

Untersuchung von  
Einzelausscheidungen in  
Aluminiumlegierungen  
mit einem Positronenstrahl

von  
Osman Balarisi

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

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

im Dezember 2009



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. Reiner Vianden

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1	Defekte im Festkörper . . . . .	9
2.1.1	Nulldimensionale Baufehler - Punktdefekte . . . . .	11
2.1.2	Eindimensionale Baufehler - Versetzungen . . . . .	14
2.1.3	Mehrdimensionale Baufehler . . . . .	17
2.2	Verfestigungsmechanismen . . . . .	19
2.2.1	Versetzungsverfestigung . . . . .	22
2.2.2	Korngrenzenverfestigung . . . . .	22
2.2.3	Mischkristallhärtung . . . . .	23
2.2.4	Ausscheidungshärtung . . . . .	25
2.3	Aluminiumlegierungen . . . . .	31
2.3.1	Das System AlCu . . . . .	34
2.3.2	Das System AlMgSi . . . . .	39
2.4	Positronenspektroskopie . . . . .	42
2.4.1	Positronenquellen . . . . .	44
2.4.2	Positronen im Festkörper . . . . .	45
2.4.3	Wechselwirkung von Positronen mit Fehlstellen . . . . .	49
2.4.4	Methoden der Positronenspektroskopie . . . . .	50
<b>3</b>	<b>Experimentelle Grundlagen</b>	<b>53</b>
3.1	Untersuchte Materialien . . . . .	53
3.2	Geräte . . . . .	53
3.2.1	Rasterelektronenmikroskopie und EDX . . . . .	53
3.2.2	Die Bonner-Positronen-Mikrosonde (BPM) . . . . .	54
3.2.3	„Positrontopf“ mit einem Ge-Detektor (HMA) . . . . .	56
<b>4</b>	<b>Messung und Diskussion</b>	<b>61</b>
4.1	Probenpräparation . . . . .	61
4.2	Vorbereitende Untersuchungen . . . . .	63

4.3	Aufnahme der Messungen . . . . .	66
4.4	Auswertung und Diskussion . . . . .	69
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>77</b>
<b>6</b>	<b>Danksagung</b>	<b>79</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Aluminiumlegierungen zeichnen sich als Leichtmetalllegierungen insbesondere durch ein geringes Gewicht bei gleichzeitig mittleren bis hohen Festigkeiten aus. Daher werden sie als bevorzugte Konstruktionswerkstoffe überall dort eingesetzt, wo die Gewichtsersparnis zum entscheidenden Faktor wird, wie dies in der Flugzeugindustrie der Fall ist. Durch Zulegieren verschiedener Elemente lassen sich die Festigkeitswerte der Alulegierungen in weiten Grenzen erhöhen und auch andere Materialeigenschaften entscheidend beeinflussen.

Die Aluminiumindustrie hat sich nach der Entdeckung der Ausscheidungshärtung 1905 durch Alfred Wilm in kürzester Zeit zu einem der größten Industriezweige im Metallwesen entwickelt und konnte seitdem ein Anwendungsfeld nach dem anderen für ihre Produkte erschließen. Deshalb werden Aluminiumlegierungen oft und mit vielen Methoden untersucht. In dieser Arbeit werden AlCu und AlMgSi Legierungen als Probenmaterial verwendet, da diese Legierungsklassen zu den gebräuchlichsten und technologisch relevantesten Klassen gehören.

Der für diese Legierungsklassen relevante Härtungsmechanismus ist die Ausscheidungshärtung, bei der Ausscheidungen einer zweiten Phase als Hindernisse für die Bewegung von Versetzungen wirken und so zur Festigkeitssteigerung des Kristalls beitragen. Diese Ausscheidungen, die als Gleichgewichtsphase oder als metastabile Zwischenphasen vorliegen, entstehen durch eine geeignete Thermobehandlung aus einem übersättigten  $\alpha$ -Mischkristall. Die Zwischenphasen sind grundsätzlich metastabil, da sie über wesentlich höher liegende freie Enthalpie verfügen als die Gleichgewichtsphase. Darüber hinaus sind sie nanoskali dimensioniert und bekannt für ihre festigkeitssteigernde Wirkungen.

In dieser Arbeit werden die als inkohärente Ausscheidungen vorliegenden, intermetallischen Gleichgewichtsphasen  $\Theta$  bzw.  $\beta$  in Aluminiumlegierungen des

AlCu bzw. AlMgSi Systems untersucht. Diese stabilen Gleichgewichtsphasen entstehen durch direkte Ausscheidung aus der Matrix oder durch Vergrößerung von  $\Theta'$ - bzw.  $\beta'$ -Teilchen, indem die freie Energie beim Durchlauf der metastabilen Phasen sukzessiv abgesenkt wird. Diese Gleichgewichtspasen treten meist nach fortgeschrittener Überalterung auf und können keine festigkeitssteigernde Wirkung entfalten. Dies ist für die industrielle Anwendung unerwünscht, da dadurch der ganze Ausscheidungszyklus wiederholt werden muss. Daher sind genaue Kenntnisse über die Bildungsbedingungen der Gleichgewichtsphasen auch für die Industrie von besonderer Bedeutung.

Die Positronen-Annihilations-Spektroskopie (PAS) hat sich als Methode zur Untersuchung der Defekte in Aluminiumlegierungen bewährt. Jedoch sind bisher keine Anstrengungen unternommen worden, auch einzelne Ausscheidungen hinsichtlich ihrer defekt spezifischen Eigenschaften zu untersuchen. Dies wäre insbesondere im Hinblick auf eventuelle Referenzen besonders wünschenswert. Ausscheidungen der Gleichgewichtsphase liegen in der Größe im  $\mu\text{m}$ -Bereich und können somit mit einem feinfokussierten Positronenstrahl einzeln erfasst werden, wie es die Bonner Positronen Mikrosonde (BPM) zulässt. Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, mit einem feinfokussierten Positronenstrahl einzelne Ausscheidungen zu untersuchen.



# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

### 2.1 Defekte im Festkörper

Ein Idealkristall wird definiert als ein dreidimensionales, periodisches, unendliches Gitter von Bausteinen, deren Punktlagen die Symmetrie einer von insgesamt 230 Raumgruppen erfüllen. Alle Abweichungen von dieser streng periodischen Anordnung der Bausteine im Kristall werden Kristallbaufehler bzw. Kristalldefekte genannt.

Kristalle unterscheiden sich von Flüssigkristallen, polykristallinen sowie amorphen Festkörpern im Wesentlichen nur durch die vorhandene Fernordnung. Diese fehlt den nichtkristallinen Festkörpern ganz oder teilweise, sodass sie hauptsächlich durch die Nahordnung charakterisiert sind. Während ein Kristall einen Schmelzpunkt besitzt, verfügt der amorphe Festkörper über ein sich über einen Erweichungsbereich erstreckendes Schmelzverhalten und kann Röntgenstrahlen im Vergleich zum Kristall nicht beugen. Schließlich können kristalline und nichtkristalline Materialien voneinander durch die Zustandsdichte unterschieden werden. Amorphe Materialien besitzen abgesättigte, um einen Mittelwert gaußverteilte Bindungswinkel und Bindungsabstände zu den nächsten Nachbarn.

Viele Materialien liegen sowohl in kristalliner als auch in amorpher Form vor und existieren als Kristalle und als Gläser (unterkühlte Schmelzen), so kommt z.B.  $\text{SiO}_2$  amorph als Opal und kristallin als Quarz vor und erscheint dabei in unterschiedlichen, metastabilen Modifikationen verschiedenster Druck- und Temperaturbereiche<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Während Hochquarz, Tridymit und Christobalit mit einer Dichte von  $2,65 \text{ g cm}^{-3}$  als Temperaturmodifikationen von  $\text{SiO}_2$  in der Natur vorkommen, finden sich Coesit und Stishovit mit einer Dichte von  $3,01 \text{ g cm}^{-3}$  als Hochdruckmodifikationen in irdischen Gesteinen ausschließlich in der Nähe von Meteoritenkratern, so z.B. im Nördlinger Ries an der

Ein Idealkristall könnte aber nur am absoluten Nullpunkt existieren, daher sind alle Kristalle im thermodynamischen Gleichgewicht solchen Störungen ausgesetzt, daß alle Realkristalle niemals fehlerfrei vorkommen und stets Defekte aufweisen.

Diese Defekte äußern sich in makroskopisch und mikroskopisch erkennbaren Baufehlern, z.B. kristallinen, flüssigen oder gasförmigen Einschlüssen („Libelle“); Rissen; Parkettierung, wenn große Gitterblöcke versetzt werden und schließlich äußern sie sich in submikroskopisch, röntgenographisch oder elektronenmikroskopisch nachweisbaren Baufehlern, z.B. sehr kleinen, für sich alleine genommen fehlerfreien Gitterbereichen, die um geringe Winkelbeträge verschoben sind und eine Art Mosaikstruktur bilden; atomare Baufehler, wenn Atome oder Ionen falsch eingebaut werden.

Viele mechanische und elektrische Eigenschaften der kristallinen bzw. polykristallinen Werkstoffe werden maßgeblich von Defekten im Kristallgitter bestimmt, z.B. die Steuerung der elektrischen Leitfähigkeit über viele Größenordnungen durch wirtsfremde Beimengungen von anderswertigen Fremdatomen in das Wirtsgitter und diffusionsgesteuerte, temperaturabhängige Stofftransportphänomene, die gekoppelt an Leerstellen zur Härtung der Legierungen beitragen.

Die durch eine große Mannigfaltigkeit ausgezeichneten Kristallbaufehler können nach ihrer räumlichen Ausdehnung eingeteilt werden. Während nulldimensionale Punktdefekte die Leerstellen, Zwischengitteratome oder das bei Ionenkristallen in der Anionlücke eingefangene Elektron beschreiben, zählen zu den eindimensionalen Liniendefekten die Versetzungen als Störungen längs einer Linie. Schließlich werden die Korn- und Phasengrenzen bzw. alle Grenzflächen eines Kristalls als zweidimensionale Flächendefekte aufgefasst. Darüberhinaus kann man die Fremdphasen und Ausscheidungen, die häufig als dreidimensionale Volumendefekte bezeichnet werden, mit den zweidimensionalen Flächendefekten zusammen infolge ihrer gemeinsamen Phasengrenzfläche mit der Matrix im thermodynamischen Gleichgewicht als mehrdimensionale Defekte betrachten.

Eine sinnvolle experimentelle Untersuchung der Materie mit Positronen wird erst durch die Präsenz dieser Kristalldefekte ermöglicht.

Im folgenden wird auf einige wichtige, vor allem zur Festigkeitssteigerung re-

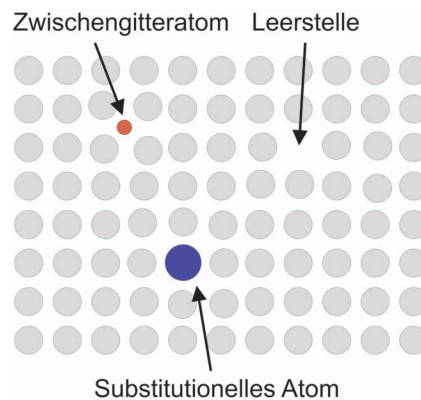
---

Grenze zwischen Schwäbischer und Fränkischer Alb. Diese bei  $\text{SiO}_2$ -reichem Nebengestein gebildeten Hochdruckminerale, deren ungewöhnlich hohe Dichten auf die Auswirkungen eines Meteoriteneinschlages vor ca. 15 Mill. Jahren zurückzuführen sind, existieren bei Raumtemperatur metastabil und wurden inzwischen auch syntetisch hergestellt, so z.B. Coesit bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  und ca.  $35 \cdot 10^3$  at. sowie Stishovit bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  und  $10^5$  at.

levante Kristalldefekttypen eingegangen.

### 2.1.1 Nulldimensionale Baufehler - Punktdefekte

Zu den Punktdefekten werden Einfachleerstellen, Zwischengitteratome sowie Fremdatome gezählt. Man spricht von substitutionellen Störstellen, wenn Atome natürlich vorkommender Fehlorderungen oder bewußt eindotierte Fremdatome andere Gitteratome auf regulären Gitterplätzen ersetzen (Abb. 2.1). Wandert ein Gitteratom aus dem Kristallinneren zur Kristalloberfläche und fehlt somit den regulären Gitterpunktlagen ein Atom, spricht man von „Schottky-Defekt“.



**Abbildung 2.1:** Verschiedene Punktdefekte. Alle Punktdefekte führen zu einer oben im Bild nicht dargestellten Verzerrung des Gitters und fungieren darüber hinaus als attraktive Potentiale für Positronen. Vor allem Leerstellen mit einem negativen Potential eignen sich als Positronenfallen und können das Positron auf seinem Diffusionsweg durch das Material bis zu seiner Annihilation binden.

Wird ein Atom aus seinem regulären Gitterplatz an einen sogenannten Zwischengitterplatz in den Raum zwischen den Atomen verschoben, spricht man von „Frenkel-Defekt“. Das Atom auf dem Zwischengitterplatz und die entstandene Leerstelle werden zusammen als Frenkel-Paar bezeichnet.

Solche Leerstellen können z.B. durch plastische Verformung oder auch durch Bestrahlen des Festkörpers mit schnellen Elektronen oder schweren Teilchen (Neutronen, Ionen) erzeugt werden. Die Leerstellen können sich abhängig von ihrer Beweglichkeit aneinander anlagern und Mehrfachleerstellen bis hin zu größeren Clustern bilden [Kop07]. Erfolgt die Dotierung durch sogenannte Ionenimplantation (Beschluß mit Ionen), kann gezielt eine geringe Konzentration gewünschter Fremdatome in ein Kristallgitter eingebracht werden. Der Bereich des Gitters, in den ein Ion eindringt, wird allerdings dabei oft gestört.

Daher muss man durch sogenanntes Tempern die entstandenen Schäden am Gitter wieder ausgleichen. Sind die Atome im Gitter regulär angeordnet, so entspricht dies einem Zustand der minimalen Energie. Beim Tempern können die Atome des gestörten Gitters durch die bei zunehmender Temperatur erhöhte Diffusion der Gitteratome leichter ihre reguläre Anordnung erreichen [Dem05]. Bei diesem als Tempern bezeichneten Wiederherstellen der Gleichgewichtskonzentrationen von Defekten werden Konzentrationen von Defekten durch das langsame Erwärmen und wieder Abkühlen erneut auf die Maxwell-Boltzmann-Form gebracht und diese entsprechend auf ein Minimum bzw. null reduziert [Ash05].

