen Kristall, der um eine Gitterkonstante entlang der sogenannten Gleitebene abgeschert wurde.

Energetisch ist dies deutlich günstiger als der oben beschriebene Vorgang, so dass Versetzungen den idealen Kristall bereits durchwandern können, sobald eine wesentlich geringere kritische Spannung erreicht wird, die sogenannte *Peierl*-Spannung [Ber05].

Deformation eines Festkörpers ist daher mikroskopisch gleichbedeutend mit Wanderung von Versetzungen. Das Kristallgitter eines realen Festkörpers enthält jedoch neben Versetzungen noch weitere Defekte, insbesondere Fremdatome und Ausscheidungen. Diese treten mit den Versetzungen in Wechselwirkung und können dadurch ihre Wanderung stark beeinträchtigen.

2.2.2 Hindernisse für die Versetzungswanderung

Fremdatome und Versetzungen

Eine Versetzung in einem Kristall erzeugt ein Verzerrungsfeld. Beispielsweise generiert eine Stufenversetzung auf der einen Seite ihrer Gleitebene ein Kompressionsfeld, auf der anderen ein Dilatationsfeld (siehe Abb. 2.2). Auch ein Fremdatom verzerrt auf Grund seiner von den benachbarten Atomen abweichenden Größe das Kristallgitter. Nähert man diese beiden Verzerrungsfelder einander an, so treten sie in *par-*

elastische Wechselwirkung. Dadurch kann ein Fremdatom eine Versetzung bei ihrer Wanderung blockieren. Es kommt zu einer örtlichen Fixierung der Versetzungslinie, welche nur unter Aufbringung einer kritischen Mindestspannung gebrochen werden kann.

Ähnliche Überlegungen liefern auch für Schraubenversetzungen ein analoges Resultat. Es ist noch eine weitere Form der Wechselwirkung denkbar, indem das Fremdatom durch sein unterschiedliches Schubmodul die elastischen Eigenschaften der Kristallmatrix stört. Dies nennt man *di-elastische Wechselwirkung*, sie ist in der Regel stärker und dafür kurzreichweitiger, wirkt qualitativ aber ebenfalls blockierend auf die Wanderung der Versetzung.

Man betrachte nun die Wechselwirkung mehrerer Fremdatome mit einer geraden Versetzungslinie. Unter Einwirkung einer äußeren, verformenden Kraft beginnt eine Versetzung den Festkörper zu durchwandern, bis sie auf Fremdatome stößt, welche sie lokal fixieren. Zunächst wird sich die Versetzung zwischen zwei Ankerpunkten hindurch ausbauchen, wodurch sie sich krümmt und verlängert. Hierzu ist Energie notwendig, die sich aus der Linienspannung der Versetzung ergibt. Es kommt zu einer Gleichgewichtslage, wobei der Grad der Ausbauchung durch die Stärke der äußeren Kraft bestimmt wird. Im Gleichgewichtsfall kompensieren die Fremdatome gerade die Zugkräfte der Versetzungsbögen (siehe Abb. 2.5).

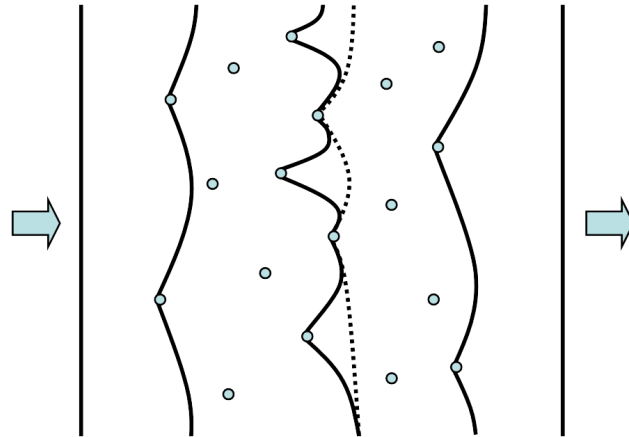


Abbildung 2.5: Versetzungswanderung durch ein Feld von Hindernissen. Eine Versetzung wandert auf Grund einer in Pfeilrichtung angreifenden äußeren Kraft durch einen Kristall (nicht eingezeichnet) und durchstreift dabei von links nach rechts ein Feld von punktförmigen Hindernissen (blaue Kreise, zum Beispiel Fremdatome). Sie wird an den einzelnen Defekten zunächst blockiert, baucht sich jedoch auf Grund der nach wie vor angreifenden Kraft jeweils zwischen zwei Hindernissen hindurch aus. Erst wenn die Linienspannung der beiden Beugungsarme die maximale Fixierungskraft eines Hindernisses übersteigt, reißt sich die Versetzung von diesem los. Daher hängt der Grad der maximalen Ausbauchung von der Art der Hindernisse ab. Fremdatome, die vergleichsweise kleinere Gitterverzerrungen hervorrufen, führen beispielsweise eher zu einem Versetzungsverlauf, wie er durch die gestrichelte Linie dargestellt wird.

Wird die äußere Spannung weiter erhöht, sind zwei mögliche Ausgänge denkbar: entweder es wird die maximale Fixierungskraft der Fremdatome überschritten, worauf die Versetzung diese passiert, und dahinter ungestört weiter wandert, oder die Bäuche der Versetzung wachsen so lange an, bis sich zwei aneinander angrenzende Bäuche berühren. In diesem Fall ist das Hindernis ebenfalls überwunden, es bleibt ein geschlossener Versetzungsring um das Fremdatom zurück. Diesen Vorgang nennt man OROWAN-Prozess (siehe auch Abb. 2.6)

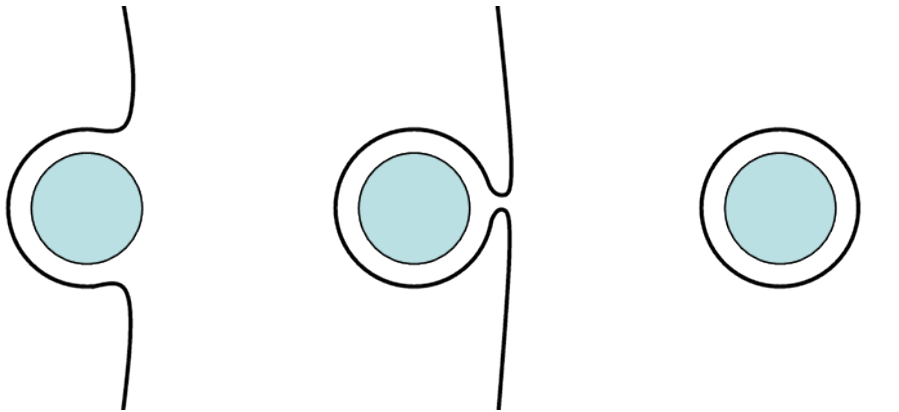


Abbildung 2.6: Der OROWAN-Prozess (nach [Klo07]). Eine von links kommende Versetzung trifft auf ein Hindernis und baucht sich um dieses herum aus. Sie wandert weiter um das Hindernis herum, bis sich die beiden Bögen hinter dem Hindernis berühren. Nun kann sich die Versetzungslinie ablösen, wobei ein geschlossener Versetzungsring um das Hindernis herum zurückbleibt.

Ausscheidungen und Versetzungen

So wie einzelne Fremdatome können auch Ausscheidungen im Festkörper die Beweglichkeit von Versetzungen behindern. Dies ist über die oben genannte par- und di-elastische Wechselwirkung ebenso möglich wie über zusätzliche Formen der Wechselwirkung. Die folgende Darstellung wird sich auf die zwei häufigsten beschränken:

- Handelt es sich um eine kohärente Ausscheidung, so kann die Versetzung durch sie hindurchgleiten und diese *schneiden*. Dabei vergrößert sich die Oberfläche der Ausscheidung, weil hierbei beide Teile der Ausscheidung gegeneinander abgeschert werden. Es ist also eine *Grenzflächenenergie* aufzubringen (siehe Abb. 2.7).
- Ist die Ausscheidung darüber hinaus geordnet, hinterlässt die Versetzung an der Schnittstelle eine *Antiphasengrenzfläche* (siehe Abb. 2.8). Eine zweite Versetzung kann die Ordnung wiederherstellen, indem sie die Ausscheidung entlang derselben Gleitebene erneut schneidet. Daher bilden sich in geordneten Legierungen (oder Legierungen mit geordneten Ausscheidungen) vermehrt sogenannte *Superversetzungen*, also Vereinigungen zweier Versetzungen, welche sich gemeinsam ausbreiten und eine Antiphasengrenzfläche einschließen [Haa94].

Ähnlich wie die Fremdatome können Ausscheidungen von Versetzungen entweder passiert und dabei geschnitten, oder mit Hilfe einer OROWAN-Schleife umgangen werden (bei inkohärenten Ausscheidungen kommt natürlich nur der zweite Prozess in Frage).

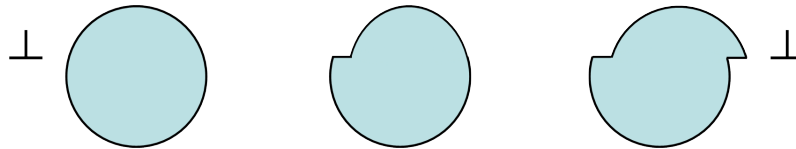


Abbildung 2.7: Schneiden von Ausscheidungen. Eine Versetzung bewegt sich von links auf eine Ausscheidung zu. Sie schneidet diese (Mitte) und tritt rechts wieder aus der Ausscheidung aus. Zurück bleibt eine zusätzliche Grenzfläche an den Ein- und Austrittsstellen der Versetzung.

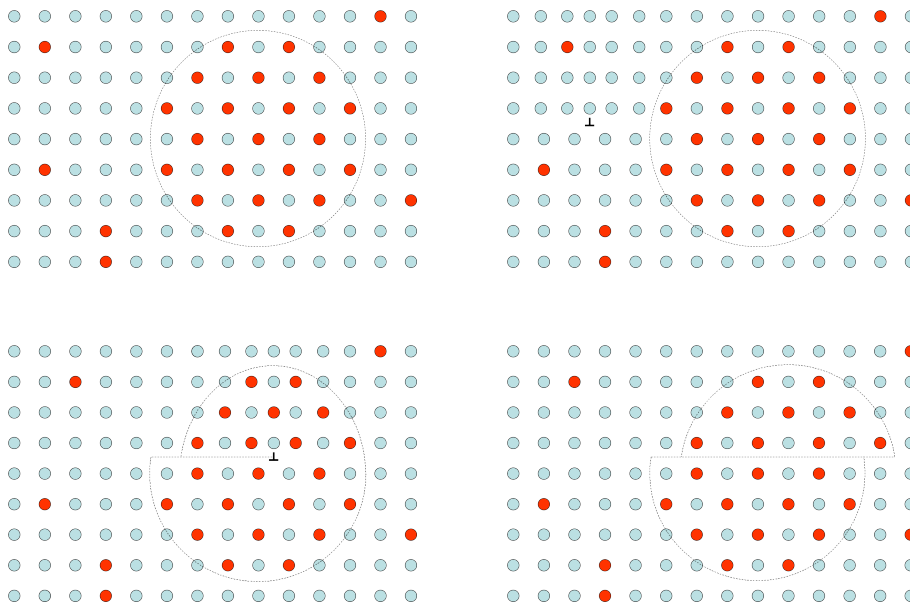


Abbildung 2.8: Antiphasengrenzflächen. Manche Legierungen (beispielsweise Nickel-Aluminium mit Ni_3Al -Ausscheidungen in der Ni-Matrix) bilden Ausscheidungen, welche eine innere Ordnung besitzen (oben links). Eine Versetzung bewegt sich von links auf die Ausscheidung zu (oben rechts). Sie schneidet diese (unten links) und wandert weiter durch den Kristall. Durch das Schneiden wurde die Ordnung gestört (unten rechts) und eine Antiphasengrenzfläche ist entstanden. Eine weitere Versetzung, welche die Ausscheidung entlang der gleichen Ebene schneidet, kann die Ordnung wieder herstellen.

Theoretische Modellrechnungen zeigen in guter Übereinstimmung mit experimentellen Befunden, dass die kritische Spannung für das Schneiden von Ausscheidungen

mit deren Größe zunimmt, wo hingegen der OROWAN-Prozess energetisch günstiger wird, je größer der Radius der Ausscheidung ist. Dies hat zur Folge, dass kleine Ausscheidungen bevorzugt geschnitten werden, jedoch bei zunehmender Größe der Ausscheidung ein OROWAN-Prozess energetisch immer günstiger wird. Es gibt daher einen optimalen Teilchenradius, bei dem die Versetzungsbewegung maximal behindert wird, und beide Prozesse gleich wahrscheinlich sind.

Will man einen Werkstoff gezielt härten, so möchte man möglichst viele fein verteilte Ausscheidungen von genau dieser optimalen Größe in ihn einbringen. Da die Gesamtzahl der Fremdatome in einer bestimmten Legierung konstant bleibt, nimmt die Ausscheidungsdichte mit zunehmender Größe der einzelnen Ausscheidungen ab.

Daher lässt sich grundsätzlich pauschal sagen, dass für eine maximale Härte des Materials eine möglichst homogene Verteilung von vielen kleineren Ausscheidungen wünschenswert ist. Wodurch Ausscheidungen entstehen, und wovon ihre Dimensionen abhängen, soll im Folgenden erläutert werden.

2.2.3 Ausscheidungshärtung

Grundlage für die Bildung von Ausscheidungen ist der maximal lösbare Gewichts- oder Volumenanteil eines Legierungszusatzes in dem Kristallgitter des Grundelements. Jener ist abhängig von der Temperatur. In der Literatur wird dieser Zusammenhang in Form von sogenannten *Phasendiagrammen* wiedergegeben (siehe Abb. 2.9).

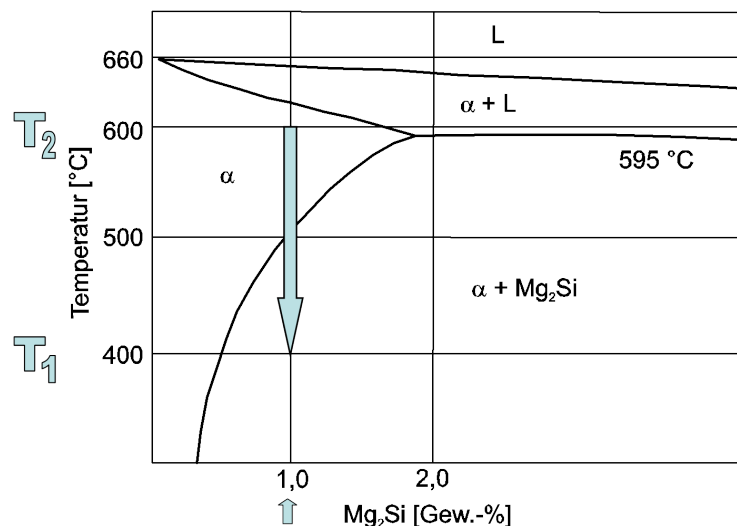


Abbildung 2.9: Phasendiagramm (nach [Klo07]). Auf der Ordinate wird die Temperatur abgetragen, auf der Abszisse der Anteil des Legierungszusatzes in Gewichts- (manchmal auch Atom-) Prozent. Dargestellt wird, welche Kristallstruktur dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand entspricht. Entscheidend ist, dass sich jener bei verschiedenen Temperaturen (auch unterhalb der Schmelztemperatur) ändern kann, selbst bei konstantem Mischungsverhältnis.

Ausscheidungshärtung tritt auf, wenn die Lösbarkeit eines Legierungszusatzes begrenzt ist und mit abnehmender Temperatur ebenfalls sinkt. Die in Abbildung 2.9 dargestellte Legierung mit dem angedeuteten Mischungsverhältnis enthält einen Zusatz in eben solcher Konzentration, dass diese Atome zwar bei einer erhöhten Temperatur (T_2) lösbar sind, bei tieferen Temperaturen (T_1) jedoch nicht. Kühlt man, wie in der Abbildung angedeutet, eine solche Legierung in den Bereich unterhalb der Lösbarkeitskurve ab, erhält man eine sogenannte „super saturated solid solution“ (SSSS), einen übersättigten Mischkristall. In diesem Mischkristall sind nun Atome gelöst, welche sich nicht mehr im energetisch günstigsten Zustand befinden und den Gleichgewichtszustand anstreben. Da dieser häufig nur in Form völlig inkohärenter Ausscheidungen möglich ist, wird er jedoch nicht direkt gebildet. Es kommt zu einer Kaskade von Ausscheidungen, wobei jede folgende energetisch näher am Grundzustand ist als die vorherige, dafür jedoch zunehmend inkohärent.

Zur Bildung von Ausscheidungen müssen sich die Fremdatome umsortieren. Diese können am günstigsten durch das Kristallgitter wandern, indem sie einzelne Leerstellen an sich binden, was auf Grund der von beiden erzeugten Gitterverzerrungen möglich ist. Nun können Fremdatom und Leerstelle zufällig ihre Gitterplätze tauschen, solange die thermische Energie die hierzu notwendige *Wanderungsenthalpie* übersteigt. Alternativ hierzu könnten sich die Fremdatome auch ohne Einbeziehung von Leerstellen durch den Kristall bewegen, indem sie durch das Zwischengitter wandern. Die hierzu aufzubringende Energie ist jedoch wesentlich größer als die zum Tauschen der Plätze benötigte. Daher spielt die Anzahl der im Kristall enthaltenen Leerstellen eine entscheidende Rolle für die Geschwindigkeit, mit der sich Ausscheidungen bilden.

Wie aus Gleichung 2.1 ersichtlich wird, steigt mit der Temperatur auch die Leerstellendichte im Kristall. Im Falle der oben betrachteten Legierung binden die Fremdatome bereits bei der Temperatur T_2 eine Leerstelle an sich, so dass nach der Abkühlung auf T_1 diese Leerstellen „eingeschreckt“ worden sind, die Leerstellendichte somit deutlich über derjenigen liegen kann, die sich aus der thermodynamischen Berechnung nach Gleichung 2.1 ergeben würde. Hierzu ist wichtig, dass der Festkörper möglichst rasch abgekühlt wird, um die Diffusion der Leerstellen an die Kristalloberfläche zu minimieren.

Die Bildung von Ausscheidungen geschieht daher nicht zielgerichtet, statt dessen wandern die Fremdatome zufällig durch den Kristall und verbleiben in einer bestimmten Anordnung nur, wenn diese energetisch deutlich günstiger ist als die vorherige. Welche Konfiguration letztendlich eingenommen wird, ergibt sich aus komplexen thermodynamischen Zusammenhängen. Dabei muss die thermisch vorhandene Energie der Atome ausreichen, um eine Umsortierung in die jeweils nächste Ausscheidung in der Kaskade zu ermöglichen. Es ist daher durchaus möglich, dass bei einer gewissen Temperatur (zum Beispiel Raumtemperatur) der eigentliche Grundzustand in für den Menschen relevanten Zeitabständen nie erreicht wird. Vielmehr kann, indem der Werkstoff für eine zur Ausscheidungsbildung ausreichende Zeit bei einer Temperatur T_1 zwischenlagert wird, durch Variation eben dieser Temperatur beeinflusst werden, welche Stufe der Ausscheidungskaskade tatsächlich erreicht wird.

Daher haben sich in der metallurlogischen Praxis aufwendige Temperverfahren etabliert, welche speziell auf die Zusammensetzung und die gewünschten Eigenschaften einer Legierung angepasst worden sind [Bak92].

Die genaue Kenntnis der Ausscheidungssequenz und der zugehörigen kritischen Temperaturen einer Legierung ist daher entscheidend, um diese für die industrielle Anwendung auf gewisse Anforderungen maßgeschneidert modifizieren zu können. Der derzeitige Kenntnisstand der 6000er-Aluminium-Legierungen, welche im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen, soll im folgenden Abschnitt kurz dargestellt werden.

2.2.4 Aluminium-Magnesium-Silizium-Legierungen

Als 6000er-Legierungen bezeichnet man Aluminium-Legierungen, deren Hauptlegierungselemente Magnesium und Silizium sind. Weitere zugesetzte Elemente sind Mangan, Kupfer und Eisen, welche vorerst jedoch nicht weiter berücksichtigt werden sollen. Grundsätzlich handelt es sich bei diesen Legierungen um ternäre Systeme, also solche mit drei Bestandteilen. Man kann sie jedoch quasi-binär betrachten, indem man das Verhältnis von Magnesium zu Silizium auf das stöchiometrische festlegt (Mg_2Si) und dieses Molekül dann wie einen einzigen Legierungszusatz behandelt. Das hieraus resultierende Phasendiagramm wurde bereits in Abbildung 2.9 dargestellt. Die zugehörige Gleichgewichtsphase wird β genannt und entspricht einer reinen Mg_2Si -Phase.

Die Ausscheidungssequenz

Die Ausscheidungssequenz dieser Legierung ist recht komplex und bis heute nicht vollständig geklärt [Dut91] [Edw98]. Die Folge derjenigen Phasen, von denen zur Zeit übereinstimmend ausgegangen wird, ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

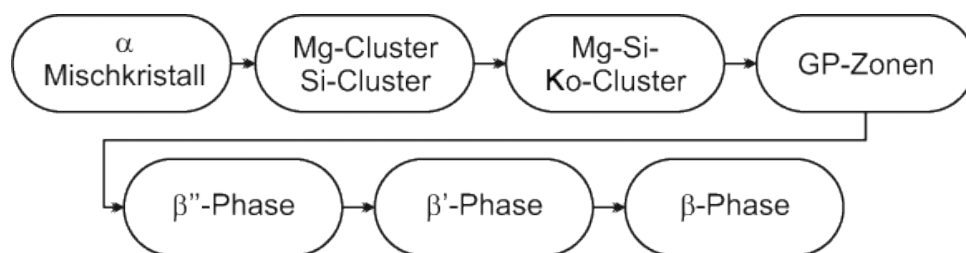


Abbildung 2.10: Ausscheidungssequenz des AlMgSi-Systems (nach [Klo07]). In dem übersättigten Mischkristall bilden sich zunächst Cluster der einzelnen Legierungselemente, welche später auch gemischt auftreten. Danach bilden sich sogenannte GP-Zonen, und anschließend die für die Endfestigkeit entscheidenden β'' -Phasen. Die daran anschließende β' -Phase und die Gleichgewichtsphase β führen wieder zu abnehmender Härte des Festkörpers und sind daher in der Praxis unerwünscht [Buh04]. Ob sich GP-Zonen überhaupt von Ko-Clustern unterscheiden ist noch ungewiss.

Nur die letzten zwei Stufen dieser Phasenfolge sind hinreichend untersucht. Die β -Gleichgewichtsphase ist völlig inkohärent und stimmt in ihrem Mischungsverhältnis von Magnesium und Silizium mit dem stöchiometrischen überein. Die ihr vorgelagerte Phase β' besteht aus stabförmigen Ausscheidungen mit hexagonaler Struktur [Jac72], deren genaues Mischungsverhältnis aus Magnesium und Silizium noch unbekannt ist. Messwerte verschiedener Forschergruppen liegen um einen Wert von $\text{Mg}_{1,7}\text{Si}$ herum.

Die Zusammensetzung der für die technische Anwendung eigentlich interessanten, da für die Aushärtung des Werkstücks entscheidenden β'' -Phase (manchmal auch als GPII-Zone bezeichnet) ist noch völlig unbekannt. Sie besteht aus nadelförmigen Ausscheidungen (den Vorläufern der eben erwähnten Stäbchen der β' -Phase) mit monokliner Kristallstruktur, 10 bis 50 nm lang und 2 bis 3 nm im Durchmesser. Sie bildet sich erfahrungsgemäß während einer Warmauslagerung bei ca 180 °C aus. [Sag94] [Mar01].

Die GP-Zonen sind trotz ihrer kleinen Dimensionen (Plättchen mit einem Durchmesser von vermutlich 1 bis 2 nm [Mat00]) etwas besser bekannt. Sie können mit modernen Methoden, wie der hochaufgelösten Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (HR-TEM) und der Atomsonde (APFIM), untersucht werden. In ihnen ist Magnesium und Silizium in etwa zu gleichen Anteilen gelöst [Mar01].

Über die Cluster, das sind örtliche Anhäufungen von Atomen einer bestimmten Sorte, dieser Legierung ist sehr wenig bekannt. Sie sind noch kleiner als die GP-Zonen (unter einem Nanometer) und damit nur noch durch eindimensionale Atomsondenmikroskopie oder thermische Analysen nachweisbar [Mur98] [Mur99] [Edw98].

Die Warmaushärtung

Das Bild einer linearen Kaskade von Ausscheidungen muss noch um einige Faktoren erweitert werden. Zunächst kann das tatsächliche Verhältnis von Silizium zu Magnesium von dem stöchiometrischen abweichen. Bisher ist bekannt, dass eine geringfügige Anhebung des Siliziumgehaltes die Festigkeit der Legierung und die Prozessgeschwindigkeit der Ausscheidungsbildung etwas erhöht [Tha94]. Ein Überschuss an Magnesium verbessert dagegen das Korrosionsverhalten.

Vor allem aber hängt die endgültige Festigkeit der Legierung nicht nur von der Temperatur und Dauer der letzten Aushärtungsstufe ab, sondern von der gesamten Temperaturgeschichte des Kristalls. In der industriellen Praxis wird ein Werkstück oft bei Raumtemperatur zwischengelagert, und diese sogenannte *Kaltauslagerung* beeinflusst die in Folge einer anschließenden Wärmebehandlung erreichbare Härte des Metalls maßgeblich (siehe Abb. 2.11).