Die Zahl der Oberflächenplätze ist gegen die Zahl der Plätze im Volumen verschwindend klein, daher tragen beim Schottky-Defekt nur die Lücken zur Entropie bei, während beim Frenkel-Defekt sowohl das Atom als auch die Lücke im Zwischengitter unabhängig voneinander im Kristall verteilt sind und man deshalb zwei unabhängige Beiträge zur Entropie erhält [Iba02].

Da das Atom auf dem Zwischengitterplatz insbesondere in Metallen mit ihrer hohen Packungsdichte schlechter gebunden ist, setzt die Bildung eines Frenkel-Defekts eine Entropievermehrung voraus und erfordert bedingt durch die in der Umgebung eines Zwischengitteratoms ausgebildeten starken Gitterverzerrungen relativ große Energien (einige eV) [Kop07]. Die Bildungsenthalpie für Zwischengitteratome in Metallen liegt um einen Faktor 3 höher als die für Leerstellen, daher entstehen sie im thermodynamischen Gleichgewicht in einer vergleichsweise geringen Konzentration [Got07].

In Ionenkristallen wird bevorzugt, dass gleich viele Leerstellen für Kationen wie für Anionen entstehen, weil dann der Kristall insgesamt elektrisch neutral bleibt. Hier liegen die Bildungsenthalpien von Schottky- und Frenkel-Defekten nahe beieinander, sodass sich bei einer Erwärmung der Kristalle beide Defekttypen ausbilden [Iba02, Dem05].

Betrachtet wird im Folgenden ein Festkörper bestehend aus  $n$  Leerstellen und  $N$  Atom- oder Ionenrümpfen. Erfährt dieser beim Befördern einer Leerstelle aus dem Kristallinneren an die Kristalloberfläche eine Erhöhung der inneren Energie und eine Entropievermehrung, setzt ein Leerstellenbildungsmechanismus ein.

Geht man von der im thermodynamischen Gleichgewicht minimal werdenden Gibbs'schen Freien Energie  $G$  aus,

$$G = U - TS + pV \quad (2.1)$$

überführt diese in die für konstante Temperatur und konstantes Volumen

einen Minimalwert annehmende Helmholtzsche freie Energie  $F$

$$F = U - TS \quad (2.2)$$

und verknüpft die letztgenannte thermodynamische Größe nach dem Boltzmann-Prinzip mit der statistischen Größe Entropie,

$$S = n \cdot \sigma_{\text{Th}} + k_B \cdot \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (2.3)$$

läßt sich so daraus die Leerstellenkonzentration für einen Kristall bei einer gegebenen Temperatur  $T$  näherungsweise zu

$$c_L(T) = \frac{n}{N} = \exp\left[\frac{\sigma_{\text{Th}}^F}{k_B}\right] \cdot \exp\left[-\frac{\epsilon_v^F}{k_B T}\right] \quad (2.4)$$

bestimmen [Kop07]. Der hochgestellte Index  $F$  in *Glg.2.4* deutet an, dass die durch *Glg.2.1* gegebene Gibb'sche Freie Energie unter Anwendung von konstantem bzw. kleinem Druck in die Darstellung der Freien Energie überführt wurde.

Die Entropie (*Glg. 2.3*) setzt sich dabei aus zwei Anteilen zusammen. Der erste Term bezieht sich auf die thermische Entropie  $S_{\text{Th}}=n \cdot \sigma_{\text{Th}}$ , der zweite Term auf die Konfigurationsentropie  $S_{\text{Kf}}=k_B \cdot \ln W$ . Die thermodynamische Wahrscheinlichkeit  $W$  hat hierbei nach Boltzmann im thermodynamischen Gleichgewicht des Systems ein Maximum.

$\epsilon_v^F$  ist durch  $\Delta U=n \cdot \epsilon_v^F$  definiert und bezeichnet dabei die zur Beförderung eines Gitteratoms aus dem Kristallinneren an die Kristalloberfläche benötigte Energie und  $\sigma_{\text{Th}}^F$  gibt die Erhöhung der thermischen Entropie je erzeugte Leerstelle an. Die Konfigurationsentropie  $S_{\text{Kf}}$  beschreibt beim Vorhandensein von Leerstellen die Verteilungsmöglichkeiten der thermischen Energie des Kristalls auf mögliche Schwingungszustände des Kristallgitters.

Abgesehen von den in Form von dünnen, langen Kristallnadeln ausgebildeten Whiskern, die aus der Gasphase praktisch als defektfreie metallische Einkristalle abgeschieden werden, bleibt jedoch die in *Glg.2.4* theoretisch geforderte Realisierung reiner Stoffe - das theoretisch geforderte Verschwinden der Leerstellen bei der absoluten Nulltemperatur - in der Praxis nicht erfüllt, da sich bei tiefen Temperaturen keine kristallinen Gleichgewichtsformen ausbilden und die Leerstellen sich beim Annähern an die absolute Temperatur schon vorher „einfrieren“ und die Defekte sich aufgrund unterdrückter Diffusionsprozesse nicht ausheilen können. Punktdefekte kommen also selbst in einem Kristall vor, der sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet [Ash05].

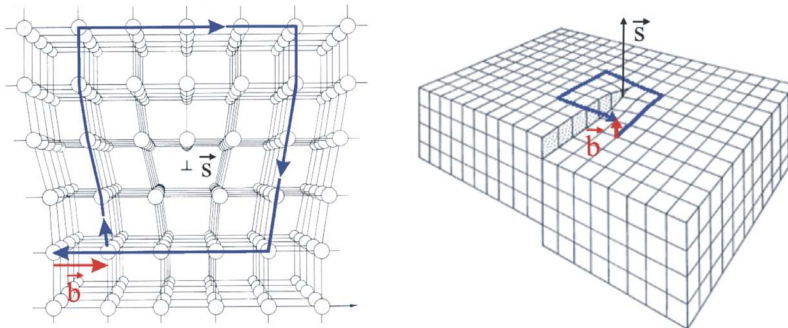
$\epsilon_v$  hat bei Edelmetallen einen Wert von etwa 1 eV und der Entropiefaktor

$\exp[\sigma_{\text{Th}}/k_B]$  eine Größenordnung von 10. Für die tatsächliche Leerstellenkonzentration ergibt sich bei Metallen am Schmelzpunkt gewöhnlich eine Größenordnung von  $10^{-4}$  [Kop07].

### 2.1.2 Eindimensionale Baufehler - Versetzungen

Unter eindimensionalen Defekten versteht man die Versetzungen als Störungen längs einer Linie. Dabei unterscheidet man die Stufen- und Schraubenversetzungen (Abb. 2.2). Versetzungen werden durch den Burgersvektor beschrieben. Um Richtung und Betrag des Burgersvektors zu ermitteln, betrachtet man einen beliebigen geschlossenen Umlauf um eine Versetzungslinie. Dieser startet von einem Gitterpunkt und endet an diesem, indem er den Defekt einkreist ohne ihn zu kreuzen. Dazu werden die Positionen des Gitterpunktes, bei dem dieser Umlauf abgeschlossen wurde, verglichen für einen Kristall mit und ohne Versetzung. Aus der Differenz der beiden Umläufe resultiert sich das überschüssige Stück bzw. die als Burgersvektor bezeichnete Gittertranslation.

Steht der Burgersvektor senkrecht auf der Versetzungslinie, so handelt es sich



**Abbildung 2.2:** Stufen- und Schraubenversetzung. Die linke Abbildung zeigt eine Stufenversetzung. Bei einem Burgers-Umlauf (blau) um eine Stufenversetzung entsteht ein Burgersvektor  $\vec{b}$  (rot). Dieser steht senkrecht auf der Versetzungslinie  $\vec{s}$ . Der Vektor  $\vec{s}$  zeigt aus der Papierebene heraus. Die rechte Abbildung zeigt eine Schraubenversetzung. Bei einem Burgers-Umlauf (blau) um eine Schraubenversetzung entsteht ein Burgersvektor  $\vec{b}$  (rot). Dieser verläuft parallel zu der Versetzungslinie  $\vec{s}$ . Versetzungen sind bei der plastischen Verformung der Metalle wesentlich beteiligt und sie beeinflussen entscheidend die beobachtete Festigkeit realer Kristalle, nach [Rea53, Wid99].

bei dieser Versetzung um eine Stufenversetzung. Liegt der Burgersvektor par-

allel zu der Versetzungslinie, so wird die Versetzung als Schraubenversetzung bezeichnet, da bei jedem Umlauf um die Versetzungslinie wendeltreppenartig von einer Atomebene in die nächste bewegt wird.

Man kann sich die Stufenversetzung in einem Kristall durch Einschleiben einer zusätzlichen Ebene von Atomen oder aber auch durch Entfernen einer schon vorhandenen Ebene von Atomen konstruiert denken.

Eine Stufenversetzung bewegt sich auf einer wohl definierten, von Burgersvektor und Versetzungslinie aufgespannten Gleitebene, die die Versetzungslinie überstreicht. Schraubenversetzung verfügt hingegen nicht über eine wohl definierte Gleitfläche, sie besitzt jedoch abhängig von der inneren Struktur eine Vorzugsebene. Man findet die Stufen- und Schraubenversetzung allerdings selten in reiner Form vor. Versetzungslinie und Burgersvektor können im allgemeinen jeden Winkel einschließen. In einem Fall zwischen den beiden Grenzfällen gibt es als Überlagerung dieser beiden Grenzformen beliebige Übergänge mit Schrauben- und Stufenanteil. Während bei der reinen Schraubenversetzung die Versetzungslinie notwendigerweise immer als eine Gerade vorliegt, kann die Versetzungslinie einer reinen Stufenversetzung von einer Geraden abweichen und einen kreisförmigen Verlauf aufweisen. Versetzungen enden nicht einfach im Kristall; sie bilden vielmehr Ringe oder sie enden an Oberflächen oder Defekten.

Versetzungen entstehen durch mechanische Verformungen oder bei Kristallisationsprozessen, wenn Temperatur- und Spannungsgradienten vorliegen. Sie stehen im thermodynamischen Gleichgewicht, treten jedoch nicht in nennenswertem Maße auf, wie es für Punktdefekte der Fall ist. Versetzungen - sowie Oberflächendefekte - sind aller Wahrscheinlichkeit nach metastabile Konfigurationen des Kristalls. Diese Defekte können praktisch „eingefroren“ werden, sobald der Kristall hinreichend langsam an das thermodynamische Gleichgewicht herangeführt wird [Ash05]. Versetzungen sind bei der plastischen Verformung der Metalle wesentlich beteiligt und sie beeinflussen bzw. bestimmen die beobachtete Festigkeit realer Kristalle sowie die Geschwindigkeit des Kristallwachstums und damit auch den Habitus<sup>2</sup> eines Kristalls, indem bei einem Keim bzw. Kristall die langsamer wachsenden Flächen ständig größer werden, bis die schneller wachsenden Flächen bzw. Netzebenen sich verkleinern oder gar ganz verschwinden. In einem polykristallinen Gefüge geht jedoch diese Polyeder-Gestalt der Einkristalle in der Regel vollständig

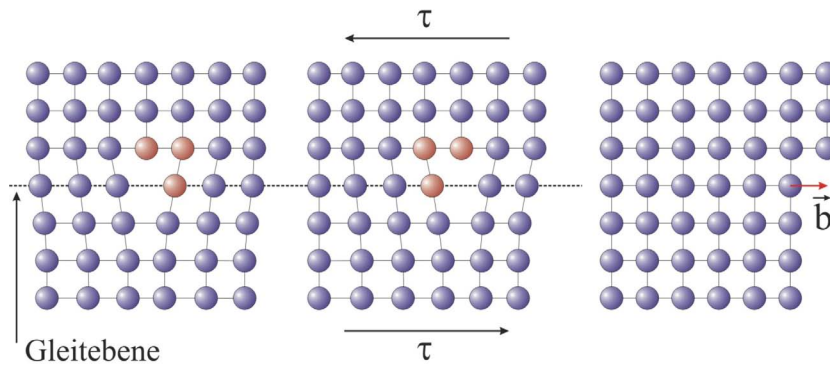
---

<sup>2</sup>Habitus: zur Beschreibung der Morphologie eines Kristalls verwendet man Begriffe wie Tracht (als die Menge aller an einem Kristall auftretenden, geometrischen Formen) und den Habitus als das relative Größenverhältnis der Flächen an einem Kristall. Es gibt drei unterschiedliche Habitusgrundtypen: isometrisch, planar oder tafelig und prismatisch oder nadelig ausgebildete Kristalle.

verloren, da viele spontan gebildete Keime, die zuerst ungehindert weiterwachsen können, sich schließlich durch gegenseitige Berührung (Bildung von Korngrenzen) bei der Entfaltung regelmäßiger Formen beeinträchtigen. Insbesondere kommt der Schraubenversetzung eine wachstumsfördernde Rolle zu, da die Stufe während des Wachstums erhalten bleibt, lagern sich Bausteine (Atome, Ionen) aus energetisch günstigen Gründen bevorzugt an einer Stufe an. Die Umgebung der Versetzungen stellt also Orte minimaler freier Energie dar.

Auch chemische Reaktionen wie Phasenumwandlungen oder Ätzungen laufen vorzugsweise an Versetzungen ab. Beim Ätzen bildet sich an einer Kristalloberfläche vorwiegend an den Austrittsstellen einer Versetzung ein Muster von Ätzgruben aus. Durch Zählen der letzteren unter dem Mikroskop läßt sich die Anzahl der Versetzungen pro Fläche ermitteln. Die Werte reichen von  $10^3 \text{ m}^{-2}$  bei den besten Germaniumkristallen bis zu  $10^{16} \text{ m}^{-2}$  bei den stark deformierten Metallen [Moo04].

Versetzungen werden bei der plastischen Verformung große Dienste zuge-



**Abbildung 2.3:** Das Abgleiten einer Versetzung durch das Kristallgitter erfolgt analog zur Bewegung eines Teppichs mittels einer hineingebrachten Falte. Die Verformung von Metallen läuft über die Wanderung von Versetzungen ab, daher ist es energetisch günstiger, wenn an der Oberfläche eine Stufenversetzung gebildet wird, die anschließend durch Lösen und Knüpfen von Bindungen zwischen direkt benachbarten Atomen mit minimalem Energieaufwand durch den Kristall geschoben wird.  $\tau$  ist die von außen wirkende Scherspannung, nach [Loe08].

schrieben. Wirkt eine Schubkraft parallel zu einer Atomreihe, so kann man mit realistischen Schubspannungen in einem idealen Kristall keine plastische Verformung hervorrufen, da alle Atome einer Netzebene gleichzeitig beansprucht bzw. auf einmal verschoben werden müssten. Da die Verformung von Metallen über die Wanderung von Versetzungen abläuft, ist es energie-



tisch günstiger, wenn an der Oberfläche eine Stufenversetzung gebildet wird, die anschließend durch Lösen und Knüpfen von Bindungen zwischen direkt benachbarten Atomen mit minimalem Energieaufwand durch den Kristall geschoben wird; analog zur Bewegung eines Teppichs mittels einer hineingebrachten Falte, die man leichter durch den Teppich schieben kann, als dass man ihn als ganzes über den Boden zu schieben versucht (*Abb. 2.3*) [Iba02, Kit06].