Dies muss bedeuten, dass sich während der Lagerung bei Raumtemperatur Ausscheidungen bilden, welche bei einer anschließenden Warmaushärtung nicht vollständig aufgelöst werden können. Entweder begünstigen diese Vorausscheidungen die Bildung der β'' -Phase (dann spricht man von einem *positiven Effekt* der Kaltauslagerung) oder sie verhindern diese, indem sie Legierungsatome in anderen Ausscheidungsformen binden (*negativer Effekt*). Legierungen mit einem hohen Silizium-

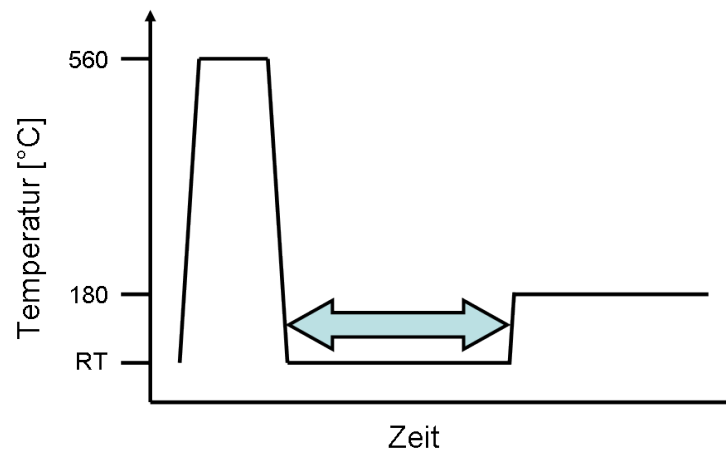


Abbildung 2.11: Industrielle Wärmebehandlung (nach [Klo07]). In der ersten Stufe, dem Lösungsglühen, wird die Legierung auf eine Temperatur knapp unterhalb der Schmelztemperatur erhitzt, sodass alle Legierungsatome in der Aluminiummatrix gelöst werden (vgl. T_2 aus Abb. 2.9). Durch die Abkühlung zur zweiten Stufe darf sich das Metall nicht verziehen, sie sollte dennoch möglichst schnell geschehen, da hierdurch zusätzliche Leerstellen eingeschreckt werden, welche den Ausscheidungsprozess beschleunigen. Prozessbedingt kann die Dauer der Zwischenlagerung in der Praxis (durch Transport oder Lagerung) variieren (blauer Pfeil). Die Dauer eben dieser Kaltauslagerung beeinflusst jedoch die im dritten Schritt, der Warmaushärtung, erreichbare mechanische Festigkeit.

überschuss (und damit einer höheren maximal erreichbaren Endfeste) zeigen einen negativen Effekt, indem sie ca. 20 % ihrer Festigkeit verlieren [Yam00] [Mat00], während Legierungen mit einem geringeren Zusatz an Silizium (und Magnesium) durch die Kaltauslagerung an Härte gewinnen, ohne allerdings im absoluten Vergleich die Härte siliziumreicher Legierungen zu erreichen [Cha07a] (siehe Abb. 2.12).

Die genaue Gestalt dieser Vorausscheidungen und ihre Relation zu den bereits vorgestellten Clustern und GP-Zonen wird zur Zeit noch diskutiert. Diesbezüglich widersprechen sich sowohl die Messergebnisse wie auch die Folgerungen der einzelnen Forschergruppen [Sag94] [Mur99]. Ein möglicher Einfluss der eingeschreckten Leerstellen wird von ihnen meist gänzlich vernachlässigt.

Von Yamada et al. [Yam00] wurde ein theoretisches Modell entwickelt, welches Leerstellen miteinbezieht, jedoch fehlt hierfür bisher der experimentelle Nachweis. Demnach bilden sich bei Raumtemperatur um eingeschreckte Leerstellen herum Cluster aus Siliziumatomen, welche sich bevorzugt kovalent aneinander binden. Diese Bindungen sind auch bei einer Temperatur von 180 °C noch recht stabil. Wird die Legierung hingegen nach Lösungsglühen und Abschrecken unmittelbar auf 180°C erwärmt, so sollen sich Cluster mit ionischen Bindungen zwischen Magnesium und Silizium formieren, welche als Keimzellen für spätere β'' -Phasen dienen könnten. Wie bereits erwähnt, konnte diese Modellvorstellung experimentell bisher weder widerlegt noch bestätigt werden.

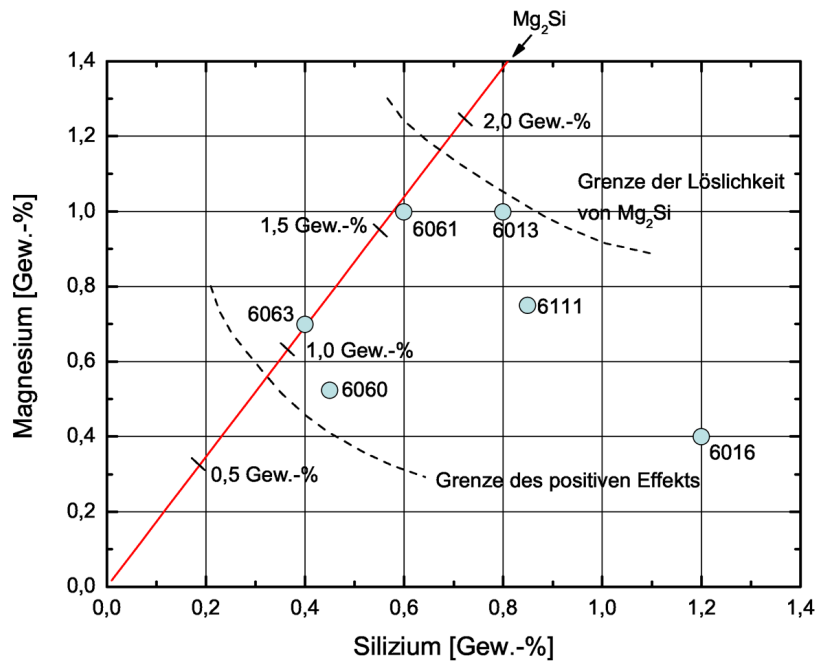


Abbildung 2.12: Übersicht der Magnesium-Silizium-Legierungen (nach [Zol71]). Abgebildet werden die verschiedenen technischen Legierungen, sortiert nach ihrem Magnesium- und Siliziumgehalt, allerdings in Gewichtsprozent. Die Lage der roten Mg_2Si Kurve ergibt sich aus der Tatsache, dass Silizium um ca. 15 % schwerer ist als Magnesium. Zu beachten ist auch, dass die dargestellten technischen Legierungen auch noch weitere zugesetzte Elemente enthalten, die hier nicht dargestellt sind.

Um die Aufweichung der Metalle durch Kaltlagerung zu verhindern, kann man weitere Stufen in die Wärmebehandlung einfügen: entweder eine moderate Glühung bei 60 bis 200 °C für ein paar Stunden vor der Aufbewahrung bei Raumtemperatur, oder ein kurzes Stoßglühen bis 250 °C nach der Lagerung. Beides bedeutet für die Industrie jedoch höhere Prozesskosten. Auf der Suche nach Alternativen ist ein tieferes Verständnis der beteiligten Ausscheidungsvorgänge unumgänglich. Dieses Ziel ist in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe des Messverfahrens der Positronenspektroskopie verfolgt worden.

Kapitel 3

Experiment

Die Untersuchungsmethode der Positronenspektroskopie wird in diesem Kapitel kurz dargestellt. Insbesondere soll das Verfahren der Dopplerverbreiterungs-Spektroskopie erklärt werden. Anschließend wird der experimentelle Aufbau in seinen Einzelheiten beschrieben und das Verfahren zur Auswertung der gewonnenen Messdaten detailliert erläutert.

3.1 Positronenspektroskopie

Das Positron ist das Antiteilchen zum Elektron. Treffen die beiden aufeinander, annihilieren diese und übertragen dabei ihre Impulse und Energien (einschließlich der in ihren Massen enthaltenen) auf Photonen, welche bei der Annihilation entstehen. Meist entstehen hierbei genau zwei Photonen; die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein, drei oder noch mehr Photonen entstehen, ist deutlich geringer. Eine Zeit lang stand das Positron selbst im Mittelpunkt der Forschung, heute wird es auch als Sonde in der Festkörperphysik verwandt. Durch Messung der Annihilationsstrahlung können wertvolle Informationen über den Auslöschungspartner, also das Elektron gewonnen werden. Die Methode der Positronenspektroskopie ist bereits seit vielen Jahren etabliert und in der Fachliteratur ausführlich erläutert worden [Dlu87] [Sme83] [Dup98]. Im Folgenden sollen die für das Verständnis der vorliegenden Arbeit erforderlichen experimentellen Methoden kurz dargestellt werden. Die eigentliche Gewinnung physikalisch relevanter Messdaten wird weiter unten beschrieben, zunächst wird eine Quelle für Positronen benötigt.

3.1.1 Positronenquellen

In der Laborpraxis am einfachsten zu handhaben sind kleine radioaktive Präparate, welche β^+ -Strahler enthalten. Diese zerfallen in ein Tochterisotop und emittieren dabei die gewünschten Positronen. Für die Anwendung in der hier betrachteten Dopplerverbreiterungs-Spektroskopie ist es wünschenswert, dass in der Zerfallskette

neben den Positronen möglichst wenig zusätzliche Strahlung entsteht. Das verwendete Isotop sollte darüber hinaus eine möglichst hohe Lebensdauer besitzen, um ein häufiges Wechseln der Quelle zu vermeiden.

Für diese Arbeit wurde eine Germanium-68 Quelle verwendet. Dieses Isotop zerfällt mit einer Halbwertszeit von 271 Tagen zu Gallium-68, dieses wiederum zu Zink-68, bevorzugt unter Emission eines Positrons (siehe Abb.3.1).

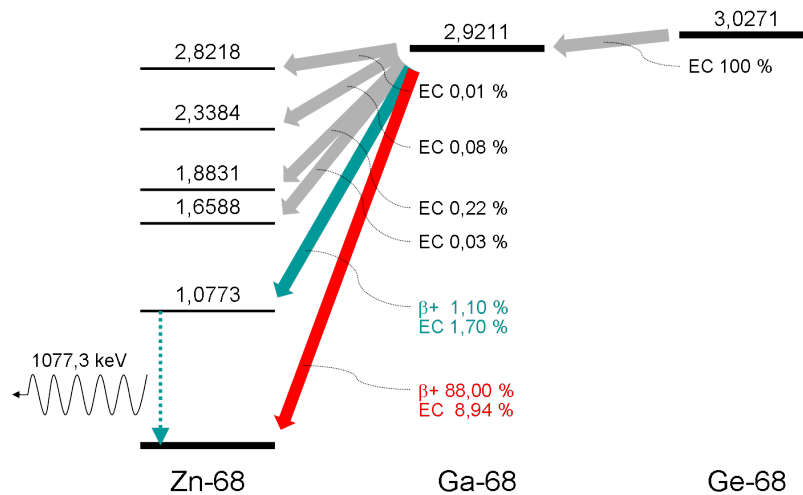
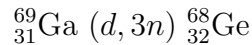


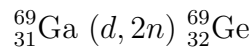
Abbildung 3.1: Zerfallskette der Germanium-Quelle. Dargestellt wird der Zerfall von Germanium über Gallium zu Zink in der üblichen Darstellung, also von rechts nach links. Die durchgezogenen waagrechten Linien symbolisieren mögliche Energieniveaus der Kerne, die unterste, dickste Linie steht jeweils für den Grundzustand. Die Ziffer über den Linien gibt die Energie des Zustandes in MeV an, bezogen auf den tiefsten dargestellten Zustand, den Grundzustand des Zinkisotops. Die Abstände zwischen den Linien entsprechen den Energiedifferenzen der Niveaus. Mögliche Zerfälle werden von den schrägen Pfeilen angezeigt, die jeweiligen Zerfallsarten und zugehörigen Wahrscheinlichkeiten sind angegeben. Der rote Pfeil gibt die im Experiment gewünschte Zerfallsart an, der blaue die zweithäufigste. Erhält man aus dem Galliumzerfall ein angeregtes Zinkatom, so sind weitere Übergänge in darunter liegende Niveaus möglich. Als senkrechter gestrichelter Pfeil eingezeichnet ist hier nur der prominenteste dieser Übergänge, welcher auch für die stärkste Gammalinie bei 1077,3 keV verantwortlich ist [Cha07b].

Der erste Zerfall ist unproblematisch, denn auf Grund der geringen Massendifferenz zwischen Ge-68 und Ga-68 ist nur ein strahlungsloser Übergang in den Grundzustand des Galliums möglich. Beim Zerfall des Germaniums kann auch ein Zinkkern in einem angeregten Zustand entstehen, welcher beim Relaxieren ungewünschte Photonen aussendet. Solche Zerfälle sind für Gallium-68 eher selten (siehe Prozentangaben in Abb. 3.1). Die stärkste Linie im Gammaskpektrum der Quelle besitzt nur eine Wahrscheinlichkeit von 3 % [Cha07b]. Die maximale Positronenenergie beträgt 1,9 MeV, wodurch je nach Probedichte eine Eindringtiefe von einigen hundert Mikrometern erreicht wird. Für Aluminium beträgt diese Tiefe ca. 550 μm , weswegen ein Großteil der bei Verwendung dieser Quelle gemessenen Signale aus dem Probeninneren stammt [Haa06].

Hergestellt wurde die Quelle aus einem Gallium-Phosphid Wafer (GaP), da reines Gallium bereits bei 30 °C schmilzt. Der Wafer mit einem Durchmesser von 100 mm wurde auf eine Dicke von ca. 100 μm herunter geschliffen, um Absorption der emittierten Positronen im Querkristall selber zu vermeiden. Dann wurde der Kristall mit Wärmeleitpaste auf einem Targethalter aus Aluminium angebracht und mechanisch befestigt. Im Bonner Zyklotron wurde das Target für 24 Stunden mit Deuteronen (${}^2\text{H}^+$) beschossen. Hierdurch kann gemäß der folgenden Reaktion Ge-68 entstehen:



Die Deuteronenergie lag bei ca. 25,5 MeV, wodurch der Wechselwirkungsquerschnitt für diese Reaktion nahezu maximal war [Kar69]. Bei dieser Bestrahlung wird noch ein weiteres Germaniumisotop gebildet:



Dieses Isotop ist jedoch mit einer Halbwertszeit von 39 Stunden, ebenso wie die Reaktionsprodukte der unvermeidlichen Phosphorbestrahlung, ${}^{31}\text{P}$ und ${}^{30}\text{P}$, recht kurzlebig, so dass nach einer ausreichenden Abklingzeit ein annähernd reiner Ge-68 β^+ -Strahler zurückbleibt. Abschließend wurde der Wafer in mehrere Stücke zerkleinert, um aus der erzeugten Menge radioaktiven Materials mehrere einzelne Quellen mit der gewünschten Aktivität zu erhalten.