Die Energie einer Versetzung steigt linear mit dem Schubmodul, quadratisch mit dem Burgersvektor und logarithmisch mit dem Verhältnis aus Kristall- bzw. Korngröße zu Burgersvektor an. Da jedoch hierbei das Verhältnis Korngröße zu Burgersvektor sehr gross und zudem logarithmisch ist, ändert sich somit die Größenordnung - für realistische Kristallgrößen - nicht. Daher kann die Energie einer Versetzung pro Längeneinheit annähernd gleich zum halben Produkt aus Schubmodul und dem Quadrat des Burgersvektors angesetzt werden.

$$E \approx \frac{1}{2} G \cdot b^2 \quad (2.5)$$

Zerfällt eine Versetzung in Teilversetzungen, so kann die Versetzung ihre Energie theoretisch verringern; da aber parallele Versetzungen einander abstoßen, ist die damit verbundene Energie jedoch weitaus größer als die durch Aufspaltung gewonnene Energie. Eine Aufspaltung wird daher aus energetischen Gründen gemieden [Got07].

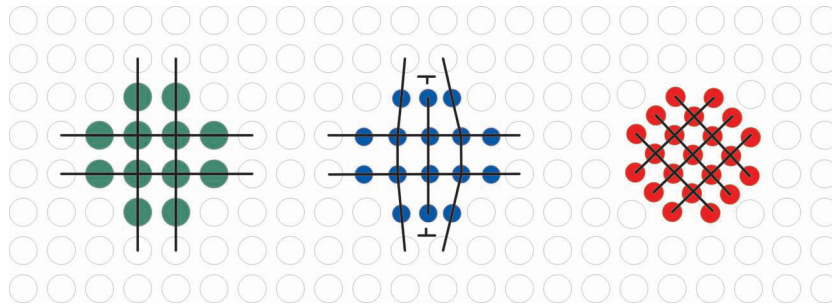
### 2.1.3 Mehrdimensionale Baufehler

Außer Leerstellen und Versetzungen kommen in einem Kristall auch Fehlstellen höherer Ordnung vor. Zu den zweidimensionalen Gitterfehlern zählen Grenzflächen wie Korn-, Zwillings- und Phasengrenzen sowie Stapelfehler. Dreidimensionale Defekte sind Ausscheidungen und Hohlräume.

Grenzflächen in einem Kristall entstehen durch das Auftreten von diskontinuierlichen Änderungen in der Gitterorientierung oder den Gitterabständen. Man spricht von kohärenten Grenzflächen, wenn diese Unterschiede durch elastische Gitterverzerrungen überbrückt werden und der Gitterzusammenhalt dabei erhalten bleibt.

Je größer der Unterschied zwischen den beiden Gitterbereichen wird, um so mehr werden Gitterfehler in die Grenzfläche eingebracht. Der Gitterzusammenhalt geht dadurch teilweise (teilkohärent) oder vollständig (inkohärent) verloren (*Abb. 2.4*).

Korngrenzen entstehen zumeist in einem polykristallinen Gefüge, wenn Kristallite (Körner) beim Wachstum der Keime aus der Schmelze durch gegenseitige Berührung keine regelmäßigen Formen entfalten können. Diese Kristal-



**Abbildung 2.4:** Phasengrenzflächen von kohärenten, teilkohärenten und inkohärenten Ausscheidungen im umgebenden Grundgitter. Diese unterscheiden sich im Wesentlichen in ihrer Kohärenz zum Grundgitter. Die schwarzen Linien symbolisieren Gitterebenen, die je nach Typ in Ausscheidung und Matrix fortgesetzt werden. Mit zunehmender Inkohärenz steigt die Gitterverzerrung und die elastische Energie an. Infolgedessen wird es energetisch günstiger, diesen Effekt durch das Einfügen von Versetzungen auszugleichen, nach [Klo07].

lite besitzen gleiche Kristallstruktur, sind im Gefüge statistisch verteilt und räumlich unterschiedlich orientiert. Der Grenzbereich gegeneinander stossender unterschiedlich orientierter Kristallite wird als Korngrenze bezeichnet. Dieser Grenzbereich ist inkohärent und beschränkt auf einen Saum weniger Atomabstände. Übliche Körner weisen in den meisten Metallen einen Durchmesser zwischen  $15 \mu\text{m}$  und  $250 \mu\text{m}$  auf [Ber08].

Ist das einzelne Korn selbst in sogenannte Subkörner unterteilt bzw. sind verschiedene Bereiche eines Einkristalls um geringe Winkel gegeneinander geneigt, so bezeichnet man ihre Grenzflächen als Kleinwinkelkorngrenzen, die sich aus einer Reihe von übereinander angeordneten Stufenversetzungen aufbauen. Relativ geringe Unterschiede in der Orientierung können also durch Einbau von Versetzungen ausgeglichen werden.

Sind gegeneinander verkippte Subkornbereiche auch noch um kleine Winkel verdreht, so wird eine solche Kleinwinkelkorngrenze von gemischten Versetzungen gebildet. Ist der Kipp- oder Drehwinkel größer als  $4^\circ$ , spricht man von Großwinkelkorngrenzen. Korngrenzen stellen Hindernisse für die Bewegung von Versetzungen dar.

Werden die einzelnen parallel (111) angeordneten, dichtestbesetzten Gitterebenen mit der Stapelfolge ...ABCABC... aufeinander gestapelt, entstehen kubisch flächenzentrierte Kristallgitter. Eine Aufeinanderstapelung einzelner parallel (001) angeordneter, dichtestbesetzter Gitterebenen mit der Stapelfolge ...ABAB... führt jedoch zum hexagonal dichtest gepacktem Kristallgitter. Treten Störungen in der normalen Schichtenfolge auf, spricht man von Stapelfehlern. Bei einer Störung durch Leerstellen z.B. in einer C-Ebene

...ABC $\overbrace{ABAB}$ CABC... ändert sich die Stapelfolge zu einem hexagonal dichtest gepackten Kristallgitter. Beobachtet werden solche Störungen insbesondere bei dichtest gepackten Metallkristallen und bei bestimmten Schichtstrukturen wie z.B. Graphit.

Bei einer aus zwei oder mehr Phasen bestehenden Legierung liegen an einer Phasengrenze nicht nur Bereiche unterschiedlicher Orientierung, sondern auch unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und Gitterstruktur vor. Abweichungen in Gitterstruktur und Gitterabstand bestimmen die Art der Phasengrenze. Ähnliche Phasen können kohärente bzw. teilkohärente Grenzflächen ausbilden.

Weisen beide Phasenstrukturen größere Unterschiede auf, bleibt deren Kohärenz in der Grenzfläche nicht erhalten und es wird eine inkohärente Phasengrenze gebildet, die einer Großwinkelkorngrenze entspricht [Ber08].

Entstehen Zweitphasen im festen Zustand durch Ausscheidung aus einer festen Matrix, können dabei anstatt inkohärenter Phasenteilchen zunächst kohärente oder teilkohärente Übergangsphasen auftreten, da die Bildung einer kohärenten Grenzfläche vergleichsweise wenig Energie erfordert.

Ausscheidungen und Korngrenzen führen zu elastischen Verzerrungen im Kristallgitter. Da diese Verzerrungen potentielle Energie besitzen, bringen sie den Kristall in einen energetisch ungünstigen Zustand. Erreicht wird ein energetisch günstiger Zustand durch die Bildung von Versetzungen und Leerstellen im Umfeld von Ausscheidungen und Korngrenzen [Vol89].

Ausscheidungen sind Hindernisse für die Bewegung von Versetzungen und tragen zur Steigerung der Festigkeit eines Werkstoffs wesentlich bei. Auf diese sogenannte Ausscheidungshärtung wird in *Kapitel 2.2.4* näher eingegangen.

## 2.2 Verfestigungsmechanismen

Der Festkörper reagiert auf eine äußere Kraft mit einer durch das Hookesche Gesetz beschriebene Formänderung, nämlich Dehnung  $\epsilon$  und Scherung  $\gamma$

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (2.6)$$

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (2.7)$$

Gewöhnlich ist Elastizitätsmodul  $E$  größer als Schubmodul  $G$ , d.h. das Material leistet bei Zugspannung  $\sigma$  einen größeren Widerstand gegen Verformung als bei Schubspannung  $\tau$  [Got07]. Hoher Elastizitätsmodul bedeutet also starke Bindungen und hohe Packungsdichte des Festkörpers.

Unter Einwirkung einer äußeren Kraft äußert sich das mechanische Verhalten

eines Festkörpers entweder in einer Festigkeit, wenn die Widerstandsfähigkeit äußere Belastung aushält, oder in einer Verformbarkeit. Man unterscheidet

1. reversible Verformung, wenn der Festkörper bei Entlastung seine ursprüngliche Form einnimmt.
2. irreversible Verformung, wenn die Formänderung nach Entlastung bleibt.
3. Bruch, wenn Bindungen benachbarter Atome gebrochen werden und Risse sich in makroskopischen Bereichen ausbreiten

Erfolgt die bleibende Formänderung nach Überschreiten eines als Streckgrenze bezeichneten Schwellwertes, dem Ende des elastischen Bereichs, dann liegt eine plastische Verformung vor. Bei dieser Verformung ändert der Festkörper zwar seine Gestalt, jedoch nicht seine Kristallstruktur. Die Formänderung wird makroskopisch durch Dehnungen und Schiebungen hervorgerufen, mikroskopisch ist sie hingegen nur durch Schiebungen möglich, sodass die Längenänderungen durch Gleiten verwirklicht werden. Dabei werden ganze Kristallbereiche längs einer Ebene um ein ganzzahliges Vielfaches des Atomabstandes in einer Ebene verschoben. Die Entstehung der Gleitstufen auf der Oberfläche wird auf solche Gleitung zurückgeführt.

Steht eine in den Kristall eingeschobene Halbebene z.B. einer Lücke gegenüber, dann befindet sich die Versetzung im allgemeinen im Zustand niedrigerer Energie. Die Versetzung muss beim Vorbeischieben an einer gegenüberliegenden Ebene nun einen Sattelpunkt maximaler Energie überwinden.

Zur Aktivierung dieser Bewegung wird eine dem auf der Gleitebene herrschenden Schubpotential entsprechende Kraft benötigt, sodass die Versetzung in ihrer Bewegung das sogenannte periodische Peierlspotential  $\tau_P$  speist

$$\tau_P \propto G \cdot \exp\left[-\frac{d}{b}\right] \quad (2.8)$$

Dieses Potential ist proportional zum Schubmodul, aber es wird kleiner mit steigendem Gleitebenenabstand  $d$  und abnehmendem Burgersvektor  $b$  infolge exponentieller Abhängigkeit von den zwei letztgenannten Größen. Das bedeutet, eine Versetzung sucht sich zum Wandern ein solches aus  $\{hkl\}$ -Gleitebene und  $\langle uvw \rangle$ -Gleitrichtung bestehende Gleitsystem, welches den geringsten Widerstand entgegensetzt.

In kfz-Kristallen<sup>3</sup> (Cu, Au, Al) erfolgt daher die Gleitung ausschließlich auf

---

<sup>3</sup>kfz: kubisch flächen zentriert

{111}<110>-Gleitsystemen; denn hierauf ist das Peierlspotential am kleinsten. Verdeutlicht wird dies durch die Betrachtung des benachbarten Netzebenenabstandes in einem kubischen System mit Gitterparameter  $a_0$

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.9)$$

In kfz-Kristallen wird der Gleitebenenabstand  $d_{hkl}$  für {111}-Ebenen am größten und der Burgersvektor  $b$  wird in <110>-Richtungen am kleinsten, da die Atome in diesen dichtest gepackten Richtungen einander berühren. Das Peierlspotential wird also insgesamt herabgesetzt. Die Peierlsspannung wird in anderen Gleitsystemen eben durch diese exponentielle Abhängigkeit ( $d/b$ ) viel größer und dadurch wird auch eine Bearbeitung des Materials insgesamt schlechter.

Da es in kubischen Kristallen vier {111}-Ebenen mit je drei <110>-Richtungen gibt, verfügen kfz-Kristalle über 12 verschiedene Gleitsysteme; das Wirksamwerden von 4 äquivalenten (111)-Ebenen macht eben diese Metalle besonders weich, dehn- und hämmerbar. Gold kann z.B. zu einer so dünnen Folie ausgehämmt werden, das es das Licht schwach grün durchscheinen lässt [Bo87]. In Kristallen mit hexagonal dichtester Kugelpackung (Mg, Zn, Ti, Be) gibt es hingegen nur eine Gleitebene, nämlich (0001)-Ebene mit 3 Gleitrichtungen <11 $\bar{2}$ 0>. Hexagonale Kristalle besitzen also nur drei verschiedene Gleitsysteme und daher sind sie weniger gut verformbar.

Kristalle, die den kubisch-innenzentrierten Wolfram-Strukturtyp (W, Li, Mo, Na) aufweisen, sind im Vergleich zu Kristallen der hexagonalen und kubisch-flächenzentrierten Symmetrie noch spröder.

Übersteigt die Peierlsspannung die Bruchspannung, dann kann keine Versetzungsbewegung vor Eintreten des Bruches auftreten, was bei geringsymmetrischen Kristallstrukturen (Keramiken, intermetallische Phasen) beobachtet wird; dieses Verhalten wird als spröde bezeichnet.

Versetzungen können sich auch quer zu der Gleitebene bewegen. Man spricht dann vom Klettern. Dieses wird durch thermische Leerstellen im Kristall aktiviert, indem bei Stufenversetzungen Leerstellen bzw. Zwischengitteratome emittiert bzw. absorbiert werden. Hierauf wird weiter nicht eingegangen.

In der Luftfahrt- und Automobilindustrie ist eine Verformung der Werkstoffe unerwünscht. Von diesen Materialien wird eine hohe Streckgrenze erwartet, damit sie im Gebrauch nur elastische Verformung aufweisen.