Die besondere Eignung von Positronen als Sonden für die Ausscheidungsbildung ergibt sich aus ihrem Verhalten in Festkörpern, welches im folgenden Abschnitt erläutert wird.

3.1.2 Positronen im Festkörper

Eine Positronenquelle von der oben beschriebenen Art kann unmittelbar auf die zu untersuchende Probe aufgelegt werden. Ist ein Positron in das Kristallgitter des Probenfestkörpers eingetreten, so lässt sich dessen weiteres Verhalten in vier wesentliche Schritte einteilen.

Zunächst verliert es den Großteil seiner kinetischen Energie, zu Beginn in Form von Bremsstrahlung im Feld der Atome, durch inelastische Stöße mit Elektronen und schließlich mittels Plasmonenanregung und Phononenstreuung. Dieser Prozess wird *Thermalisierung* genannt, weil das Positron anschließend nur noch eine kinetische Energie in Höhe der thermischen Energie des Kristalls besitzt: $E_{kin} = 3/2k_B T$. Dieser Vorgang ist bereits nach wenigen Pikosekunden abgeschlossen, was nur einen Bruchteil der gesamten Lebensdauer des Positrons im Festkörper ausmacht [Nie80]. Daher ist dieser Ablauf für die weiteren Betrachtungen, insbesondere die Auswertung der Annihilationsspektren, vernachlässigbar.

Hieran anschließend beginnt die Phase der *Diffusion* des Positrons durch das Zwischengitter des Kristalls. Es beschreibt hierbei einen sogenannten dreidimensionalen

„random walk“, wobei es (bei Raumtemperatur) an mehreren tausend Atomen gestreut wird. Auf diese Weise wandert das Positron etwa 300 nm durch den Kristall, bevor es mit einem Elektron zerstrahlt.

Entlang dieses Weges wirken Versetzungen und Leerstellen anziehend auf das Positron und können es *einfangen*. Vor dem Hintergrund der periodischen Anordnung der (wie das Positron ebenfalls) positiv geladenen Atomrümpfe stellt jede Störung dieses Gitters für das Positron ein attraktives Potential dar. Je nach Tiefe dieser Potentialmulde kann das Positron hierin entweder endgültig eingefangen werden (*tiefe Fallen*, zum Beispiel Leerstellen) oder es kann wieder entkommen und ins Zwischengitter zurückkehren (*flache Fallen*, wie z.B. Versetzungen (bei Raumtemperatur)). Schließlich *zerstrahlt* das Positron mit einem der es umgebenden Elektronen. Dies geschieht entweder aus der Falle heraus, oder das Positron annihiliert mit einem Elektron aus dem Zwischengitter, falls es nicht eingefangen wird.

Eben dieses Zusammenspiel zwischen Gitterdefekten und dem Diffusionsweg des Positrons ermöglicht es, aus der Annihilationsstrahlung wertvolle Informationen zu gewinnen.

3.1.3 Dopplerverbreiterung

Betrachtet man die Annihilation von Positron und Elektron im Schwerpunktsystem, so werden hierbei zwei γ -Quanten mit einer Energie von genau der Ruhemasse der beiden Teilchen, also 511 keV, unter einem Winkel von 180° emittiert. Die Messung findet jedoch im Laborsystem statt, in welchem die Impulse von Positron und Elektron berücksichtigt werden müssen. Ersterer ist auf Grund der erfolgten Thermalisierung auf eine Energie von etwa 0,04 eV (bei Raumtemperatur) vernachlässigbar gegenüber dem Impuls des gebundenen Elektrons. Der Winkel zwischen Elektronenimpuls und Richtung der Photonenemission ist zufällig verteilt und liegt zwischen 0 und 90° . Der Impuls des Elektrons p wird aufgeteilt in einen longitudinalen Anteil parallel zur Flugrichtung der Photonen p_L und einen hierzu senkrechten, transversalen Teil p_T . Der zuletzt genannte bewirkt eine Abweichung der Flugbahnen der beiden Photonen aus der Antiparallelität hinaus, wohingegen der longitudinale Impuls eine Dopplerverschiebung der Gammateilchen bewirkt.

Aus der Abweichung der Photonenenergie von dem Ruhewert von 511 keV kann daher der Impuls des Elektrons anteilig berechnet werden. Welches der beiden Photonen, das höher- oder das niederenergetische, hierbei gemessen wird, ist zwar dem Zufall überlassen, beide enthalten jedoch die gleiche physikalische Information, da nur der Betrag der Abweichung von Interesse ist (siehe Abb. 3.2).

Misst man nun über einen längeren Zeitraum die Impulsverteilung der Annihilationsphotonen, so erhält man ein für die untersuchte Probe charakteristisches Spektrum. Zum Einen enthält es Informationen über den Leerstellengehalt der Probe (da ein Signal aus dem Zwischengitter unterschieden werden kann von dem eines gefangenen Positrons), zum Anderen können die den Annihilationsort umgebenden Atome

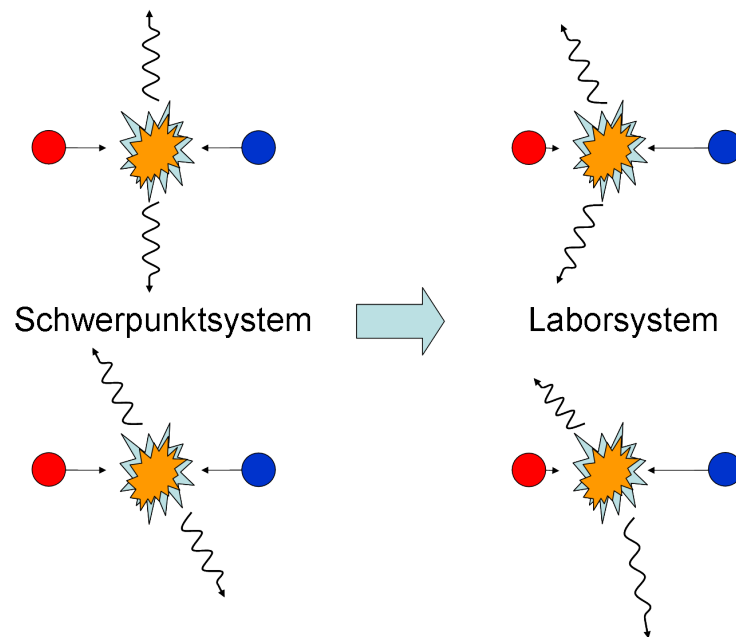


Abbildung 3.2: Zerstrahlung im Schwerpunkt- und Laborsystem. Die obere Abbildung zeigt den (eher seltenen) Fall, dass der Winkel zwischen Elektronenimpuls und Emissionsrichtung der Photonen genau 90° beträgt. In diesem Fall ist $p_L = 0$ und es tritt keine Dopplerverbreiterung auf. Im allgemeinen Fall (unten) sind beide Photonen im Laborsystem weder völlig antiparallel, noch beträgt ihre Energie genau 511 keV.

identifiziert werden. Auf Grund der unterschiedlichen Kernladungen verschiedener Elemente besitzen die an diese Kerne gebundenen Elektronen auch spezifische Energien und damit Impulse. Jene werden in einer Dopplermessung zwar nur anteilig bestimmt, dies genügt jedoch, um unterscheidbare Messkurven zu erhalten, eine ausreichende Dauer der Messungen vorausgesetzt.

3.2 Aufbau

Die im vorhergehenden Abschnitt dargestellten Phänomene in Bezug auf AlMgSi-Legierungen sollten mit den durchgeführten Messungen näher untersucht werden: Wie lassen sich die bei Raumtemperatur gebildeten Frühstadien der Ausscheidungs- bildung beschreiben und wodurch unterscheiden sie sich von jenen, die sich bei leicht erhöhten Temperaturen formieren?

Die im Folgenden geschilderten Messungen fanden im kleinen Labor der Arbeits- gruppe Maier im Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn statt.

3.2.1 Ablauf

Ein grundsätzlich zu lösendes Problem war, dass vor allem Prozesse untersucht werden sollten, die in wesentlich kürzerer Zeit ablaufen, als experimentell für eine einzige Messung notwendig ist.

Dieses Problem konnte dadurch gelöst werden, dass die Proben während der Messphasen abgekühlt wurden. Røyset et al. konnten nämlich zeigen, dass bei Lagerungstemperaturen unterhalb von -40 °C innerhalb eines Monats keine Kaltauslagerungseffekte mehr nachweisbar sind und sich eine solche Lagerung auf die durch eine anschließende Wärmebehandlung erreichbare Endfestigkeit nicht auswirkt [Røy06]. Daher wurden im Verlauf einer Messreihe die Proben während der Datenaufnahme auf -40 °C abgekühlt, um den jeweiligen Ausscheidungszustand einzufrieren. Der jeweils nächste Schritt in der Ausscheidungsbildung wurde erreicht, indem die Proben kurzzeitig auf Raumtemperatur erwärmt und für die eigentliche Messung wieder abgekühlt wurden (siehe Abb. 3.3).

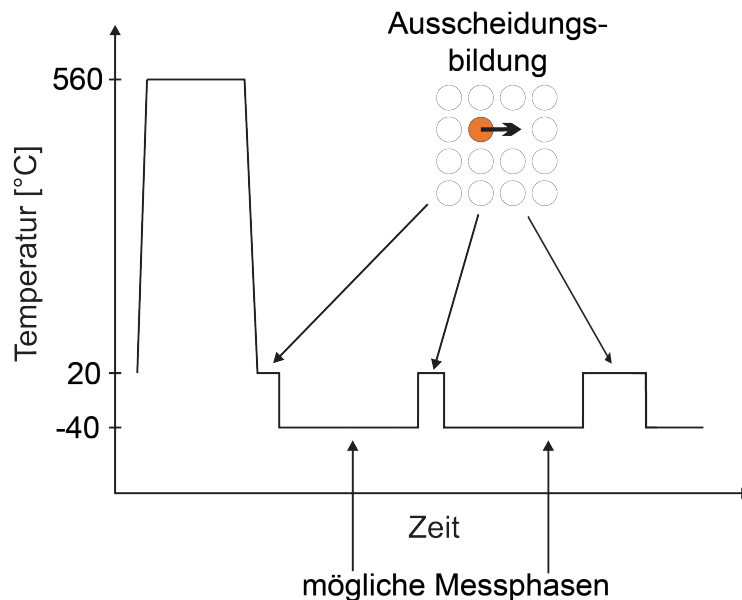


Abbildung 3.3: Messablauf (nach [Klo07]). Durch den dargestellten Ablauf konnten Daten von Frühstadien der Ausscheidungsbildung gewonnen werden, welche bis dato noch völlig unerforscht waren. Die erste Stufe zwischen dem Abschrecken und der anschließenden Abkühlung symbolisiert eventuelle Verzögerungen beim Einbau der Probe in den Messapparat, in der Praxis erfolgte dies in wenigen Sekunden.

Um den Ausscheidungsprozess von Anfang an beobachten zu können, wurde vor Beginn einer Messung die entsprechende Probe in einem separaten Heizofen für 30 Minuten auf 560 °C erhitzt und unter einer Argon-Schutzatmosphäre lösungsgeglüht. Anschließend wurden die Proben in einem Wasserbad auf Raumtemperatur abgeschreckt, rasch in dem Probenhalter montiert, die Positronenquelle aufgelegt und auf -40 °C abgekühlt.

3.2.2 Proben

Das verwendete Probenmaterial stammt aus einem Restbestand der Arbeitsgruppe aus einer früheren Kooperation mit Airbus Deutschland. Die Legierung gehört zu der Familie der 6013er-Legierungen, deren genaue Zusammensetzung aus Tabelle 3.1 entnommen werden kann.

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

Tabelle 3.1: Zusammensetzung der verwendeten 6013-Legierung (nach [Klo07]). Neben dem zusätzlichen Legierungselement Kupfer enthält die Legierung noch Verunreinigungen von Eisen und Mangan.

Diese Probe besitzt somit einen recht hohen Gehalt an Legierungsatomen und zählt zu den Aluminium-Legierungen, welche einen negativen Kaltauslagerungs-Effekt zeigen (siehe hierzu Abb. 2.12).

3.2.3 Probenhalter

Um die einzelnen Stadien der Ausscheidungsvorgänge gezielt untersuchen zu können, sollten die Proben idealerweise vermessen werden, nachdem sie eine ähnliche Wärmebehandlung wie in der Industrie üblich durchlaufen hatten. Dazu musste ein Probenhalter, im Folgenden kurz „Ofen“ genannt, konstruiert werden, mit welchem Temperaturen im Bereich von -40 bis $+200$ °C gezielt angefahren werden konnten (siehe Abb. 3.4).

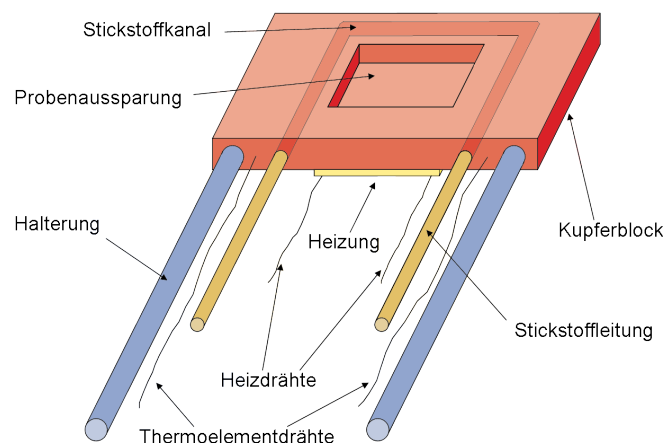


Abbildung 3.4: Der Ofen. Zu Gunsten der Übersichtlichkeit wurden vier Bohrungen in den Ecken des Ofens nicht eingezeichnet, in welche Helicoil-Gewinde eingelassen wurden. Zwei hiervon wurden verwendet, um an der Unterseite das Halterungsblech der Heizung zu verschrauben, an den beiden anderen wurden Halterungen aus Federbronze montiert.

Als Material für den Probenaufnahme bot sich auf Grund seiner hohen Wärmeleitfähigkeit Kupfer an. Zur Kühlung wurde flüssiger Stickstoff durch einen Kanal im Inneren des Kupferblocks gepumpt. Als Heizung wurde Konstantandraht mäanderförmig um ein dünnes Glimmerplättchen gewickelt und durch ein dünnes Kupferblech auf der Unterseite des Ofens befestigt. Elektrische Isolation gegen Probenblock und Halterungsblech wurde durch weitere Glimmerplättchen erzielt, der thermische Kontakt durch ausreichend Wärmeleitpaste sichergestellt.

Die Steuerung der Heizung wurde elektronisch von einem PID-Regler übernommen, welcher über ein regelbares Netzteil mit dem Heizmäander verbunden war. Sein Eingangssignal wurde von den beiden Thermodrähten geliefert; über die variable Spannungsquelle wurde hierdurch eine Heizleistung von bis zu 15 W erzeugt.

Aus einem Dewar-Gefäß wurde mit einer Vakuumpumpe flüssiger Stickstoff durch den Kanal im Ofen gepumpt. Durch Expansionsstrecken wurde hierbei sicher gestellt, dass der Stickstoff bereits verdunstet war, wenn er die Pumpe erreichte. Die Durchflussmenge an flüssigem Stickstoff wurde von Hand an einem Dosierventil justiert.

Ein Thermoelement vom Typ K (Nickel-Chrom / Nickel) wurde zur Messung der Temperatur eingebaut. Die beiden Thermodrähte sind im Probenhalter in etwa im gleichen Abstand zwischen Kühlung und Heizung angebracht. Wird mit dem Aufbau nun eine Temperaturrampe gefahren, so kann zwischen Probe und Ofen ein Temperaturgradient entstehen. Dieser sollte jedoch verschwinden, sobald eine bestimmte Temperatur konstant gehalten wird. Durch eine Messreihe mit einem Referenzthermoelement wurde dies bestätigt (siehe Abb. 3.5).

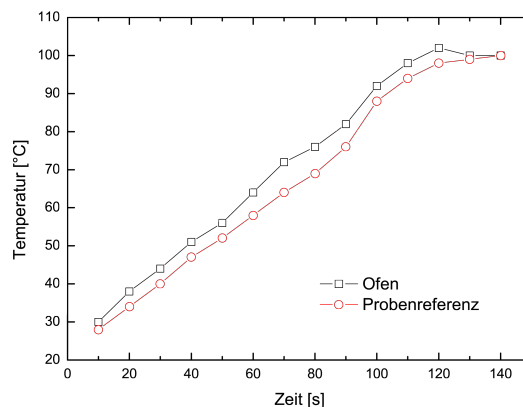


Abbildung 3.5: Temperaturvergleich Ofen zu Probe [Klo07]. Zwei Nickelproben wurden um ein Referenzthermoelement angebracht und mit Alufolie fixiert. Dadurch wurde eine träge Probe simuliert, deren Temperatur separat von der des Ofens gemessen werden konnte. Wie die Grafik zeigt, steigt die Temperatur des Ofens vor jener der Probe, die Differenz der beiden beträgt nahezu konstant 4 K. Beim Erreichen der gewünschten Temperatur gleichen sich die beiden Werte nach wenigen Sekunden an. Man sieht außerdem beim Erreichen der gewünschten Temperatur einen Überschwinger der Ofentemperatur, welchen die Probe nicht nachvollzieht.

3.2.4 Messaufbau

Eine Besonderheit der durchgeführten Messungen ist, dass die Annihilationsstrahlung der Positronen mit nur einem einzigen Germanium-Detektor gemessen wird. Dieser wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt und besitzt für Photonen mit einer Energie von 511 keV eine Nachweiswahrscheinlichkeit von etwa 35 %. Dabei wird die Probe zwischen Quelle und Detektor angebracht.

Rein geometrisch stellt sich hierbei das Problem, dass der Detektor aus Sicht der Quelle nicht mehr als eine Raumhalbkugel abdecken kann. Daher wird auch nur eine Probe benötigt, jedoch trägt die Hälfte der emittierten Positronen nicht zum eigentlichen Messsignal bei, da sie nicht in die Probe eintreten. Statt dessen erscheint die von ihnen produzierte Strahlung als unerwünschter Untergrund in den gemessenen Spektren. Diesen Anteil gilt es nach Möglichkeit zu minimieren.

Dieses Problem wurde gelöst, indem der Aufbau von einem großen Vakuumtopf (etwa 400 mm Durchmesser und 250 mm Höhe) umgeben wurde (siehe Abb. 3.6). Das Vakuum ist notwendig, um eine Annihilation mit Elektronen in der Luft auszuschließen. Der verhältnismäßig große Aufbau dient dazu, bei einer Zerstrahlung an den Wänden des Topfes den Raumwinkel zu verkleinern, unter dem ein Annihilationsquant von dort in den Detektor gelangen kann.

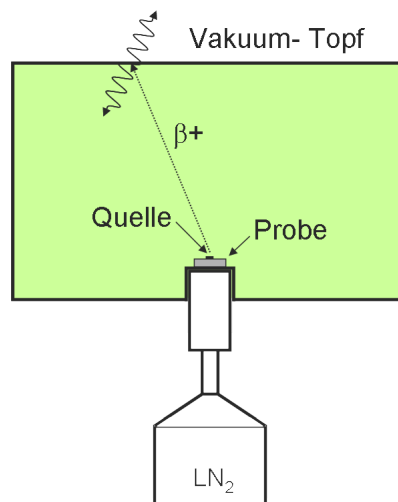


Abbildung 3.6: Der Topf. Auf eine Abbildung der bereits oben beschriebenen Probenhalterung wurde zu gunsten der Übersichtlichkeit verzichtet. Durch die großen Ausmaße trägt der Topf nur noch zu etwa 0,15 % zum Untergrund in den Spektren bei [Haa06].

Abschließend wurde die gesamte Elektronik, also der PID-Regler, das Netzteil und ein Schalter zum Schließen des Dosierventils, zum Schutz vor Flüssigkeiten und zur bequemeren Handhabung in einem kompakten Gehäuse verbaut, auf dem wiederum der Dewar aufgebaut wurde. Durch den Zugewinn an Höhe konnte ein stärkerer Stickstoffdurchfluss erzielt werden. Dadurch erreichte der Ofen eine maximale Kühlrate von 20 K/min, bei einer Heizleistung von bis zu 60 K/min.

3.3 Auswertung

Das in diesem Abschnitt beschriebene Verfahren ist von Haaks et al. entwickelt worden [Haa06]. Da es für eine aussagekräftige Auswertung entscheidend ist, soll es kurz in seinen Prinzipien dargestellt werden.

Das Signal des Detektors wird zunächst zweimal verstärkt und an einen ADC weitergeleitet. Dieser wandelt das analoge Signal in ein digitales um, indem er es einem von 8192 Kanälen mit einer Breite von je 73,8 eV zuordnet. Gespeichert werden die Daten von einem PC mit eingebautem Vielkanalanalysator (MCA).

Besonders wichtig ist es, während der relativ langen Messzeit für die Aufnahme eines einzelnen Spektrums zu verhindern, dass dieses Spektrum zu wandern beginnt. Dies ist auf Grund elektrischer Drifts möglich, welche unter anderem durch Spannungs- und Temperaturschwankungen ausgelöst werden. Daher müssen Elektronik und Messdaten an mehreren Stellen stabilisiert werden.

3.3.1 Stabilisierung

Am Detektor ist eine zusätzliche radioaktive Quelle zur Referenzmessung angebracht. Beryllium-7 zeigt ein einkomponentiges Spektrum mit schmaler Spitze bei einer Energie von 477,6 keV (siehe Abb. 3.7) [Cha07b], also unterhalb des für die Positronenannihilation bedeutsamen Bereichs. Hierdurch kann zum Einen die Energieauflösung des Detektors überwacht werden, zum Anderen kann die Verstärkung des ADCs unmittelbar online auf die Be-7 Linie stabilisiert werden. Hierdurch werden kurzzeitige elektronische Schwankungen abgefangen.

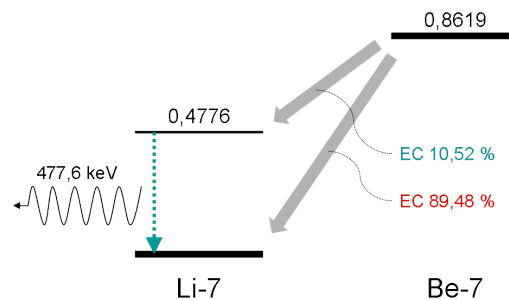


Abbildung 3.7: Der Beryllium-7-Zerfall. Auf Grund des absolut reinen einkomponentigen Spektrums eignet sich dieses Isotop zur Referenzmessung [Cha07b].

Langfristige Drifts können korrigiert werden, indem einzelne Teile eines Spektrums im Abstand von 10 Minuten zwischengespeichert werden. Vor der Auswertung werden alle diese Daten dahingehend angepasst, dass die Lage der Maxima von Beryllium und Positronenlinie angeglichen und die übrigen Werte interpoliert werden. Erst dann werden die einzelnen Datenpakete addiert. Dadurch ist es möglich, die erforderliche Anzahl an Messwerten (mindestens 4×10^7) ohne eine Verschmierung der Spektren durch eine unbeständige Elektronik aufzuzeichnen.

3.3.2 Datenanalyse

Effektivität des Detektors

Die Nachweiswahrscheinlichkeit des Germanium-Detektors ist unterschiedlich für Photonen verschiedener Energien. Die Effektivität im Bereich um 511 keV kann als Funktion der Photonenenergie approximiert werden durch [Var69]:

$$\text{eff}(E) = C_1 + C_2 \cdot \exp(-E/C_3)$$

Die drei Konstanten sind detektorspezifisch und lassen sich bestimmen, indem ein Referenzspektrum eines bekannten Isotops aufgenommen wird und die gemessenen Intensitäten mit den Literaturwerten verglichen werden. Europium-152 bietet ein solches Spektrum, mit vielen Gammalinien über einen weiten Energiebereich. Anschließend können die gemessenen Intensitäten eines beliebigen Spektrums in die tatsächlichen zurückgerechnet werden, gemäß der Formel:

$$I_{\text{gemessen}}(E) = I_{\text{tatsächlich}}(E) \cdot \text{eff}(E)$$

Subtraktion des Untergrunds

Im Vergleich zu anderen Methoden der Positronenanalyse (siehe insbesondere [Klo07]) wurden die hier untersuchten Spektren nur mit einem einzigen Detektor aufgenommen. Dies führt zu einem erhöhten Untergrund, weil sämtliche eingehende Signale ungefiltert registriert werden (siehe Abb 3.8). Eine sorgfältige Trennung der einzelnen Komponenten ist daher entscheidend:

1. Das gewünschte Annihilationssignal macht den Hauptteil des Spektrums aus. Die Spitze um 511 keV wird zusätzlich durch statistische Prozesse in Detektor und ADC verbreitert, wodurch sie die Gestalt einer *Gausskurve* annimmt.
2. Photonen, die auf ihrem Weg in den Detektor Comptonstreuprozesse unterlaufen, bei denen nur geringfügig Energie übertragen wird, führen zu einer *stufenförmigen* Komponente, welche bei 511 keV endet. Diese muss noch mit der Auflösungsfunktion gefaltet werden. Hieraus erhält man die sogenannte „error function“.
3. Wenn die Energie des primären Photons nur anteilig im Detektor deponiert wird, kann eine zu geringe Energie gemessen werden. Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn ein Teil der Photoelektronen im Sekundärelektronenvervielfacher rekombiniert oder aus diesem entkommt. Im gemessenen Spektrum erhält hierdurch die Gaußkurve einen *niederenergetischen Ausläufer*.
4. Auch bei niedrigen Zählraten kann es passieren, dass die Energien verschiedener Ereignisse in einem Ereignis addiert werden. Das Ergebnis ist ein *hochenergetischer Ausläufer*.

5. Schließlich wird auch noch Hintergrundstrahlung detektiert, welche nicht aus dem Experiment stammt, sondern der natürlichen kosmischen oder irdischen Strahlung entspricht. Zusammen mit den im vorangehenden Kapitel genannten übrigen Gammalinien der Quelle kann dieser Beitrag in dem relevanten Bereich um 511 keV als *Konstante* angenähert werden [Hel82].