Entsprechend den Anforderungen, die in der Technik, der Industrie oder alltäglichem Gebrauch an die Materialien gestellt werden, gilt es, das Verformungsvermögen, das von der Struktur, dem Gefüge und den äusseren Beanspruchungen abhängt, festigkeitssteigernd zu modifizieren.

Das Grundprinzip jeder Härtung beruht darauf, die Bewegung von Versetzungen zu behindern, indem ihnen Hindernisse in den Weg gelegt werden. Hierzu werden nun im folgenden einige Methoden vorgestellt.

### 2.2.1 Versetzungsverfestigung

Unter Versetzungsverfestigung versteht man Verformungs- oder Kaltverfestigung. Werden die im Material vorhandenen Versetzungsquellen durch Verformung aktiviert, so führt dies ständig zur Erzeugung von neuen Versetzungen (Frank-Read-Mechanismus) und im Bereich der Verformung zu einer Erhöhung der Versetzungsdichte. Somit behindern sich Versetzungen in einem metallischen Werkstoff mit zunehmender Versetzungsdichte untereinander, z.B. dadurch, dass sich Versetzungen des gleichen Gleitsystems aufstauen oder mit Versetzungen aus anderen Gleitsystemen wechselwirken. Die Festigkeitssteigerung erfolgt schon durch mechanische Beanspruchung beim Herstellungsprozess (Kaltwalzen, Tiefziehen von Stahlblechen für Karosserieböden).

Weitreichende Spannungsfelder, die vorwiegend auf die übrigen Versetzungen im Kristall zurückgehen, wirken als Hindernisse für das Gleiten von Versetzungen. Der mittlere Abstand zwischen den Versetzungen ist dabei umgekehrt proportional zur Quadratwurzel der Versetzungsdichte. Für den maximalen Hinderniswiderstand (Schub- bzw Fließspannung) ergibt sich

$$\tau \propto Gb\sqrt{\rho} \quad (2.10)$$

Für ein unverformtes Metall mit  $b = 4 \cdot 10^{-10}$  m und typischer Versetzungsdichte  $\rho = 10^6 \text{ cm}^{-2}$ , erhält man den Wert  $\tau = 4 \cdot 10^{-5}$  G. Wird jedoch das unverformte Material (z.B. Kupfer) stark verformt, wodurch die Versetzungsdichte auf  $\rho = 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  ansteigt, so erhöht sich die Fließspannung um den Faktor 100 auf  $\tau = 4 \cdot 10^{-4}$  G, also auf einen Wert, der dominierend zum Widerstand beiträgt [Boh95].

Die hohen Spannungskonzentrationen, die bei dieser Verfestigung entstehen, wirken sich nachteilig aus, da die Duktilität durch diese verringert und eine eventuelle Bruchbildung begünstigt wird. Diese Methode wird für technische Anwendungen begrenzt eingesetzt, nicht zuletzt deshalb, weil bei Temperaturerhöhung (z.B. Schweißen) die erreichte Festigkeit durch Erholung wieder verlorengeht.

### 2.2.2 Korngrenzenverfestigung

Unter Korngrenzenverfestigung versteht man Feinkornhärtung oder Kornfeinung. Hierbei wird der Werkstoff (Stahl, Al, Ti) durch mechanische Be-

anspruchung (Schmieden) verfestigt. Die Bewegung von Versetzungen wird durch Korngrenzen behindert. Somit wirken Korngrenzen als Hindernisse für die Bewegung von Versetzungen. Wird ein polykristallines Material mechanisch beansprucht, beginnt die Verformung in günstig orientierten Körnern und es wird eine aus mehreren hintereinander angeordneten Versetzungen bestehende Mehrfachgleitung herbeigeführt. An den Korngrenzen bildet sich ein Aufstau von Versetzungen und es kommt zur Überlagerung der Spannungsfelder. Bei einer bestimmten Anzahl von aufgestauten Versetzungen („Aufstaulänge“) wird der Korngrenzenwiderstand überwunden, sodass die plastische Verformung ins Nachbarkorn überspringen kann. Dies wird durch die Hall-Petch-Beziehung beschrieben, bei der sich die kritische Schubspannung umgekehrt proportional zur Quadratwurzel des Korndurchmessers verhält

$$\tau \propto \frac{1}{\sqrt{d}} \quad (2.11)$$

Da in ein Korn nur eine bestimmte Anzahl von Versetzungen hineinpaßt, wird die Aufstaulänge durch den Korndurchmesser begrenzt. Besitzt ein polykristalliner Werkstoff ein grobkörniges Gefüge (große Korngröße), erfährt er nur leichtere plastische Verformung, da die auf die Korngrenzen wirkende Kraft (proportional zu Aufstaulänge bzw. Anzahl der aneinandergereihten Versetzungen) steigt.

Hat das polykristalline Material hingegen ein feinkörniges Gefüge (kleinere Korngröße), so bleibt die Kraftwirkung auf die Korngrenzen relativ gering und das Material wird schwerer plastisch verformt. Dass sich Versetzungen in einem feinkörnigeren schneller als in einem grobkörnigeren Material an den Korngrenzen aufstauen, verhilft den feinkörnigen Stoffen zu einer höheren Festigkeit.

### 2.2.3 Mischkristallhärtung

Unter Mischkristallverfestigung versteht man die Härtung durch Wechselwirkung zwischen Versetzungen und Fremdatomen. Diese Fremdatome sind als statistisch verteilte Punktdefekte substitutionell (reguläre Gitterpunkte besetzend) oder interstitiell (Zwischengitterplätze besetzend) in das Matrixgitter eingebettet bzw. hinzulegiert. Sie behindern das Wandern von Versetzungen durch elastische, chemische und elektrische Wechselwirkungen.

Dabei verursachen Fremdatome bzw. Legierungsatome eine symmetrische Verzerrung ihrer Umgebung, wodurch die Versetzungsbewegungen erschwert werden. Die Mischkristallhärtung ist relativ temperaturbeständig und die Löslichkeit der Atome nimmt bei Temperaturerhöhung im Allgemeinen zu,

jedoch haben die Atome, die einen großen Effekt bezüglich der Steigerung der Härte verursachen, nur geringe Löslichkeit; daher wird nur mäßige Festigkeitssteigerung erzielt. Die Festigkeitserhöhung durch Mischkristallbildung kann mit einer Abhängigkeit von Atomradienunterschied, Schubmodul und Fremdatomkonzentration beschrieben werden. Bei verdünnten Mischkristallen ist die Mischkristallverfestigung bzw. die Schubspannung allgemein zur Wurzel der Fremdatomkonzentration (Gehalt an gelösten Atomen)  $c$  proportional

$$\tau \propto \sqrt{c} \quad (2.12)$$

Die elastische Wechselwirkung hängt von Atomradienunterschied und dem Schubmodul ab. Hierbei unterscheidet man die parelastische von der dielastischen Wechselwirkung.

Die parelastische Wechselwirkung beschreibt die Wechselwirkung zwischen Fremdatom und der Versetzung. Die letzteren zwei wechselwirken miteinander mittels ihrer elastischen Spannungsfelder, die auf den Atomradienunterschied zwischen Fremd- und Matrixatom und die dadurch verursachte Gitterverzerrung zurückzuführen sind. Fremdatome minimieren ihre an elastische Verzerrung verbundene Energie beim Aufenthalt an einer Versetzung. Bei einer Trennung der „abundierenden“ Versetzung von einem Fremdatom nimmt die elastische Energie des Fremdtoms wieder zu und diese wird als rücktreibende Kraft auf die Versetzung aufgewendet. Die Überwindung dieser Kraft äussert sich schließlich in einer erhöhten kritischen Schubspannung gegenüber derjenigen der reinen Matrix.

Die elastische Wechselwirkung beruht auf dem veränderten Schubmodul. Besitzen Fremd- und Matrixatome unterschiedliche Schubmodule, dann ergibt sich daraus ein Energieunterschied gegenüber dem reinen Metall. Da die Energie einer Versetzung zum Schubmodul proportional ist, wird auch der Beitrag des vom Fremdatom eingenommenen Volumens zur Gesamtenergie der Versetzung anders sein.

Chemische Wechselwirkung beschreibt die Abhängigkeit der Stapelfehlenergie von der Zusammensetzung. Die Stapelfehlenergie nimmt gewöhnlich mit zunehmender Fremdatomkonzentration ab. Fremdatome wandern daher bevorzugt zu Versetzungen, um durch Konzentrationserhöhung die Stapelfehlenergie zu verringern. Dies wirkt sich positiv auf die Energiebilanz im Kristall aus, jedoch führt abnehmende Stapelfehlenergie zur Erhöhung der Aufspaltungsweite von Teilversetzungen. Dadurch verringert sich die Gesamtenergie, sodass diese Teilversetzungen schwerer wieder zusammengeführt werden, wenn eine Versetzung durch den Kristall bewegt werden soll [Got07], [Hor08].



Hierbei sollte die Natur, die die prominentesten Beispiele zu den entscheidend an den endogenen Prozessen zur Gestaltung der Erdoberfläche (Erdkruste bzw. Erdmantel) beteiligten Mischkristallen - zumindest deren Bildung betreffend - liefert, nicht unerwähnt bleiben; diese aus der silikatischen Schmelze entstandenen, gesteinsbildenden Mineralien mit vulkanischem oder plutonischem Ursprung kommen als Mischkristalle vor, z.B. Olivine als Insel-silikat oder Pyroxene aus der Familie der Feldspäte als Gerüstsilikat, jeweils als Mischkristalle der vollständig mischbaren, reinen Endgliedern.

### 2.2.4 Ausscheidungshärtung

Die Ausscheidungshärtung, als wichtigste Methode zur Härtung metallischer Werkstoffe, beruht darauf, dass sich eine zweite Phase bei einer Entmischung der Legierung als feinverteilte Partikel im Grundgitter (Matrix) ausscheidet. Diese Ausscheidungen wirken als starke Hindernisse für die Bewegung von Versetzungen und tragen zur Festigkeitssteigerung bei; daher spricht man von Ausscheidungshärtung.

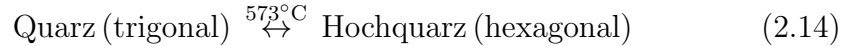
Dazu muss aber vorher im festen Material eine Ausscheidung vorliegen. Diese ist eine von möglichen Reaktionen, die sich im festen Zustand abspielen; Läuft eine Phasenumwandlung nur in einer Richtung, z.B. die Bildung von Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\bar{3}m$ ) aus Aragonit ( $\text{CaCO}_3$ ,  $mmm$ ) beim trockenen Erhitzen auf 400 bis 500 °C, so spricht man von einer monotropen (irreversibel) Phasenumwandlung



Je höher die Temperatur, um so rascher erfolgt die Phasenumwandlung. Ebenso wird sie durch die Anwesenheit von Wasser und gelösten Stoffen begünstigt, bspw. vollzieht sich in einer wässrigen NaCl-Lösung die Umwandlung bereits bei 80 °C. Dieses Verhalten kennt man auch vom Kohlenstoff, der als Graphit (hexagonal) und Diamant (kubisch) vorkommt. Calcit und Graphit bilden also die beständigeren Phasen gegenüber Aragonit und Diamant, die bei Raumtemperaturen u.U. sogar über geologische Zeiträume hinweg metastabil existieren können, jedoch bei einer Änderung der Zustandsvariablen stets monotrop in ihren stabilen Zustand übergehen [Str77].

Die Umwandlung des Aragonits in den Calcit eignet sich zur Echtheitsprüfung von archäologischen Skulpturen aus Marmor mit Hilfe von z.B. Röntgenstrukturanalyse oder Neutronen-Aktivierungsanalyse. Da sich an der Skulptur unter Witterungsverhältnissen über große Zeiträume hinweg eine Millimeter bis Mikrometer dicke Petina aus Calcit bildet, während das Innere der Skulptur unverändert aus Aragonit besteht.

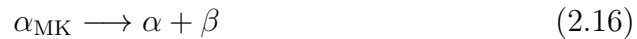
Erfolgt die Phasenumwandlung vor- und rückwärts, z.B. der Übergang<sup>4</sup> des trigonal kristallisierenden Quarz ( $\text{SiO}_2$ , Punktgruppe 32) beim Erhitzen auf  $573^\circ\text{C}$  in den hexagonalen Hochquarz ( $\text{SiO}_2$ , Punktgruppe 622) - umgekehrt kommt es beim Abkühlen auf diese Umwandlungstemperatur wieder prompt zur Bildung von Quarz - , spricht man von einer enantiotropen Phasenumwandlung



Entstehen aus  $\alpha$  zwei Phasen z.B.  $\beta$  und  $\gamma$  , spricht man von einer eutektoiden Umwandlung



Bei einer Ausscheidung wird ausgenutzt, dass die Löslichkeit für ein oder mehrere Legierungselemente (Fremdatome) mit sinkender Temperatur abnimmt. Überschreitet der Fremdatomgehalt einen kritischen Wert bzw. die Löslichkeitsgrenze, erfolgt eine Entmischung, indem sich der mit gelösten B-Atomen übersättigte einphasige  $\alpha$ -Mischkristall  $\alpha_{\text{MK}}$  durch Diffusion in eine Zweiphasenlegierung  $\alpha + \beta$  umwandelt.



Der Kristall  $\beta$  (Ausscheidung) wird in  $\alpha$  (Matrix) neu gebildet. Dabei ändert das Letztere nur seine Zusammensetzung von übersättigtem  $\alpha_{\text{MK}}$  auf  $\alpha$  (Gleichgewicht), jedoch nicht seine Kristallstruktur [Hor08].

In den Kristallen werden in der Regel nur Atome gelöst. Liegen molekulare Gase, wie  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  oder molekulare Flüssigkeit wie  $\text{H}_2\text{O}$  vor, so müssen diese erst dissoziieren, bevor sie in Lösung gehen. Da es bei Ausscheidung um Atome geht, wird infolge des angestrebten thermodynamischen Gleichgewichtes eine neue Phase als Reaktionsprodukt erwartet. Um den Gleichgewichtszustand zu erreichen, müssen Atome vor allem diffusionsgesteuert die Plätze tauschen. Begünstigt werden diese zur Entstehung einer neuen Phase beitragenden Prozesse durch Kristallkeime, deren Bildung eine Aktivierungsenergie  $\Delta G$  zum Überwinden der Energiebarriere erfordert. Die Zahl der wachstumfähigen Keime verhält sich dabei einem Boltzmannfaktor proportional, dessen Exponent durch das Verhältnis der Aktivierungsenergie  $\Delta G$  zur

---

<sup>4</sup>Diese in der Keramik als Quarzsprung bezeichnete Umwandlung vollzieht sich bei  $573^\circ\text{C}$ , wobei der trigonal kristallisierende Quarz in den hexagonalen übergeht. Dies macht sich durch eine abrupte Änderung der Symmetrieelemente bzw. Symmetrieeigenschaften bemerkbar und ist mit einer beträchtlichen Volumenkontraktion bzw. Expansion der Quarzkörner verbunden, da dies zu erheblichen Spannungen im Gefüge führt, werden quarzhaltige Produkte zur Vermeidung der Haarrisse in keramischen Glasuren über diesen Quarzsprung langsam abgekühlt bzw. aufgeheizt [Str77].

termischen Energie  $kT$  bestimmt wird; mit abnehmender Aktivierungsenergie bzw. zunehmender Unterkühlung unter die Gleichgewichtstemperatur bilden sich immer mehr wachstumfähige Keime. Die Bildung einer neuen Phase setzt also immer eine gewisse Unterkühlung voraus.

Für Ausscheidungen benötigte Atome werden dabei durch Fremddiffusion befördert. Bei Keimbildung bzw. Keimwachstum müssen im Inneren des Festkörpers Grenzflächen aufgebaut und oft das Gitter der umgebenden Matrix verzerrt werden; dies alles kostet Energie und beeinflusst die Keimbildung.

Um u.a. die textuelle<sup>5</sup> Beschaffenheit des Festkörpers, die Wirkungsweise von Ausscheidungen auf die Versetzungsbewegung und die daraus folgenden Konsequenzen beurteilen zu können, werden zu deren Beschreibung die dem Grundgitter und der Ausscheidung gemeinsamen Phasengrenzflächen hinzugezogen.

Drei Arten von Phasengrenzen werden unterschieden, nämlich kohärente, teilkohärente oder inkohärente Phasengrenzen. Diese Unterteilung bezieht sich auf die unterschiedlichen Gitterparameter von Ausscheidung und Matrix. Kohärente Ausscheidungen treten bei Legierungselementen mit ähnlichen Gitterparametern von Ausscheidung und Matrix auf. Gute Übereinstimmung der Gitterparameter von Ausscheidung und Matrix fordert gewöhnlich geringe Grenzflächenenergie und ermöglicht feinverteilte, homogene Ausscheidungs-  
teilchen.

Die Phasengrenzen werden semikohärent, wenn nicht mehr alle Gitterparameter (Gitterebenen) sich durch die Phasengrenzen stetig fortsetzen können. Liegen kohärente (semikohärente) Phasengrenzen vor, dann setzen sich die Gitterebenen mit leichter Verzerrung über die Phasengrenzen hinweg stetig fort, sodass Versetzungen aus der Matrix in die Ausscheidungen übertreten, die Atome oberhalb der Gleitebene um einen Burgersvektor verschieben und diese Ausscheidungen schneiden. Durch Abscheren längs der Gleitebene entsteht eine Antiphasengrenze in einem geordneten Teilchen und die Ordnung des Teilchens wird zerstört, was zum Abscheren zusätzlich die Aufbringung einer Antiphasengrenzenenergie erfordert. Die Antiphasengrenze spielt jedoch keine Rolle, wenn die Teilchen ungeordnet vorliegen.

Die Verfestigungsmechanismen, die bei der Mischkristallhärtung zur Geltung kommen, behindern auch hierbei die Bewegung von Versetzungen und tragen zur Wechselwirkungsenergie mit Versetzungen bei. Schneidet eine Versetzung eine kohärente Ausscheidung, so wird die Phasengrenzfläche der Ausschei-

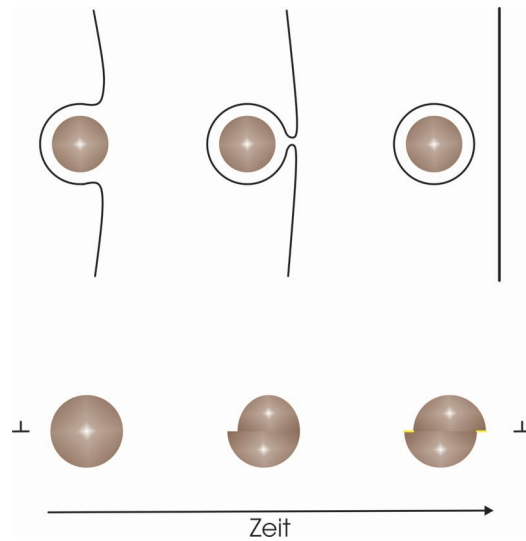
---

<sup>5</sup>Textur: die räumliche Anordnung, d.h. Raumlage, Verteilung und Raumauffüllung der Gemengeteile.

zung zur Matrix vergrößert, was einer Wechselwirkungsenergie entspricht. Diese muss von der Versetzung aufgebracht werden, wodurch sich die kritische Schubspannung  $\tau_S$  erhöht. Letztere verhält sich proportional zur Wurzel des Ausscheidungsradius  $r$

$$\tau_S \propto \sqrt{r} \quad (2.17)$$

Werden zwei Phasen gleichzeitig (eutektoide Ausscheidung) gebildet oder unterscheiden sich die Strukturen und die Gitterkonstanten von Ausscheidung und Matrix so sehr, dass sich keine Gitterebene der Matrix in die Ausscheidung stetig fortsetzt, werden die Phasengrenzflächen inkohärent. Größere Gitterkonstantenunterschiede haben in der Umgebung der Phasengrenze elastische Verzerrungen zur Folge und bedingen die Erhöhung der elastischen Energie. Da die Aktivierungsenergie infolge dieser Gitterstörungen sehr hoch liegt und diese durch die Defekte mit ihrem Beitrag zur Grenzflächenenergie herabgesetzt wird, bilden sich die Keime bzw. Phasen vorzugsweise an diesen Gitterstörungen (insbesondere an Korngrenzen und Versetzungen). Die Phasen sind jedoch im Vergleich zu homogener Keimbildung in der Regel ungleichmäßig verteilt. Inkohärente Phasengrenzen wirken sich wie Korngren-



**Abbildung 2.5:** Teilchenschneiden und Orowan-Prozess. In der oberen Bildhälfte ist der Orowan-Prozess dargestellt, mit dem vor allem inkohärente Ausscheidungen umgangen werden. Während des Teilchenschneidens, das in der unteren Bildhälfte visualisiert ist, wird eine Ausscheidung abgesichert und eine neue Phasengrenzfläche entsteht.

zen als unüberwindbare Hindernisse auf die Bewegung von Versetzungen aus. Versetzungen können daher inkohärente Ausscheidungen nicht schneiden, sie

können jedoch die Ausscheidungen mit dem Orowan-Mechanismus überwinden (siehe *Abbildung 2.5*). Hierbei wölbt sich die Versetzung zwischen den einzelnen Ausscheidungen aus, bis sich der Krümmungsradius der Auswölbung bei weiterem Voranschreiten der Versetzung unabhängig von der Spannungserhöhung vergrößert und sich antiparallele Versetzungsteile hinter der Ausscheidung berühren und sich schließlich eine freie Versetzung ablöst. Bei diesem Mechanismus werden Versetzungsringe durch die Schubspannung fest an die Ausscheidung gepresst. Das aufgebaute Spannungsfeld der Versetzungsringe sorgt dafür, dass eine nachfolgende Versetzung zum Überwinden der Teilchen gewöhnlich höhere Spannung als vorangegangene Versetzung benötigt.

Die Orowan-Spannung  $\tau_{OR}$  verhält sich dabei umgekehrt proportional zum Ausscheidungsradius  $r$  bzw. zum mittleren Teilchenabstand  $S$

$$\tau_{OR} = \frac{G \cdot b}{S} \propto \frac{G \cdot b}{r} \quad (2.18)$$

Der mittlere Teilchenabstand  $S$  ist dabei mit der Teilchengröße  $r$  über den Volumenbruchteil  $f$  (Volumenanteil der Teilchen) verknüpft<sup>6</sup>.

Aus der *Gleichung 2.18* wird ersichtlich, dass es beim Aushärten auf eine gleichmäßige Verteilung der Teilchen in der Matrix ankommt, insbesondere bei Legierungen mit geringerem Fremdatomanteil, da sonst der mittlere Teilchenabstand  $S$  zu groß wird.

Die Spannung  $\tau_S$  zum Schneiden der Ausscheidung (siehe *Abbildung 2.5*) kann nicht größer als die Orowan-Spannung  $\tau_{OR}$  werden; daraus ergibt sich für  $\tau_S = \tau_{OR}$  eine vom prozentualen Volumenanteil der gelösten Teilchen unabhängige, optimale Teilchengröße  $r_{opt}$ , bei der eine maximale Festigkeit erreicht werden kann

$$r_{opt} \propto \frac{G \cdot b^2}{\gamma} \quad (2.19)$$

Dabei bezeichnet  $\gamma$  die effektive Grenzflächenenergie der Ausscheidung. Inkohärente Ausscheidungen, die bei hohen Temperaturen gebildet werden, besitzen in der Regel sehr große Korngrösse und eignen sich daher wenig zur Festigkeitssteigerung.

Bei einer Aushärtung wird also das Ziel angepeilt, den optimalen Teilchenradius  $r_{opt}$  einzustellen oder zumindest die Konzentration der gelösten Atome groß, die Korngrösse oder die Abstände zwischen den Teilchen klein zu machen und diese Faktoren im Gefüge miteinander zu verbinden [Hor08, Got07].

---

<sup>6</sup> $r = S \cdot \sqrt{f}$

Voraussetzungen zum Herbeiführen einer Ausscheidungshärtung lassen sich am besten an einem binären Zustandsdiagramm als Funktion der Temperatur des in Gewichts- oder Atomprozent angegebenen Mischungsverhältnisses der reinen Komponenten A und B veranschaulichen.

Die eingangs erwähnte abnehmende Löslichkeit eines Legierungselements mit sinkender Temperatur ist nicht hinreichend zum Aushärten im festen Zustand. Darüber hinaus wird die Ausscheidung von kohärenten bzw. teilkohärenten Phasen notwendig. Bleibt diese Ausscheidung aus, erfolgt keine Aushärtung, selbst wenn dies vom Zustandsdiagramm als möglich prognostiziert wird. Sehr oft führt eine starke Übersättigung (z.B. im System Cu-Zn) nicht zwingend zu einer Ausscheidung oder aber es scheidet sich der  $\beta$ -Mischkristall direkt aus. Folgende Voraussetzungen zum Herbeiführen einer Ausscheidungshärtung müssen also erfüllt werden

1. Abnehmende Löslichkeit des Legierungselements mit sinkender Temperatur
2. Eine beschränkte Mischkristallbildung der beiden Legierungskomponenten
3. Eine bestehende Tendenz zur Bildung kohärenter Zwischenphasen

Als erster Schritt wird die Legierung einer Glühbehandlung im Temperaturbereich des homogenen Mischkristalls unterzogen. Bei dieser auch als Lösungsglühen oder als Homogenisieren bezeichneten Glühbehandlung wird die Legierung bis zu einer Temperatur oberhalb der Löslichkeitslinie aufgeheizt, bis sich bei dieser Glüh Temperatur ein homogener Mischkristall  $\alpha_{\text{MK}}$  bildet.

Als zweiter Schritt wird der Mischkristall mit so hoher Abkühlgeschwindigkeit von der Lösungstemperatur abgeschreckt, dass sich der Mischkristall bei Raumtemperatur in einem übersättigten, homogenen Zustand befindet. Hierdurch wird also die Bildung der Gleichgewichtsphase unterdrückt.

$\beta$ -Mischkristalle  $\beta_{\text{MK}}$ , die sich bei einer langsamen Abkühlung entsprechend dem Gleichgewichtszustand an Korngrenzen ausgeschieden hätten, können sich nun nicht ausscheiden - weite Wege bis zu Korngrenzen infolge ebenfalls unterdrückter Diffusion -. Hierbei sind also mehr B-Atome im  $\alpha_{\text{MK}}$  gelöst, als es dem Gleichgewichtszustand entspricht.

Als dritter und letzter Schritt wird der an gelösten B-Atomen übersättigte Mischkristall ausgelagert. Diese Auslagerungsbehandlung kann bei Raumtemperatur (Kaltaushärtung) oder bei einer erhöhten Temperatur (Warm-aushärtung) erfolgen. Beim Auslagern scheiden sich aus dem übersättigten

$\alpha$ -Mischkristall B-Atome aus, da jedoch bei diesen Auslagerungstemperaturen die Bildung der Gleichgewichtsphase weiterhin unterdrückt bleibt und die Diffusionsprozesse auf das stabile Gleichgewicht hin langsam ablaufen, erfolgt die Ausscheidung in Form von Zwischenphasen. Diese werden in der Regel durch sogenannte Ausscheidungssequenzen der jeweiligen Legierung entsprechend detailliert charakterisiert.

Als erste Stufe der Ausscheidung treten kohärente Phasen auf. Große Ähnlichkeit der Gitter von Ausscheidung und Matrix hat hierbei eine sehr kleine Keimbildungsenergie zur Folge und führt zur Bildung von mit dem Matrixgitter vollständig kohärenten Teilchen. Da Letztere als Hindernisse für die Bewegung von Versetzungen wirken, macht sich bei diesem Vorgang eine deutliche Festigkeitssteigerung bemerkbar. Gewöhnlich erfolgt diese Ausscheidung bereits bei sehr niedriger Temperatur, daher spricht man von einer Kaltaushärtung. Kaltausgelagerte Legierungen gehören zum Typ Al-Cu-Mg.

Als nächste Stufe beobachtet man das Auftreten von teilweise kohärenten Ausscheidungen. Hierbei liegen erreichte Festigkeitswerte in der Regel höher als bei kohärenten Ausscheidungen. Da aber die Festigkeitssteigerung nach Erreichen eines Maximums wieder abfällt, gewinnt bei dieser Wärmebehandlung die Einstellung der günstigsten Zeit- und Temperaturwerte zum Erhalt erwünschter Werkstoffeigenschaften zunehmend an Bedeutung. Diese Wärmebehandlungsstufe bezeichnet man als Warmaushärtung oder Warmauslagerung. Warmausgelagerte Legierungen gehören zum Typ Al-Si-Mg.

Als letzte Stufe der Ausscheidung tritt eine inkohärente Phase auf, diese kann bereits die Gleichgewichtsphase sein. Da inkohärente Phasen aufgrund ihrer Größe keinen Einfluss auf die Bewegung von Versetzungen ausüben, nimmt die Festigkeit gegenüber den beiden anderen Ausscheidungsstufen wieder ab. Wird diese als Überalterung bezeichnete Festigkeitsabnahme bei einer ausscheidungshärtenden Legierung beobachtet, so muss erneut ausgehärtet werden.