Zur besseren Übersicht geht man von der Energie in die neue Variable u über:

$$u(E) := 2\sqrt{\ln 2}(E - E_0)/\sigma$$

wobei E_0 und σ Mitte und FWHM der gemessenen Spitze sind. Man erhält schließlich eine Funktion $P(u)$ mit neun Parametern:

$$P(u) = a_G \cdot \exp(-u^2) + a_S \cdot (1 - \operatorname{erf}(u)) + a_N \cdot \exp(+\mu_N u) \cdot (1 - \operatorname{erf}(u)) + a_H \cdot \exp(-\mu_H u) \cdot (\operatorname{erf}(u)) + a_0$$

a_G :	Amplitude der Gaussfunktion
a_S :	Amplitude der Stufenfunktion
a_N :	Amplitude des niederenerg. Ausläufers
μ_N :	Steigung des niederenerg. Ausläufers
a_H :	Amplitude des hochenerg. Ausläufers
μ_H :	die Steigung des hochenerg. Ausläufers
a_0 :	konstanter Hintergrund

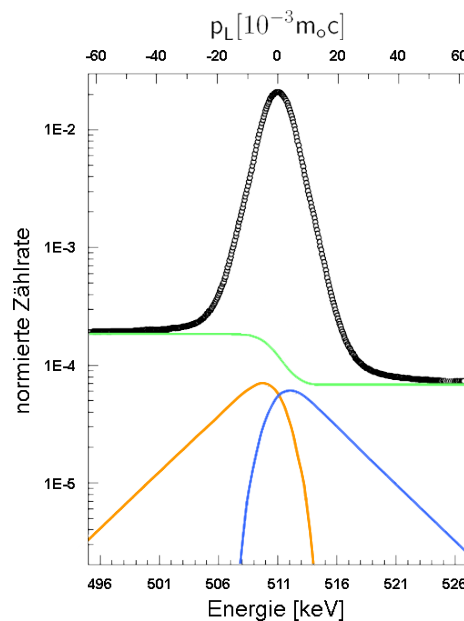


Abbildung 3.8: Messung mit Untergrund (nach [Haa06]). Dargestellt wird ein Beispiel einer tatsächlichen Messung (Kreise), und einige der einzelnen Komponenten: die stufenförmige Funktion in Summe mit dem konstanten Untergrund (grün) und die hoch- und niederenergetischen Ausläufer (blau und orange). Die Abszisse ist einmal in Einheiten der gemessenen Photonenergie dargestellt, sowie umgerechnet in den Longitudinalimpuls des zerstrahlten Elektrons.

Die numerische Anpassung dieser Funktion an die Messkurve wäre auf Grund der vielen zu optimierenden Parameter in einem Schritt nicht möglich. Die Konvergenz der Anpassungsroutine hängt insbesondere von geeigneten Anfangswerten ab.

Daher wird zunächst nur eine Teilfunktion von $P(u)$ an die Messkurve angepasst. Diese enthält nur drei der obigen Terme, die beiden exponentiellen Ausläufer werden vorerst weggelassen. Hieraus werden erste Näherungswerte für a_G , a_S , a_0 , E_0 und σ bestimmt, wodurch diese Anteile von den Messdaten subtrahiert werden können. In einem zweiten Schritt werden nun die Ausläufer nur an die verbleibenden Flügel der Kurve angepasst, und dadurch grobe Näherungen für a_N , a_H , μ_N und μ_H gewonnen. In einem letzten Schritt werden die so bestimmten Näherungswerte dann als Startwerte für eine Anpassung der eigentlichen Funktion $P(u)$ mit allen neun Parametern eingesetzt.

Hierauf kann der gesamte Untergrund von den Messdaten subtrahiert (siehe Abb. 3.9) und mit der Interpretation der Daten begonnen werden.

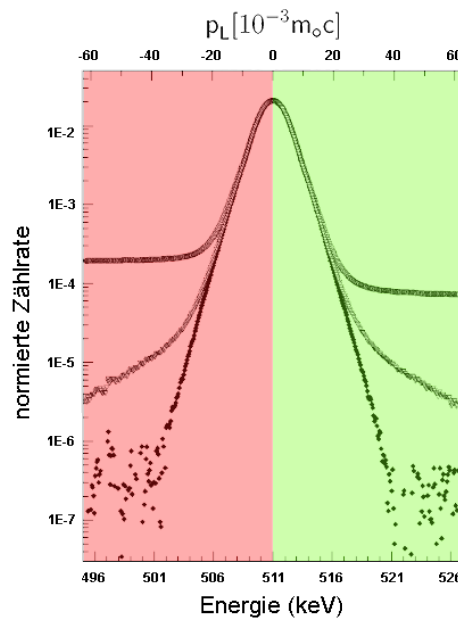


Abbildung 3.9: Anpassung in drei Schritten (nach [Haa06]). Die obere Kurve zeigt Messwerte mit Untergrund, die mittlere das Spektrum nach Subtraktion des konstanten Hintergrunds und der Stufenfunktion. Die unterste schließlich zeigt die Messdaten, nachdem sie völlig vom Untergrund bereinigt wurden. Um die Statistik weiter zu erhöhen werden vor der weitergehenden Auswertung noch alle Messpunkte aus dem rot unterlegten Bereich auf den grünen gespiegelt und Werte mit jeweils gleichem Betragsabstand zu 511 keV addiert, da beide Hälften des Graphen die gleiche physikalische Information enthalten (siehe hierzu Abschnitt 3.1.3).

Kapitel 4

Messung und Interpretation

Im Folgenden werden zuerst die gewonnenen Messdaten ausführlich dargestellt und ihre Auswertung diskutiert. Anschließend wird eine möglichen Deutung der Ergebnisse vorgeschlagen.

4.1 Dopplerspektren

Die 6013er-Legierung wurde in einer mehrere Tage andauernden Messreihe untersucht und einzelne Messungen zu unterschiedlichen Auslagerungsdauern bei Raumtemperatur aufgenommen. Hierzu wurde die Probe, wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, nach 30-minütigem Lösungsglühen bei 550°C auf Raumtemperatur abgeschreckt, anschließend auf -40 °C abgekühlt und eine erste Messung gestartet.

Mehrere Zyklen der Kaltauslagerung wurden hieran angeschlossen. Dabei wurde die Probe auf Raumtemperatur erwärmt, für eine gewisse Dauer bei dieser Temperatur gehalten und anschließend zurück auf -40 °C abgekühlt. Nach einer erneuten Messphase bei dieser Temperatur konnte der Zyklus mit längerer Auslagerungsdauer bei Raumtemperatur wiederholt werden. Somit war es möglich, Annihilationsspektren unmittelbar nach dem Abschrecken sowie nach einer, zwei, vier, acht, 16, 30 und 60 Minuten Auslagerungszeit bei Raumtemperatur zu gewinnen (siehe Abb. 4.1).

Aus den absoluten Spektren lassen sich nur wenige Schlüsse ziehen. Um eine Interpretation zu ermöglichen, wurde daher ein Referenzspektrum mit einer reinen Aluminiumprobe aufgenommen. Durch kanalweises Dividieren zweier Messungen können nun Unterschiede zwischen den einzelnen Spektren deutlich hervorgehoben werden (siehe Abb. 4.2).

Zunächst fällt auf, dass im höherenergetischen Bereich der Kurven die Fehler über die eigentlichen Messdaten dominieren. Um den verwertbaren Messbereich zu vergrößern, wurden daher zu größeren Energien hin die Zählraten jeweils benachbarter Kanäle addiert, bevor das Verhältnis zum (ebenfalls überarbeiteten) Referenzwert gebildet wurde (siehe Abb. 4.3).

Bei einer genauen Betrachtung der so gewonnenen Spektren fällt auf, dass einzelne Graphen durchgehend unter manchen anderen verlaufen, ohne diese zu schneiden

(siehe Abb. 4.4). Dies sollte eigentlich nicht geschehen, da die Integrale aller Graphen vor der Bildung der Verhältnisse auf eine gleiche Fläche normiert werden sollten. Der Ursprung dieser scheinbaren Irregularität liegt in der numerischen Anpassungsmethode zur Subtraktion des Untergrundes. Dabei werden auch Messpunkte weit entfernt von 511 keV in der automatischen Normierung des Auswertungsprogramms berücksichtigt, obwohl diese stark verrauscht sind und daher keine relevante Information enthalten. Deshalb wurden alle Spektren vor der Bildung der Verhältniszählraten nochmals von Hand normiert. Die oben genannte Irregularität verschwindet dann.

Ungeachtet der Aufbesserung der Statistik zeigen auch bei einer Kaltlagerungsdauer von bis zu einer Stunde die Messkurven nur geringe Veränderungen. Für eine abschließende Messung wurde daher die 6013er-Probe für 30 Minuten auf 180 °C erhitzt. Jetzt beobachtet man eine deutliche Veränderung des Kurvenverlaufes. Zur besseren Übersicht wurden die einzelnen Spektren in den Abbildungen 4.5 bis 4.8 vergrößert dargestellt.

Schließlich wurden noch Referenzmessungen mit reinen Magnesium-, Kupfer- und Silizium-Proben aufgenommen (siehe Abb. 4.9). Ähnelt eine der 6013er-Kurven diesen Referenzdaten, so kann man auf eine bevorzugte Annihilation der Positronen in der Umgebung der entsprechenden Atome schließen.

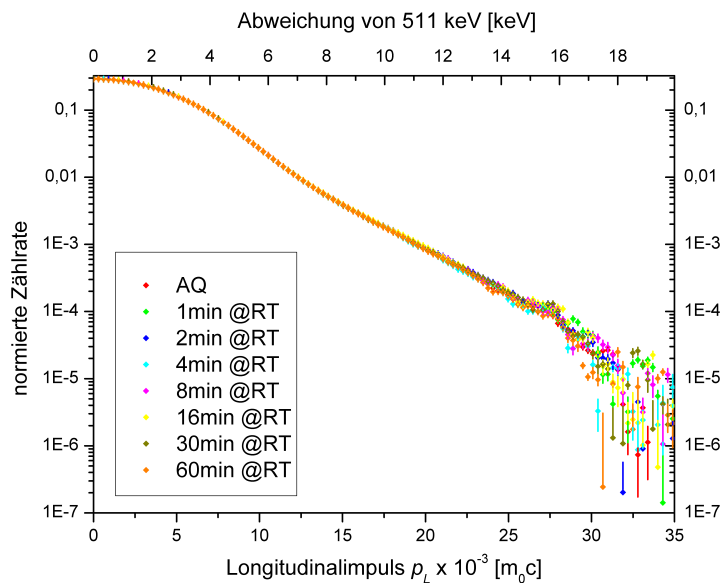


Abbildung 4.1: Spektren der 6013er-Legierung. Dargestellt sind die gemessenen Spektren, nachdem sie, wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, vom Untergrund bereinigt wurden. AQ („as quenched“) bezeichnet dabei das erste der Spektren, welches nach dem Abschrecken aufgenommen wurde. In dem Messbereich mit einem Impulsübertrag größer $25 \times 10^{-3} m_0c$ werden die Zählraten so gering, dass die Anpassungsroutine der Untergrundbereinigung nicht mehr zuverlässig arbeitet. Daher wird dieser Bereich im Folgenden verworfen.

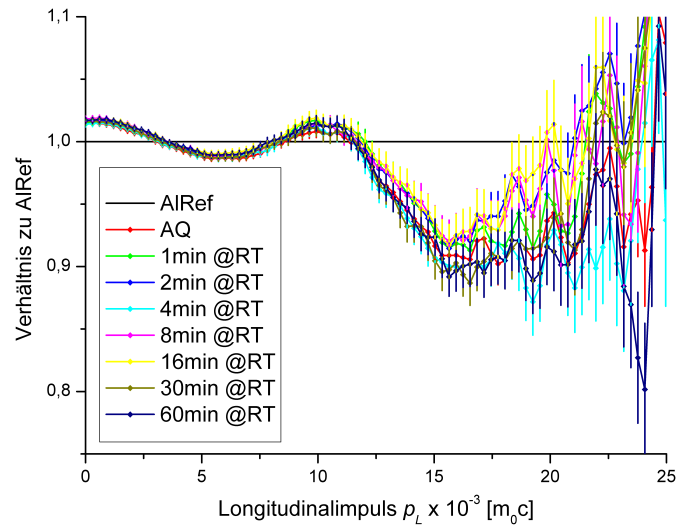


Abbildung 4.2: „Ratioplot“ - Zählratenverhältnisse. Die Messdaten zweier Spektren werden durch einander geteilt, um Unterschiede zwischen ihnen stärker hervorzuheben. Hierbei gehen die absoluten Zählraten verloren, nur die größeren Fehlerbalken im höherenergetischen Teil der Kurven deuten an, dass diese Ereignisse seltener sind; dadurch werden die Statistik schlechter und folglich die relativen Fehler größer.

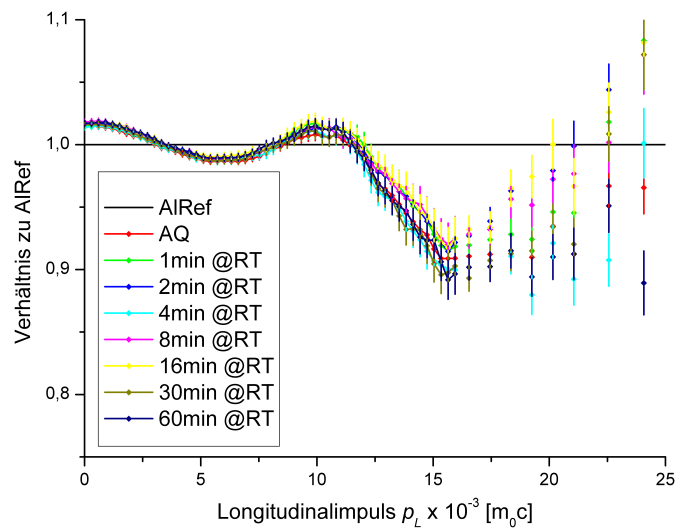


Abbildung 4.3: Ratioplots mit verbesserter Statistik. In dem Messbereich zwischen 15 und $20 \times 10^{-3} m_0c$ wurden die Zählraten aus je drei, zwischen 20 und $25 \times 10^{-3} m_0c$ aus je fünf Kanälen addiert, bevor sie durch die (ebenfalls addierten) Werte der Aluminium-Referenz geteilt wurden. Der Y-Fehler wird hierdurch reduziert, die Energieauflösung (entlang der X-Achse) im gleichen Zug jedoch verschlechtert.