Die optimale Größe der Ausscheidungen liegt je nach der Legierung zwischen 1 und 10 nm. Teilchenabstände sollten kleiner als 10 nm und Durchmesser der ausgeschiedenen Teilchen sollten 1-3 nm betragen, um starke Härtung zu erzielen [Got07, Hor08].

## 2.3 Aluminiumlegierungen

Aluminium gehört als chemisches Element mit der Ordnungszahl 13 der Bor-Aluminium-Gruppe an. Es ist mit einem Gewichtsanteil von 8,1 % nach Sauerstoff (46%) und Silizium (28%) das dritthäufigste Element und vor Ei-

sen das häufigste Metall der Erdkruste (siehe auch *Tabelle 2.1*) vor. Hierbei macht die Erdkruste etwa 0,8 % des Volumens bzw. 0,4 % der Masse der Erde aus. Aluminium ist ein silberweißes, dehnbares und relativ weiches Leichtmetall. Es kristallisiert im kubisch-flächenzentrierten Gitter und lässt sich leicht verarbeiten und verformen. Aluminium ist ein guter Wärmeleiter und seine

Element	Gewichts %	Atom %	Ionenradius Å	Volumen %
O	46,60	65,55	1,40	93,77
Si	27,72	21,22	0,42	0,86
Al	8,13	6,47	0,51	0,47
Fe	5,00	1,92	0,74	0,43
Mg	2,09	1,84	0,66	0,29
Ca	3,63	1,94	0,99	1,03
K	2,59	1,42	1,33	1,83

**Tabelle 2.1:** Überblick über die häufigsten Elemente der Erdkruste sowie deren entsprechenden Anteile. Man kann die Erdkruste als eine dichte Packung von Sauerstoff (93,8 %) auffassen, in deren kleineren Lücken Si und Al und in deren etwas größeren Lücken sich die übrigen Ionen befinden. Bei den Werten der Volumenprozentanteile wirkt sich die Größe des jeweiligen Ionenradius drastisch aus, nach [Mat83], [Mas66].

elektrische Leitfähigkeit beträgt etwa 65 % der Kupferleitfähigkeit, weshalb es häufig in der Elektrotechnik verwendet wird. Aluminium ist trotz seines unedlen Charakters an Luft und in Wasser beständig, da sich stets eine dünne Oxidschicht bildet, die den Werkstoff schützt.

Aluminium besitzt im Grundzustand die Elektronenkonfiguration  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$  und damit nach den Hund'schen Regeln den Grundzustand  $^2P_{1/2}$ . Die Existenz energetisch günstiger d-Orbitale am Aluminiumatom und die Radienzunahme gegenüber Bor begünstigen das Auftreten der Koordinationszahl 4 oder mehr in Aluminiumverbindungen.

Aluminium wurde erst 1821 von M. P. Berthier im Bauxit, einem Mineralerz, entdeckt und 1827 von Christian Oerstedt und Friedrich Wöhler in Pulverform in kleinen Mengen gewonnen. Die späte Entdeckung des Aluminiums im Vergleich zu anderen Metallen - Fe, Cu, Au, Sn usw. wurden schon seit Jahrhunderten oder gar seit Jahrtausenden abgebaut - ist darauf zurückzuführen, dass Aluminium in der Natur nicht gediegen, sondern stets in Verbindung mit Sauerstoff vorkommt, z.B. als Alumosilikat (Feldspat, Glimmer, Ton) oder Aluminiumsilikat (Bauxit). Reines kristallines Aluminiumoxid findet sich als Korund, der durch Verunreinigungen mit Chromoxid (Rubin) oder mit Titanoxid (Saphir) gefärbt sein kann.



Bauxit, benannt nach dem Fundort Les Baux in Südfrankreich, ist das natürliche Rohmaterial für die Aluminiumherstellung und entsteht durch chemische Verwitterung aus feldspatreichen Gesteinen in semiariden Klimazonen mit längerer Niederschlagszeit und anschließender Trockenzeit. Dabei wird Aluminium von Silizium getrennt, sodass beide von nun an in ihrer Entwicklung getrennte Wege gehen. Der Bauxit besteht aus Alumo- und Aluminiumsilikaten<sup>7</sup> in verschiedenen Mischungsverhältnissen und weiteren Nebengemengteile, insbesondere Kaolinit, Quarz und Hämatit. Reines Aluminium wird meist nach dem Bayer-Verfahren durch Schmelzflusselektrolyse des aus Bauxit gewonnenen Aluminiumoxids  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hergestellt. Da eine direkte Schmelzelektrolyse an dem hohen Schmelzpunkt des Aluminiumoxids (2050 °C) scheitert, wird zur Schmelzpunktserniedrigung eine Lösung von Aluminiumoxid in geschmolzenem Kryolith  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  benutzt. Die Elektrolyse von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das zu 15-20 % in einer Kryolith-Schmelze gelöst ist, findet dann bei 950 °C statt.

Geringe Dichte, günstige mechanische Eigenschaften, gute Wärmeleitfähigkeit, einfache Verformbarkeit und hinreichende Korrosionsbeständigkeit machen Aluminium zu einem wertvollen Werkstoff zur Verwendung insbesondere auch im Fahrzeug- und Flugzeugbau. Seine Ungiftigkeit erlaubt die Verwendung von Aluminium in der Nahrungsmittelindustrie.

Reines Aluminium besitzt lediglich eine geringe Festigkeit von etwa 100 N/mm<sup>2</sup> und wird daher meist nur als Folie eingesetzt. Um die physikalischen Eigenschaften, vor allem Härte und Festigkeit, verbessern und damit höheren strukturellen Anforderungen genügen zu können, wird Aluminium häufig mit anderen Leicht- oder Schwermetallen legiert. Hierbei gehen zwar manche

---

<sup>7</sup>Die Verwitterung der Silikate ist von besonderer Bedeutung, da Silikate als Gemengteile der Gesteine mit rund 79 Vol % (Feldspäte 58 Vol %) am Aufbau der Erdkruste beteiligt sind. In diesen Gerüststrukturen sind  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder über sämtliche 4 Ecken mit benachbarten Tetraedern verknüpft. Jedem Si-Ion sind damit nur 4 halbe O-Ionen zugeordnet. Daraus ergibt sich für das dreidimensionale Gerüst die Formel  $\text{SiO}_2$ , identisch mit der Formel von Quarz, eine elektrostatisch abgesättigte Struktur. Gerüstsilikate sind nur möglich, wenn ein Teil des  $\text{Si}^{4+}$  durch  $\text{Al}^{3+}$  substituiert wird. Hierbei wird Al wie Si tetraedrisch im Kristallgitter von Sauerstoff umgeben. Dies führt jedoch zu einer Erhöhung der Valenzzahl von vier auf fünf. Folglich vergrößert jedes  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder im Anionenradikal die negative Ladung um eine Einheit und dadurch erhält die Struktur eine negative Aufladung, zu deren Absättigung der Einbau von Kationen notwendig ist. Da das dreidimensionale Gerüst stark aufgelockert ist, haben in den großen Hohlräumen große Kationen, wie  $\text{Na}^{1+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  etc. Platz, z.B. Ca bei Anorthit  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$  oder Na bei Albit  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ . In den Aluminiumsilikaten ist das Aluminium im Gegensatz zu Alumosilikaten oktaedrisch von O-, OH- und F-Ionen im Kristallgitter umgeben. Chemisch lassen sich die „Hydroxide“ des Aluminiums wegen der verschiedenen Bindung des H in zwei Gruppen einteilen  $\text{AlOOH}$  und  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , in denen es wieder je zwei Modifikationen gibt, nämlich  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Phasen. Diese bilden in verschiedenen Mischungsverhältnissen Bauxit [Mat83].

Eigenschaften, wie z.B. geringer Verformungswiderstand oder Korrosionsbeständigkeit, verloren, jedoch werden stattdessen die Festigkeitseigenschaften ganz erheblich gesteigert, selbst wenn der atomare Anteil der jeweiligen Beimengung an der Legierung sehr gering ist. Es gibt unterschiedlichste Aluminiumlegierungen, die jeweils auf bestimmte Anforderungen hinsichtlich ihres Anwendungszwecks abgestimmt sind. Diese Legierungen unterscheiden sich von einander in ihrer Zusammensetzung und weisen recht unterschiedliche Eigenschaften auf. Aluminiumlegierungen lassen sich nach Art ihrer Verarbeitung in Guss- und Knetlegierungen differenzieren. Diese wiederum lassen sich nach dem jeweiligen Mechanismus der Festigkeitssteigerung und der damit evtl. einhergehenden Wärmebehandlung in aushärtbare und nichtaushärtbare Legierungen unterteilen. Die wichtigste Aluminiumgusslegierung ist die eutektische Legierung von Aluminium und Silizium. Ihr Eutektikum liegt bei etwa 12 % Silizium und hat einen Schmelzpunkt von 576 °C. Diese Legierung besitzt hohe Festigkeit und ausgezeichnete Gießeigenschaften und lässt sich im Allgemeinen gut schweißen. Die Festigkeit wird durch die Zusätze von Magnesium und Kupfer gesteigert, wodurch allerdings die Korrosionsbeständigkeit verringert wird. Aluminiumgusslegierungen mit diesen Elementen finden als Werkstoffe beispielsweise für Motoren- und Getriebegehäuse im Fahrzeug- und Flugzeugbau Verwendung. Zu den Knetwerkstoffen zählen außer Reinaluminium im Wesentlichen die nichtaushärtbaren Legierungen vom Typ AlMg, AlMn und AlMgMn sowie die aushärtbaren Legierungen vom Typ AlCu(Mg) und AlMgSi. Knetwerkstoffe werden vor allem durch Umformen (Walzen, Strangpressen) bearbeitet und entstehen zunächst durch Warmverformen, da erst dabei das größere und spröde Korngrenzengefüge zerkleinert und beim späteren Kaltverformen knetbar wird [Dom87]. Hierbei lassen sich bereits durch geringe Zusätze von anderen Legierungselementen (hauptsächlich Cu, Mg, Si, Ni, Zn, Mn) die Festigkeitswerte in weiten Grenzen erhöhen und auch andere Eigenschaften entscheidend beeinflussen. Besonders bekannt ist die AlCuMg-Legierung „Duraluminium“, die aufgrund ihrer geringen Dichte sowie ihrer Festigkeit in der Fahrzeug- und Flugzeugindustrie seit mehr als hundert Jahren Anwendung findet. Kennt man von einer Legierung die Ausscheidungssequenz und die zugehörigen kritischen Temperaturen, so kann dies eine entscheidende Rolle spielen, um die Werkstoffe auf gewisse Anforderungen abzustimmen und zu modifizieren. Im Folgenden wird auf die Prozesse eingegangen, die sich in Legierungen von AlCu und AlMgSi abspielen.

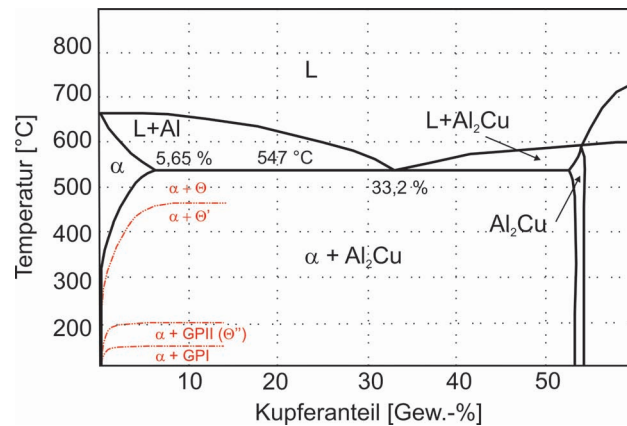
### 2.3.1 Das System AlCu

Das binäre System AlCu stellt aufgrund seiner recht frühen Entdeckung [Wil11], seiner traditionsreichen Verwendung und der eingehenden Unter-

suchung ein Musterbeispiel für das Prinzip der Ausscheidungshärtung bzw. Aushärtung dar. Hierbei wird die Festigkeitssteigerung durch Ausscheidungen einer zweiten Phase bei der Auslagerung eines übersättigten Mischkristalls erreicht, insofern die Ausscheidungsteilchen die zu verfestigende Matrix in einer feindispersen Verteilung durchdringen [Ber08]. Die Ausscheidungshärtung verleiht den entsprechenden Aluminiumlegierungen große Bedeutung als Strukturwerkstoffe. Ohne Aushärtbarkeit wären die Einsatzmöglichkeiten von Aluminiumlegierungen für Konstruktionszwecke sehr beschränkt. Die in Luft- und Raumfahrt verwendeten AlCu-Legierungen enthalten üblicherweise 0,6 bis 6,8 Gewichtsprozent Kupfer. Allerdings gelten Legierungen mit derartigen Kupferanteilen aufgrund ihrer Rissneigung beim Schweißen als schlecht bzw. nicht schweisbar.

Das binäre AlCu-Phasendiagramm (siehe *Abbildung 2.6*) ist gekennzeichnet durch eine eutektische Erstarrung (eutektischer Punkt bei 547 °C und 33,2 Gew.-% Cu) und eine begrenzte Löslichkeit von Kupfer im  $\alpha$ -Mischkristall. Die maximale Löslichkeit von Cu in Al beträgt 5,65 Gew.-% (ca. 2,4 at.-%) bei 548 °C und nimmt zu niedrigeren Temperaturen stark ab (auf weniger als 1 Gew.-% bei Temperaturen unterhalb 300 °C und weniger als 0,1 Gew.-% bei Raumtemperatur).

Zur Aushärtung wird eine Zusammensetzung verwendet, die bei höheren



**Abbildung 2.6:** Das binäre Al-Cu-Phasendiagramm. Dargestellt ist der aluminiumreiche Teil des Gleichgewichtsphasendiagramms. Die in rot angedeuteten Bereiche geben annähernd die Existenzgebiete der einzelnen metastabilen Ausscheidungspasen an [Klo07], [Ost07] und [Ber08].

Temperaturen als Mischkristall  $\alpha$  vorliegt, bei tieferen Temperaturen im thermodynamischen Gleichgewicht aber aus einer Phasengemenge  $\alpha + \Theta$  besteht [Got07]. Der  $\alpha$ -Mischkristall hat kubisch flächenzentrierte Struktur und die

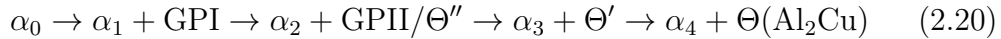
Gleichgewichtsphase ist die als  $\Theta$  bezeichnete, intermetallische Phase  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Die Letztere kristallisiert tetragonal und weist bezüglich Zusammensetzung und Kristallstruktur relativ große Unterschiede zur Matrixphase  $\alpha$  auf, so dass die  $\Theta$ -Phase nur als inkohärente Ausscheidung vorliegen kann.

Zur Aushärtung der Al-Cu-Legierungen wird zunächst Cu bei der Temperatur  $T_2$  (495 °C) ein homogener Mischkristall  $\alpha$  hergestellt (die sogenannte Lösungsglühung) und anschließend wird diese einphasige Legierung auf die Temperatur  $T_1$  (Raumtemperatur) durch Abschrecken rasch abgekühlt, so dass die diffusionsgesteuerte Bildung von  $\Theta$  unterdrückt und die einphasige, feste Lösung auf Raumtemperatur ohne Umwandlung unterkühlt wird. Hierdurch ergibt sich also ein an Cu-Atomen übersättigter  $\alpha$ -Mischkristall, der nun den Ausgangszustand für die Bildung der festigkeitssteigernden Ausscheidungsteilchen beim nächsten Schritt des Ausscheidungshärtens, dem sogenannten Auslagern, darstellt.

Beim Auslagern werden die bei der Abkühlung unterdrückten Diffusionsprozesse durch erneute Zufuhr thermischer Energie kontrolliert angeregt, wodurch die Ausscheidung Cu-reicher Teilchen herbeigeführt wird. Die Bildung von wachstumsfähigen, überkritischen  $\Theta$ -Keimen ist nach dem Abschrecken auf Raumtemperatur thermodynamisch gehemmt und das Gefüge ist bestrebt, sich dem Gleichgewichtszustand wieder anzunähern, wobei sich je nach Auslagerungstemperatur und Auslagerungsdauer verschiedene feindisperse Ausscheidungszustände ergeben. Die hohe Unterkühlung hat hierbei zur Folge, dass Keime vermehrt gebildet und damit metastabile Ausscheidungen feindispers verteilt werden. Diese Cu-reichen Ausscheidungen sind keine Ausscheidungen der Gleichgewichtsphase  $\Theta$ , sondern metastabile, kohärente oder teilkohärente Übergangsphasen, die als GPI, GPII bzw.  $\Theta''$  und  $\Theta'$  bezeichnet werden [Haa84]. Die Abkürzung GP steht für die nach ihren Entdeckern benannten Guinier-Preston-Zonen. Diese Übergangsphasen werden gebildet, da unter den gegebenen Auslagerungsbedingungen die geleistete Keimbildungsarbeit für kohärente und teilkohärente Ausscheidungen wesentlich geringer ist als die Keimbildungsarbeit, die für die inkohärente Gleichgewichtsphase  $\Theta$  aufgrund der hohen Grenzflächenenergie geleistet werden kann [Ber08].

Die metastabilen Phasen mit kohärenten oder teilkohärenten Phasengrenzflächen sind grundsätzlich instabil, da ihre freie Enthalpie wesentlich höher liegt als die der Gleichgewichtsphase  $\Theta$ . Um die Gleichgewichtsphase zu erreichen, werden mehrere, gewöhnlich auseinander hervorgehende, metastabile Phasen durchlaufen, wobei die freie Enthalpie sukzessiv abgesenkt wird. Die Phasen, die sich zuerst bilden, sind gewöhnlich entmischte kohärente Guinier-Preston-

Zonen, deren Zahl mit zunehmender Temperatur abnimmt, bis sich oberhalb einer kritischen Temperatur keine Entmischungszonen mehr bilden, sondern nur noch inkohärente Phasen auftreten. Die freie Energie der Legierung nimmt über die Übergangsphasen schneller ab als durch direkten Übergang zur Gleichgewichtsphase [Got07, Por00]. Der totale Ausscheidungsprozess in Al-Cu-Legierungen lässt sich als



angeben. Hierbei ist  $\alpha_0$  der ursprünglich übersättigte Mischkristall,  $\alpha_1$  die Legierungszusammensetzung der Matrix im Gleichgewicht mit GPI-Zonen,  $\alpha_2$  die Legierungszusammensetzung der Matrix im Gleichgewicht mit GPII-Zonen bzw.  $\Theta''$  usw. [Por00].

**GPI-Zonen:** GPI-Zonen entstehen aus Kupfer-Leerstellen-Cluster, die sich direkt nach dem Abschrecken bilden und sich nach kurzer Auslagerungsdauer (bei Raumtemperatur nach mehreren Stunden [Ber08]) zu den feinverteilten GPI-Zonen umwandeln. Die Guinier-Preston-Zonen des Typs I sind monoatomar mit Kupferatomen besetzte  $\{100\}$ -Ebenen bzw. flächenhafte Anreicherungen von Cu-Atomen parallel zu  $\{100\}$ -Ebenen des  $\alpha$ -Mischkristalls. Durch die flächenhafte Anordnung von Cu-Atomen im Aluminiumgitter werden in der Matrix aufgrund des im Vergleich zu Aluminium kleineren Atomradius von Kupfer ( $r_{\text{Cu}} = 1,27 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Al}} = 1,43 \text{ \AA}$ ) beträchtliche Verzerrungsspannungen hervorgerufen, über die die Kohärenz zwischen GP-Zonen und Matrixgitter aufrechterhalten wird. Die Ausscheidungen mit geringem Teilchenabstand und die Kohärenzspannungen bewirken den Verfestigungseffekt (Kaltaushärtung). Die GPI-Zonen weisen eine Ausdehnung von etwa 2-8 nm auf [Ber08, Ost07].

**GPII-Zonen:** Die auch als  $\Theta''$ -Phase bezeichneten, im Matrixgitter noch vollständig kohärenten Ausscheidungen bestehen aus alternierenden  $\{100\}$ -Ebenen von Aluminium- und Kupferatomen, wobei zwei oder mehr  $\{100\}$ -Ebenen von Cu-Atomen durch drei  $\{100\}$ -Ebenen von Al-Atomen getrennt sind [Hu06]. Da die Cu-Atome einerseits und die Al-Atome andererseits bevorzugt Positionen in aufeinander folgenden Schichten einnehmen, können die  $\Theta''$ -Ausscheidungen aufgrund der geordneten Verteilung von Komponenten in der Struktur als eine Art Überstruktur der GPI-Zonen betrachtet werden [Boh95]. Die  $\Theta''$ -Ausscheidungen und das Matrixgitter unterscheiden sich somit in ihrem strukturellem Aufbau merklich voneinander.  $\Theta''$ -Ausscheidungen entstehen bei Lagerung der übersättigten, festen Lösung überwiegend im Temperaturbereich von 80 bis 200 °C, sind kohärent zum  $\alpha$ -Mischkristall und wachsen zu Platten von etwa 2 bis 10 nm Dicke und 30 bis 150 nm Durchmesser [Ber08, Ost07]. Die GPII-Zonen und die damit

verbundenen starken Kohärenzspannungen sind für die hohen Festigkeitssteigerungen bei Warmauslagerung verantwortlich.

**$\Theta'$ -Ausscheidungen:** Ab 150 °C, vorzugsweise bei Temperaturen um 200 °C und darüber, bildet sich die  $\Theta'$ -Phase. Diese weist ein tetragonal verzerrtes Gitter vom Fluorit-Typ <sup>8</sup> ( $\text{CaF}_2$ ) auf [Hu06]. Die Bildung von  $\Theta'$ -Teilchen erfolgt entweder aus  $\Theta''$ -Teilchen, die bei zeitweiser Koexistenz mit der  $\Theta'$ -Phase schließlich in diese übergehen oder sie erfolgt direkt aus der übersättigten Matrix durch Ausscheidung an Versetzungen.  $\Theta'$ -Teilchen sind ebenfalls plattenförmig und insgesamt teilkohärent, da die Kohärenz zum Matrixgitter nur noch in den tetragonalen Basisflächen bestehen bleibt, während die Mantelflächen infolge zu großer Plattendicke zunehmend inkohärent werden.  $\Theta'$ -Teilchen tragen nur in Ausnahmefällen geringfügig zur Aushärtung bei, wenn  $\Theta'$ -Teilchen aus  $\Theta''$ -Ausscheidungen hervorgehen und sie dadurch ausreichend homogen verteilt sind. Teilchenvergrößerung bei längerer Glühzeit und die Vergrößerung der Teilchenabstände führen insgesamt zur Festigkeitsabnahme, da die Versetzungen die Teilchen mit dem Orowan-Mechanismus leichter umgehen können.  $\Theta'$ -Ausscheidungen bilden Plättchen von etwa 10-30 nm Dicke und 100-300 nm Durchmesser und werden mit diesen Abmessungen erstmals einer Beobachtung im Lichtmikroskop zugänglich [Got07, Ber08].

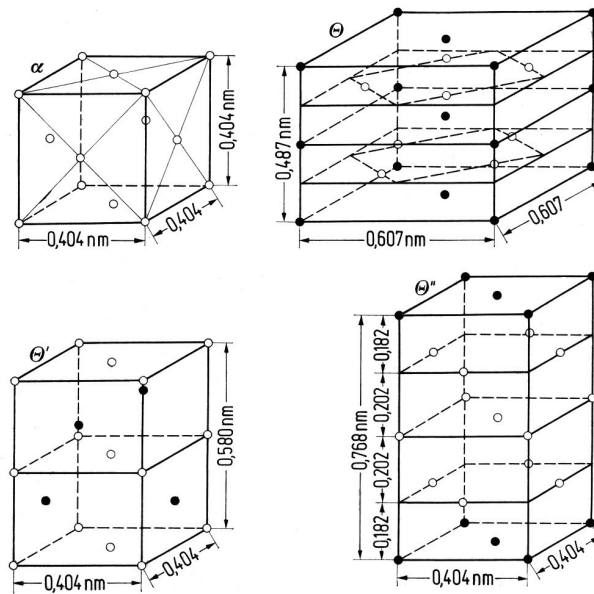
**$\Theta$ -Ausscheidungen:** Die inkohärente, intermetallische Gleichgewichtsphase  $\Theta$  mit der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{Cu}$  entsteht bei Temperaturen über 300 °C durch Vergrößerung von  $\Theta'$ -Teilchen oder durch direkte Ausscheidung aus der Matrix und wird meist erst nach fortgeschrittener Überalterung gebildet, spielt also für die Festigkeitssteigerung gar keine Rolle. Die stabile  $\Theta$ -Phase kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe I4/mcm (Gitterparameter  $a = 6,063$  ,  $c = 4,873$  ) und enthält 12 Atome in der Elementarzelle [Arm05]. Die  $\Theta$ -Teilchen sind meist nadelförmig ausgebildet und weisen eine Größe von einigen Mikrometern auf. Teilchenabstände der  $\Theta$ -Phase sind deutlich größer als die der metastabilen Übergangsphasen.

Alle im Aluminium-Kupfer-System auftretenden Phasen sind in *Abbildung 2.7* illustriert. Es ist gut zu erkennen, dass die Ausscheidungen eine andere Kristallstruktur aufweisen als der  $\alpha$ -Mischkristall. Zur Steigerung der Festigkeit tragen also vor allem die GPI- und GPII-Zonen bei, die als Hindernisse für die Bewegung von Versetzungen wirken. Da sich die Ausscheidungen in nanoskaliger Dimension bewegen, konnte es Alfred Wilm zur Zeit seiner Entdeckung (1906) folgerichtig nicht gelingen, das Geheimnis der be-

---

<sup>8</sup>Die Struktur des regulären Fluoritgitters gleicht einem flächenzentrierten  $\text{Ca}^{+2}$ -Würfel, in den ein primitiver  $\text{F}^{-1}$ -Würfel der halben Kantenlänge zentral liegend hineingestellt ist, wobei jedes Ca-Ion hexaedrisch (würfelförmig) von acht F-Ionen umgeben ist, während jedes F-Ion tetraedrisch von vier Ca-Ionen umgeben wird.

obachteten Festigkeitssteigerungen mit den lichtmikroskopischen Methoden zu entlüften. Erst 1938 konnten unabhängig voneinander Guinier und Preston Cu-reiche Zonen in Al-Cu-Legierungen anhand von Streifenbildung in Röntgenbeugungsbildern nachweisen. Eine detaillierte Beschreibung nanoskaliger Ausscheidungen erfolgte jedoch erst 1959, als die direkte Beobachtung von GP-Zonen mit Elektronenmikroskopen möglich wurde [Por00, Hor01].



**Abbildung 2.7:** Ausscheidungsphasen des AlCu-Systems mit Größenangaben nach [Haa84].

### 2.3.2 Das System AlMgSi

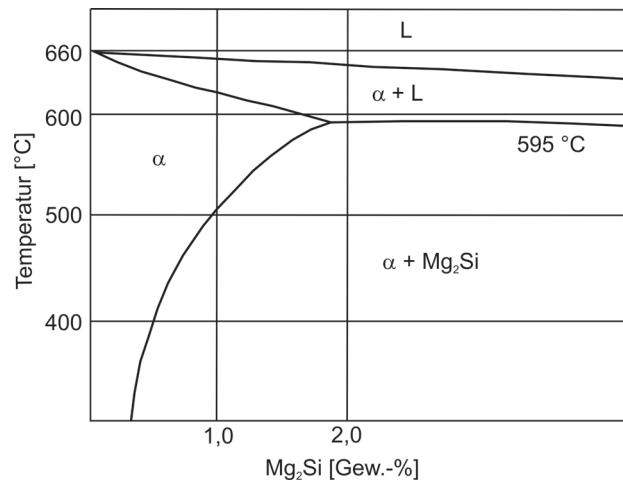
Aluminium-Legierungen mit den Hauptlegierungselementen Magnesium und Silizium gehören zu den meist warmausgehärteten 6000er-Legierungen und weisen mittlere bis hohe Festigkeiten ( $120\text{-}400\text{ N/mm}^2$ ) auf. Sie verfügen über eine gute Korrosionsbeständigkeit und eine sehr gute Schweißbarkeit im Vergleich zu den 2000er AlCu-Legierungen. AlMgSi-Legierungen sollten jedoch nicht ohne Schweißzusatz geschweißt werden, da sie zur Warmrissbildung neigen. Zur Verhinderung der Rissbildung verwendet man Metall-Füllungen (filler metals), welche höhere Anteile von Silizium oder Magnesium aufweisen [Mat05]. Die 6000er-Legierungen werden vor allem in der Automobil- und Flugzeugindustrie eingesetzt. Bei Konstruktionen im Flugzeugbau kann z.B.

die Verwendung von gut schweißbaren Legierungen maßgeblich zur Gewichtsreduktion beitragen.