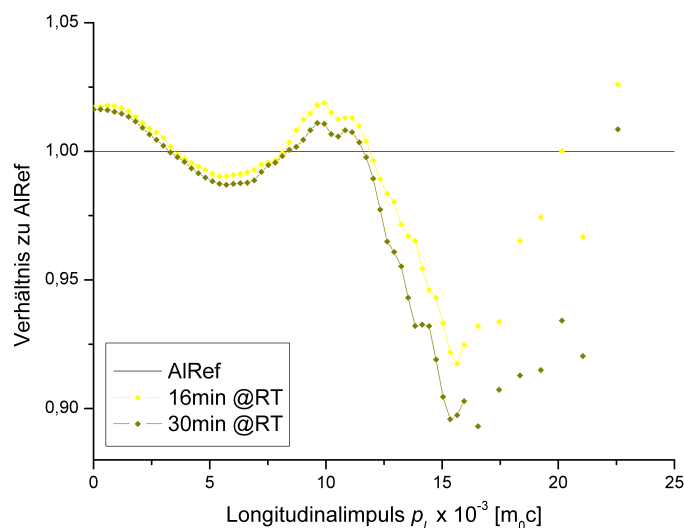


Abbildung 4.4: Fehler in der Normierung werden dadurch sichtbar, dass, wie in diesem Beispiel, der Graph nach 16 Minuten Kaltauslagerung durchgehend über dem für 30 Minuten liegt. Daher wurden allen folgenden Abbildungen von Hand normierte Messdaten zu Grunde gelegt.

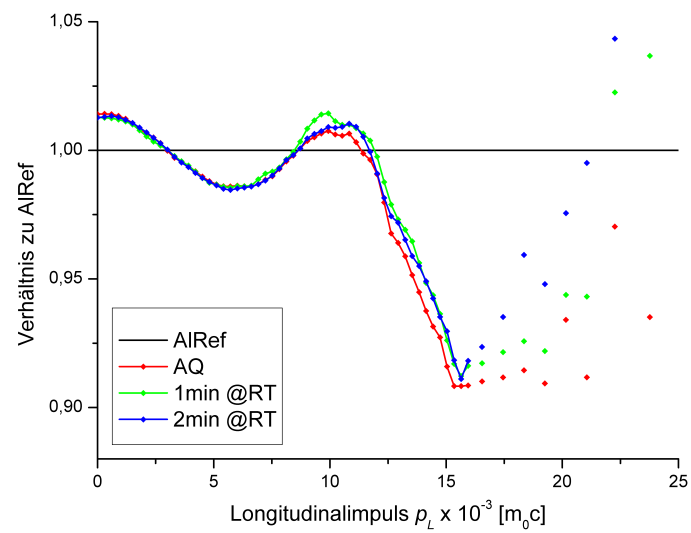


Abbildung 4.5: Ratioplots nach dem Abschrecken, nach einer und nach zwei Minuten bei Raumtemperatur. Zur besseren Übersichtbarkeit wurde in dieser Grafik (wie in allen Folgenden) auf die Darstellung von Fehlerbalken verzichtet.

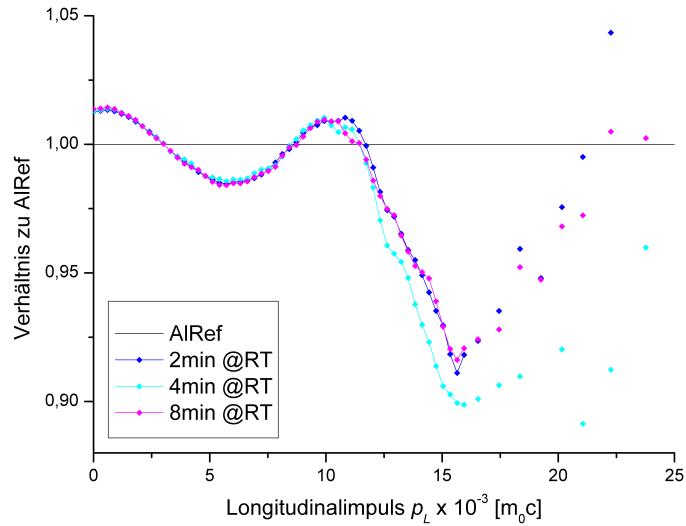


Abbildung 4.6: Ratioplots nach zwei, vier und acht Minuten bei Raumtemperatur.

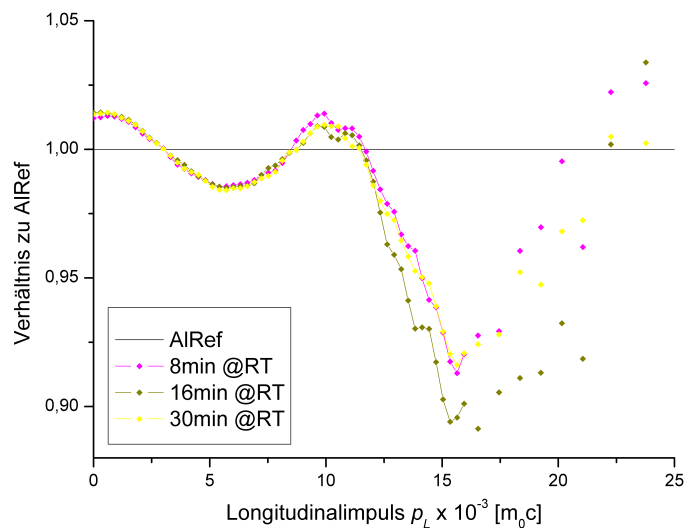


Abbildung 4.7: Ratioplots nach acht, 16 und 30 Minuten bei Raumtemperatur.

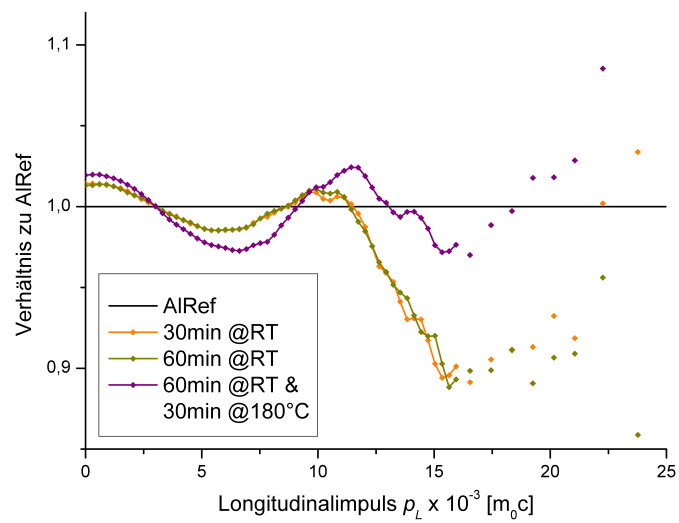


Abbildung 4.8: Ratioplots nach 30 und 60 Minuten bei Raumtemperatur, sowie nach 60 Minuten bei Raumtemperatur und anschließend 30 Minuten bei 180 °C.

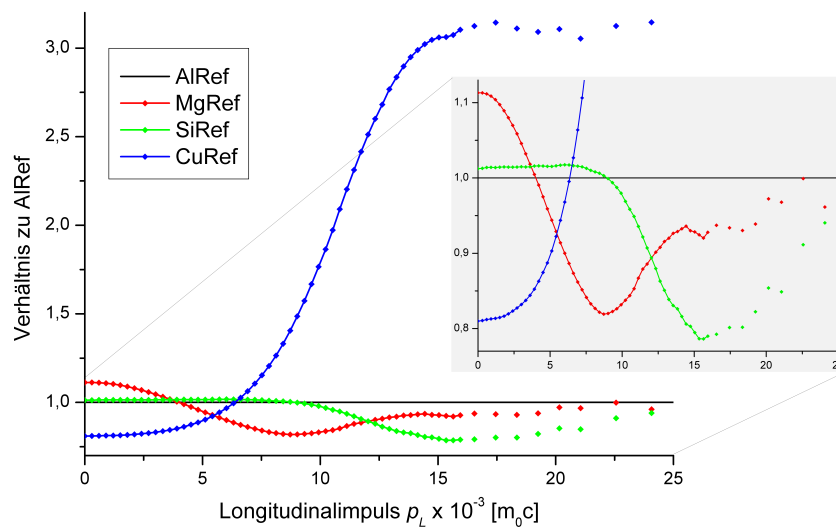


Abbildung 4.9: Referenzmessungen. Durch Vergleich der Kurven der 6013er-Messreihe mit Referenzmessungen können die Einflüsse der verschiedenen Elemente abgeschätzt werden.

4.2 Interpretation

Im Folgenden sollen eine Deutung der Messdaten versucht und ein Modell zur Ausscheidungsbildung bei Raumtemperatur aufgestellt werden. Es folgen Vorschläge für mögliche zukünftige Messungen, welche die Untersuchung sinnvoll fortführen.

4.2.1 Auswertung der Graphen

Bei einer genauen Betrachtung der Abbildungen aus dem letzten Abschnitt können mehrere Schlüsse gezogen werden. Zunächst zeigen die Abbildungen 4.7 und 4.8, dass in Folge der Kaltauslagerung ein Anstieg der Messkurven im niederenergetischen Bereich der Spektren zu beobachten ist. Da in diesem Bereich die höchsten Zählraten auftreten, bedeutet auch eine geringe Zunahme in absoluten Zahlen eine deutliche Verstärkung des Signals. Dieser Bereich ist charakteristisch für eine Annihilation aus einer Leerstelle heraus. In einer Leerstelle ist der Abstand zwischen Positron und Atomrümpfen größer als im Zwischengitter, wodurch es vermehrt zu einer Annihilation mit Valenzelektronen kommt. Diese besitzen kleinere Energien als die Elektronen auf den inneren Schalen eines Atoms. Folglich kann ab einer Auslagerungsdauer von 15 bis 30 Minuten von einem vermehrten Einfang der Positronen in Leerstellen ausgegangen werden.

Dabei ist zu beachten, dass in reinem Aluminium bei Raumtemperatur kaum Leerstellen vorhanden sind [Mai07]. In der untersuchten Probe müssen daher im Laufe des Abschreckvorgangs Leerstellen an die Fremdatome gebunden worden sein. Alle gemessenen Kaltauslagerungs-Spektren zeigen ein ausgeprägtes Minimum bei einem Impulsübertrag von 5 bis $7 \times 10^{-3} m_0 c$. Betrachtet man die Referenzspektren in Abbildung 4.9, so erkennt man eine Ähnlichkeit mit dem Magnesiumspektrum. Dieses zeigt ein deutliches Minimum bei etwa 8 bis $9 \times 10^{-3} m_0 c$. Daher kann eine bevorzugte Annihilation in der Umgebung von Magnesiumatomen vermutet werden und, zumindest zum Teil, aus Leerstellen heraus, welche von Magnesiumatomen im Kristall gebunden wurden.

Weiterhin kann ein Maximum aller Kaltauslagerungs-Kurven bei einem Impulsübertrag um die $10 \times 10^{-3} m_0 c$ ausgemacht werden. Hierfür sind zwei Ursachen denkbar. Zum Einen könnte dies auf eine Überlagerung mit der Siliziumsignatur aus Abbildung 4.9 hindeuten. Die Siliziumkurve zeigt einen starken Abfall ab einem Impulsübertrag von etwa $8 \times 10^{-3} m_0 c$. Jedoch werden in diesem Energiebereich die Zählraten so gering, dass ein solch markanter Einfluss der Siliziumatome zweifelhaft ist. Wahrscheinlicher ist es, dass die gemessenen Maxima erst durch die Bildung der Verhältniszählraten entstehen. Der Einfang in Leerstellen erhöht die Kurven markant im niederenergetischen Bereich, sodass sie rein mathematisch im höherenergetischen sinken müssen.

Die letzte Messkurve, welche nach der halbstündigen Warmaushärtung aufgenommen wurde, zeigt einen deutlichen Anstieg im Impulsbereich um die $12 \times 10^{-3} m_0 c$. Ein Vergleich mit der Messkurve der Kupfer-Referenzprobe legt die Vermutung einer vermehrten Annihilation in einer kupferhaltigen Umgebung nahe. Daher kann an-

genommen werden, dass sich im Verlauf der Warmaushärtung Kupferatome um die Leerstellen herum angelagert haben. Der Einfluss der Kupferatome kann auch die Verschiebung des Minimums der Magnesiumlinie in den übrigen Spektren erklären.

4.2.2 Modell zur Ausscheidungsbildung

Von Klobes [Klo07] wurden im Rahmen des DFG-Projektes, zu welchem auch diese Studie gehört, erst kürzlich Ergebnisse einer Positronen-Lebensdauer-Analyse der gleichen Probe veröffentlicht, welche auch in der vorliegenden Arbeit untersucht wurde. Hierbei wurde gezeigt, dass die eingestrahnten Positronen zunächst etwa zu zwei Dritteln aus dem Zwischengitter annihilieren und nur zu 30 % aus Leerstellen. Erst nach einer Zeit von 30 bis 60 Minuten werden sie völlig von Leerstellen eingefangen und zerstrahlen aus diesen heraus.

Die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Daten sind mit den von Klobes erzielten Ergebnissen konsistent. Ein deutlicher Anstieg der niederenergetischen Signale ist selbst nach einer einstündigen Auslagerungsdauer bei Raumtemperatur noch nicht erkennbar. Erst nach einer Phase der Warmaushärtung kommt es zu einem solchen Anstieg, was auf einen erhöhten Einfang in Leerstellen hindeutet. Zwar wurde in [Klo07] bereits nach 60 Minuten eine deutliche Signaländerung gemessen, dies liegt jedoch im Rahmen der erzielbaren Messgenauigkeit. Sowohl in der vorliegenden Arbeit als auch in [Klo07] wurde zwar mit chemisch identischen Proben gemessen, jedoch können schon kleine Unregelmäßigkeiten bei der Abschreckung die Konzentration der eingeschreckten Leerstellen erheblich beeinflussen und damit die Ausscheidungsbildung verzögern oder beschleunigen.

In [Klo07] werden zwei mögliche Erklärungen hierfür gegeben:

Zum einen ist es denkbar, dass beim Abschrecken viele der Leerstellen an die Oberfläche oder zu Korngrenzen hin diffundieren und somit aus dem Kristall verschwinden. Nur etwa jedes tausendste der zugesetzten Magnesium- und Siliziumatome kann eine Leerstelle an sich binden. Daher ist die spezifische Trappingrate der Positronen noch gering, und ein großer Teil der Positronen kann nicht von Leerstellen eingefangen werden. Im Laufe der Kaltauslagerung sammeln sich zunehmend Fremdatome um die Leerstellen, wodurch sich das Potential in ihrer Umgebung für die Positronen ändert und ein Einfang wahrscheinlicher wird (siehe Abb 4.10).

Eine andere mögliche Erklärung wäre, dass die Fremdatome die Positronen streuen. Solange eine homogene Verteilung der zugesetzten Atome im Aluminium-Kristallgitter vorliegt, wird die mittlere freie Weglänge der Positronen reduziert und ihr effektiver Diffusionsweg kleiner. Hierdurch lässt sich der reduzierte Einfang in Leerstellen erklären. Indem sich die Fremdatome im Zuge der Ausscheidungsbildung fortlaufend lokal anhäufen, nimmt die Verteilungsdichte dieser Atome im restlichen Kristall kontinuierlich ab, so dass die Positronen zunehmend ungehinderter diffundieren und vermehrt von Leerstellen eingefangen werden können.

Eine Entscheidung für oder wider eines der beiden dargestellten Szenarien konnte

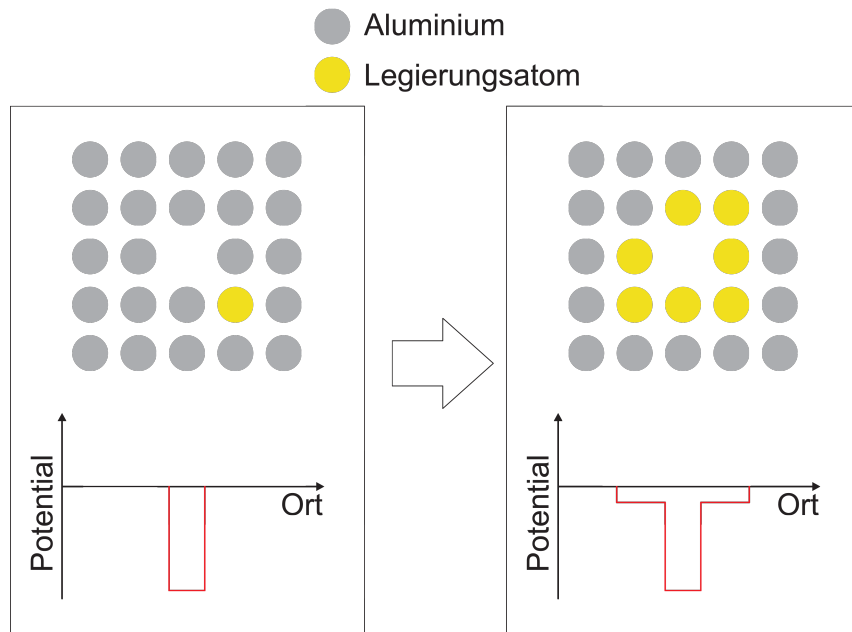


Abbildung 4.10: Positronen-Einfang durch Legierungsatome ([Klo07]). Durch die Anlagerung von Fremdatomen um eine Leerstelle könnte der Einfang von Positronen begünstigt werden.

von Klobes noch nicht getroffen werden. Da die Messreihe zu früh unterbrochen wurde, lässt sich diesbezüglich aus den oben geschilderten Messdaten kein endgültiger Schluss ziehen.

Um die noch ungeklärten Fragen zur Ausscheidungsbildung bei Raumtemperatur befriedigend beantworten zu können, sind noch weitere Messreihen erforderlich. Zum Einen wäre eine Verlängerung der Lagerungsdauer bei Raumtemperatur wünschenswert, um eine mögliche Änderung der Spektren auf Grund der Bildung von Ausscheidungen bei einer Kaltauslagerung zu messen. Zum anderen wären Referenzmessungen mit reinen AlSi-, AlMg- und AlCu-Kristallen für die genaue Auswertung der 6013er-Kurven sehr hilfreich.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, mit Hilfe der Dopplerverbreiterung bei der Positronen-Annihilation Informationen über das Ausscheidungsverhalten von Aluminium-Magnesium-Silizium-Legierungen bei Raumtemperatur zu gewinnen. Dies ist erfolgreich gelungen. Die gewonnenen Ergebnisse sind konsistent mit den erst kürzlich in der Arbeitsgruppe durch Positronen-Lebensdauer-Messungen erzielten.

Darüber hinaus wurde eine Messapparatur entworfen und verwirklicht, mit welcher selbst während einer laufenden Messung die Temperatur einer Probe über einen weiten Bereich präzise reguliert werden kann. Damit bietet diese Apparatur vielseitige Anwendungsmöglichkeiten bei der Positronenspektroskopie

Literaturverzeichnis

- [Bak92] H. Baker (Hrsg.). *ASM Handbook*, Band 3 of *Alloy phase diagrams*. ASM International 1992.
- [Ber05] L. Bergmann und C. Schaefer. *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6, Festkörper*. Gruyter 2005.
- [Buh04] J. Buha, P.R. Munroe, R.N. Lumley, A.G. Crosky, und A.J.Hill. Positron studies of precipitation in 6061 aluminium alloy. *Materials Forum* **28**: 1028–1033 (2004).
- [Cha07a] C.S.T. Chang. Persönliche mitteilung, 2007.
- [Cha07b] J.H. Chang. Table of nuclids. Korea Atomic Energy Research Institute, Juli 2007. <http://atom.kaeri.re.kr>.
- [Dlu87] Günter Dlubek. Positron studies of decomposition phenomena in al alloys. *Materials Science Forum* **13/14**: 15–36 (1987).
- [Dup98] A. Dupasquier, P. Folegati, N. de Diego, und A. Somoza. Current positron studies of structural modifications in age-hardenable metallic systems. *Journal of Physics: Condensed Matter* **10**: 10409–10422 (1998).
- [Dut91] I. Dutta und S.M. Allen. A calorimetric study of precipitation in commercial aluminium alloy 6061. *Journal of Material Science Letters* **10**: 323–326 (1991).
- [Edw98] G.A. Edwards, K. Stiller, G.L. Dunlop, und M.J. Couper. The precipitation sequence in al-mg-si alloys. *Acta Materialia* **46**: 3893–3904 (1998).
- [Eic06] P. Eich. Ortsaufgelöste bestimmung der schädigung an ermüdetem karb-onstahl. Diplomarbeit, Universität Bonn, 2006.
- [Föll07] H. Föll. Defekte in kristallen. Lehrstuhl für Allgemeine Materialwissenschaften, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Juni 2007. http://www.techfak.uni-kiel.de/matwis/amat/def_ge/makeindex.html.
- [Got07] G. Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer 2007.

- [Haa94] P. Haasen. *Physikalische Metallkunde*. Springer 1994.
- [Haa06] M. Haaks, T.E.M. Staab, und K. Maier. Analyzing the high-momentum part of positron annihilation doppler spectra with a single germanium detector. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A* **569.3**: 829–836 (2006).
- [Hai07] F. Haider. Materialphysik ii. Institut für Physik, Universität Augsburg, September 2007. <http://www.physik.uni-augsburg.de/ferdi/skript/teil2/node4.html>.
- [Hel82] R.G. Helmer und C. M. McCullagh. Gauss vii, a computer program for the analysis of β -ray spectra from ge semiconductor spectrometers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **206**: 477–488 (1982).
- [Iba02] H. Ibach und H. Lüth. *Festkörperphysik, Einführung in die Grundlagen*. 6 Auflage, Springer 2002.
- [Jac72] M.H. Jacobs. The structure of the metastable precipitates formed during ageing of an al-mg-si alloy. *Philosophical Magazine* **26**: 1–13 (1972).
- [Kar69] A. Karpeles. Initiation functions for formation of ge-68, zn-65 and na-22 by deuteron irradiation of gallium and aluminum. *Radiochimica Acta* **12**: 212 (1969).
- [Kit02] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg 2002.
- [Klo07] B. Klobes. Untersuchungen zu frühstadien des ausscheidungsbildung in almg-si-legierungen. Diplomarbeit, Universität Bonn, 2007.
- [LB91] Landolt-Börnstein. *Neue Serie - Gruppe III: Atomare Fehlstellen in Metallen*, Band 25. Springer 1991.
- [Mai07] K. Maier. Persönliche Mitteilung, 2007.
- [Mar01] C.D. Marioara, S. J. Andersen, J. Jansen, und H.W. Zandbergen. Atomic model for gp-zones in a 6082 al-mg-si system. *Acta Materialia* **49**: 321–328 (2001).
- [Mat00] K. Matsuda, T. Kawabata, Y. Uetani, T. Sato, A. Kamio, und S. Ikeno. Hrtem observation of gp zones and metastable phase in al-mg-si alloys. *Materials Science Forum Vols.* **331-337**: 989–994 (2000).
- [Mur98] M. Murayama, K. Hono, M. Saga, und M. Kikuchi. Atom probe studies on the early stages of precipitation in al-mg-si alloys. *Materials Science and Engineering A* **250.1**: 127–132 (1998).
- [Mur99] M. Murayama und K. Hono. Pre-precipitate clusters and precipitation processes in al-mg-si alloys. *Acta Materialia* **47.5**: 1537–1548 (1999).

- [Nie80] R.M. Nieminen und J. Oliva. Theory of positronium formation and positron emission at metal-surfaces. *Physical Review B* **22.5**: 2226–2247 (1980).
- [Røy06] J. Røyset, T. Stene, J.A. Sæter, und O. Reiso. The effect of intermediate storage temperature and time on the age hardening response of al-mg-si alloys. *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. Proceedings of the 4th International Conference on Aluminum Alloys, 1994.
- [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.
- [Son02] S. Sonnenberger. Verformungsverhalten von technischen aluminiumlegierungen. Diplomarbeit, Universität Bonn, 2002.
- [Tha94] B. Thanaboonsombut und T.H. Sanders. A review of the physical metallurgy of 6013, 1994.
- [Var69] L. Varnell und J. Trischuk. A peak-fitting and calibration program for ge(li) detectors. *Nuclear Instruments and Methods* **76**: 109 (1969).
- [Vol89] F. Vollertsen und S. Vogler. *Werkstoffeigenschaften und Mikrostruktur*. Hanser 1989.
- [Wid99] T. Wider, K. Maier, und U. Holzwarth. Temperatur-dependant positron trapping in copper and aluminum tubes after tensile deformation. *Phys. Rev. B* 60 Seiten 179–190 (1999).
- [Yam00] K. Yamada, T. Sato, und A. Kamio. Effects of quenching conditions on two-step aging behavior of al-mg-si alloys. *Materials Science Forum* **331-337**: 669–674 (2000).
- [Zol71] H. Zoller und A. Ried. Metallurgical aspects in development of almg-si alloys with a low sensitivity to quenching. *Zeitschrift für Metallkunde* **62**: 354–358 (1971).

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Professor Karl Maier. In seiner Arbeitsgruppe hatte ich stets genügend Raum, eigene Ideen umzusetzen und konnte dennoch in kniffligen Situationen jederzeit Rat einholen, technischen wie praktischen.

Herrn PD Dr. Klaus Lehnertz danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Den Doktoren Matz Haaks und Torsten Staab danke ich für die Betreuung dieser Arbeit.

Den Kollegen in der Arbeitsgruppe danke ich für die gute Zeit und die geleistete Unterstützung, insbesondere Dipl.-Phys. Benedikt Klobes, dessen Arbeit mit der meinen großteils Hand in Hand ging.

Meinen Eltern gebührt der größte Dank. Ohne euch wäre mir dieses Studium nicht möglich gewesen wäre. Für ihre Geduld und Unterstützung danke ich auch meiner Freundin Steffi.

Nicht zuletzt noch ein Dankeschön an die Kollegen in der Feinmechanik Werkstatt, ohne deren tatkräftige Hilfe der Probenhalter nie einsatzfähig geworden wäre.