Den Hauptlegierungselementen Mg und Si, die typische Anteile von jeweils weniger als 1 Gew.-% aufweisen, werden ferner Mn, Cu, Zn und Cr beigelegt, um bestimmte Eigenschaften zu optimieren.

Das ternäre System Al-Mg-Si lässt sich durch die stöchiometrische Festlegung des Verhältnisses von Magnesium zu Silizium zu einem quasi-binären System, nämlich Al-Mg<sub>2</sub>Si reduzieren. Daraus resultiert das in der *Abbildung 2.8* dargestellte Phasendiagramm mit den Komponenten Al und Mg<sub>2</sub>Si, welche die zugehörige Gleichgewichtsphase des ternären Systems darstellt. Sie weist eine maximale Löslichkeit von 1,85 Gew.-% bei 595 °C und wird  $\beta$  genannt.

Die Festigkeitssteigerung wird auch bei dieser Legierung durch feinverteilte,



**Abbildung 2.8:** Quasi-binäres Phasendiagramm des Systems AlMgSi nach [Ost07].

nanoskalige Ausscheidungen verursacht, die als Hindernisse für die Bewegung von Versetzungen wirken.

Die Ausscheidungssequenz dieser Legierung ist im Vergleich zum AlCu-System recht komplex und wirft mehr Unklarheiten auf als dies bei AlCu-Legierungen der Fall ist. Erklärungsbedarf besteht vor allem bei den Frühstadien der Ausscheidungsbildung.

Gegenwärtig wird die in *Abbildung 2.9* aufgestellte Ausscheidungssequenz favorisiert. Hierbei bilden sich in dem übersättigten Mischkristall zunächst Cluster der einzelnen Legierungsatome. Diese Mg- und Si-Cluster treten später gemischt als Co-Cluster auf [Edw98]. Danach bilden sich die GP-Zonen, die als 1 bis 2 nm große, runde Plättchen vorliegen und Magnesium und

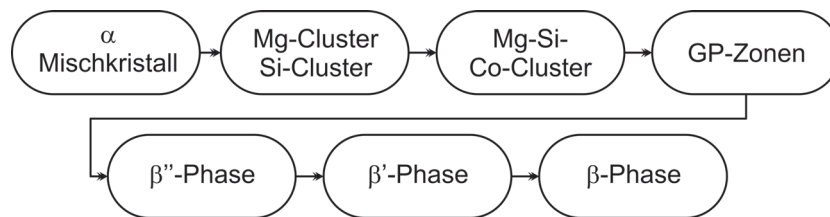


Silizium in etwa zu gleichen Anteilen gelöst enthalten [Mar01]. Und anschließend bildet sich die  $\beta''$ -Phase. Die  $\beta''$ -Phase, die manchmal auch als GPII-Zone bezeichnet wird, besteht ebenso wie die GPI-Zonen aus nadelförmigen, nanoskaligen Ausscheidungen und trägt entscheidend zur Härtung bei. Die  $\beta''$ -Ausscheidungen, die 10 bis 50 nm lang und im Durchmesser 2 bis 3 nm groß sind, kristallisieren monoklin [Sag94]. Diese Phase wird während einer Warmauslagerung bei ca. 180 °C ausgebildet [Mar01, Sag94]. Es herrscht jedoch Unklarheit darüber, aus welchen Vorstadien schließlich die  $\beta''$ -Phase entsteht.

Die  $\beta'$ -Phase und die Gleichgewichtsphase  $\beta$  führen wieder zu einer Abnahme der Festigkeit und sind daher in der Praxis nicht erwünscht [Buh04]. Die  $\beta$ -Phase, die eine kubisch-flächenzentrierte Struktur mit dem Gitterparameter  $a = 0,642$  nm besitzt, ist völlig inkohärent [Sag94].

Die  $\beta'$ -Phase kristallisiert hexagonal und besteht aus stabförmigen Ausscheidungen. Das Mischungsverhältnis aus Magnesium und Silizium ist nicht genau bekannt, es wird jedoch der Wert um  $Mg_{1,7}Si$  herum favorisiert [Jac72].

Zu erwähnen bleibt die Wärmebehandlung, durch die das gewünschte Pha-



**Abbildung 2.9:** Ausscheidungssequenz des AlMgSi-Systems nach [Ost07, Edw98]. Die Grafik ist [Klo07] entnommen.

sengemisch und damit die Festigkeitseigenschaften eingestellt werden. Weicht das tatsächliche Verhältnis von Silizium zu Magnesium vom stöchiometrischen ab, so ändern sich auch die mechanischen Eigenschaften des Materials. Ein Überschuss an Magnesium verbessert z.B. das Korrosionsverhalten. Ein Überschuss an Silizium erhöht dagegen die Festigkeit der Legierung und beschleunigt die Ausscheidungsbildung [Ost07].

Die endgültige Festigkeit hängt vor allem von der gesamten Temperaturgeschichte des Materials, insbesondere auch von der Dauer der Zwischenlagerung bei Raumtemperatur, ab. Diese sogenannte Kaltauslagerung, die in der industriellen Praxis z.B. transportbedingt oft unvermeidbar ist, beeinflusst die erreichbaren Festigkeiten nach einer anschließenden Wärmebehandlung maßgeblich. Dies bedeutet, dass sich während der Kaltauslagerung Ausscheidungen bilden, welche bei einer anschließend folgenden Warmaushärtung nicht

vollständig aufgelöst werden. Je nachdem, ob derartige frühen Ausscheidungen abhängig von der Legierungszusammensetzung die Bildung der  $\beta''$ -Phase begünstigen oder verhindern, spricht man vom positiven bzw. negativen Effekt der Kaltauslagerung. Legierungen mit einem hohen Silizium-Überschuss zeigen negativen Effekt, indem sie nach einer Kaltauslagerung zu Festigkeitsverlusten tendieren und ca. 20 % ihrer maximal möglichen Endfestigkeit verlieren, welche bei einem Verzicht auf eine vorangehende Kaltauslagerung erreichbar wären [Yam00, Mat00]. Legierungen mit einem geringeren Anteil an Silizium und Magnesium gewinnen zwar durch die Kaltauslagerung an Härte, aber sie erreichen im absoluten Vergleich die Härte siliziumreicher Legierungen nicht. Eine Vermutung geht davon aus, dass für die Bildung der  $\beta''$ -Phase weniger Silizium und Magnesium zur Verfügung stehen, da die GPI-Zonen, die sich bei niedriger Temperatur bilden, bei einer nachfolgenden Warmauslagerung mit den nadelförmigen Ausscheidungen der  $\beta''$ -Phase konkurrieren [Sag96]. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass die Ausscheidungen der Kaltauslagerung sich nicht als Keime für die  $\beta''$ -Phase fungieren [Mur98]. Wird jedoch die Legierung nach dem Abschrecken bei einer höheren Temperatur (ca. 70 °C) ausgelagert, so wird bedingt durch die Entstehung von GP-Zonen vorzugsweise die  $\beta''$ -Teilchen gebildet, sodass hierbei nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann, dass die so gebildeten GP-Zonen doch als Keime für  $\beta''$ -Phase zur Verfügung stehen [Mur99]. Hinsichtlich der Ausscheidungssequenz werden vor allem sowohl die Frühstadien und ihre Relation zu Clustern und GP-Zonen als auch die Ursachen des negativen Effekts noch recht kontrovers diskutiert [Edw98]. Diesbezüglich ergeben sich jedoch Widersprüche, die sowohl auf die Messergebnisse als auch auf die Schlussfolgerungen der Forschergruppen zurückzuführen sind (siehe z.B. [Sag94, Mur99]). Diese Erklärungsansätze lassen einen eventuell möglichen Einfluss von eingeschreckten Leerstellen gänzlich vermissen. Ein diesbezüglich entwickeltes Modell, welches die Leerstellen miteinbezieht (vgl. [Yam00]), wurde experimentell jedoch nicht verifiziert.

Um den negativen Effekt der Kaltauslagerung zu verhindern oder zumindest dessen Einfluss zu verringern, werden gewöhnlich zwei verschiedene Ansätze verfolgt. Die Ansätze bestehen einerseits in der Optimierung der Legierungszusammensetzung [Hon04] und andererseits in der Optimierung der thermischen Prozesskette [Gup02].

## 2.4 Positronenspektroskopie

Im Jahre 1928 sagte Dirac die Existenz des Positrons aus seiner relativistischen Wellengleichung voraus, als er die Kovarianz des Energie/Impuls-

Vierervektors untersuchte [Dir30]. 1932, im Jahr der Entdeckung des Neutrons, entdeckte und benannte Carl Anderson <sup>9</sup> in Nebelkammerspuren der kosmischen Höhenstrahlung das Positron [And33]. Das Positron wurde erstmalig in den 40er Jahren des letzten Jahrhunderts zur Untersuchung von Festkörpern eingesetzt [Beh42]. Die Untersuchungen in der Positronenannihilation gewannen zusätzlich an Bedeutung, als von De Benedetti gefunden wurde, dass die beiden Annihilationsquanten im Laborsystem nicht exakt kollinear sind [DeB49].

Das Positron, als das Antiteilchen des Elektrons, hat die gleiche Masse und den gleichen Spin wie das Elektron, ist aber positiv geladen; sein magnetisches Moment ist daher parallel zum Spin. Im Vakuum ist ein Positron stabil ( $\tau_{1/2} > 2 \cdot 10^{22}$  Jahre [Sch88]). In kondensierter Materie annihilieren das Elektron und sein Antiteilchen, das Positron, bei Aufeinandertreffen nach einer kurzen Zeit, in der Größenordnung 100-300 ps, unter Erzeugung von zwei oder drei Photonen zu Gammastrahlung. Im Schwerpunktsystem werden bei der Annihilation in den meisten Fällen zwei  $\gamma$ -Quanten emittiert, die sich mit gleichem Impuls und einer Energie von je 511 keV in entgegengesetzte Richtungen relativ zum ursprünglichen Massenmittelpunkt bewegen.

Das Positron kann mit einem Elektron allerdings nur für kurze Zeit auch einen gebundenen Zustand bilden. Das um den gemeinsamen Massenmittelpunkt „kreisende“ Elektron-Positron-Paar, welches an ein Wasserstoffatom erinnert und daher Positronium genannt wird, endet ebenfalls mit der Annihilation. Das Positronium, dessen Bildung in Metallen durch die Abschirmung der Positronenladung durch die umgebenden Leitungselektronen verhindert wird, bildet sich vorzugsweise in Isolatoren und im Vakuum ( Bindungsenergie 6.8 eV).

Mit Positronen lassen sich die Impulsdichten der Elektronen darstellen und Informationen aus dem Impulsraum direkt gewinnen, da die Erhaltungssätze für das Elektron-Positron-Paar vor und nach der Annihilation gelten und die Informationen über den Elektronenimpuls in der Annihilationsstrahlung nicht verloren gehen.

Werden Positronen im Kristallgitter durch das lokal negative Potential eines Defektes gebunden, so ändern sich die Eigenschaften der Annihilationsstrahlung in Abhängigkeit von Defekttypen charakteristisch. Dank dieses Charakteristikums wird das Positron als Sonde zur Untersuchung von Defekten eingesetzt [Mac67].

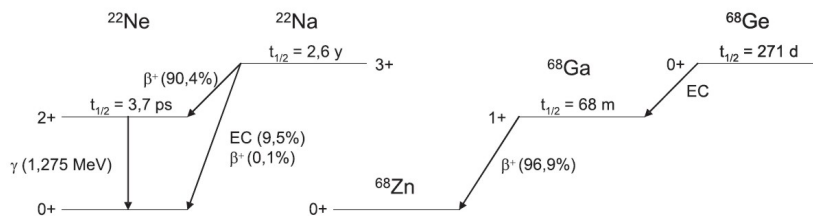
Die Messung der Impulsdichteverteilung im Festkörper kann z.B. zur Rekon-

---

<sup>9</sup>Drei Jahre später entdeckte C. Anderson das Myon in Nebelkammerspuren, die auf dem Pike's Peak in Colorado aufgezeichnet worden waren. 1936 wurde er für seine Entdeckungen mit dem Nobelpreis geehrt.

struktion der Fermi-Fläche ausgenutzt werden. Weiterhin ergibt eine Analyse der Strahlungsquanten Informationen über den Impuls des zerstrahlten Elektrons. Hieraus werden Rückschlüsse auf die Defekte im Material gezogen [Wes73]. Heutzutage stellt die Positronen-Annihilation-Spektroskopie (PAS) eine etablierte Methode in der Untersuchung von Leerstellen in Metallen und Legierungen und in der zerstörungsfreien Materialprüfung von Festkörpern dar. Neueste Tendenzen in der PAS äußern sich in der Hinwendung auf Anwendungsgebiete, wie Halbleiter und Hochtemperatursupraleiter, und in der Positronenstrahltechnik (Technik der „langsame Positronen“) in der Hinwendung auf Untersuchung von Defektprofilen.

### 2.4.1 Positronenquellen



**Abbildung 2.10:** Zerfallschemata von  $^{22}\text{Na}$  und  $^{68}\text{Ge}$ . Mit einer maximalen Positronenenergie von 544 keV bzw. 1,89 MeV und einer Halbwertszeit von 2,6 Jahren bzw. 271 Tagen.

Positronen werden in der Natur durch die kosmische Strahlung in der oberen Atmosphäre beim Zerfall der positiv geladenen Myonen  $\mu^+$  erzeugt und entstehen auch beim  $\beta^+$ -Zerfall von neutronenarmen Kernen radioaktiver Isotope und durch Paarbildung aus hochenergetischer  $\gamma$ -Strahlung ( $E_\gamma > 1,022$  MeV). Zur Erzeugung und Aufbereitung von Positronen als Fehlstellensonden für Werkstoffuntersuchungen kommen also folgende Möglichkeiten in Betracht:

1. Paarerzeugung ( $\hbar\omega \rightarrow e^+ + e^-$ )
2. Zerfall des Anti-Myons ( $\mu^+ \rightarrow e^+ + \bar{\nu}_\mu + \nu_e$ )
3.  $\beta^+$ -Zerfall ( $p \rightarrow e^+ + n + \nu_e$ )

Die ersten beiden Methoden zur Erzeugung von Positronen werden nur unter großem technischen Aufwand realisiert und eignen sich daher für den täglichen Laborgebrauch nicht, da sie Großanlagen, wie Beschleuniger oder

Kernreaktoren, in der Nähe des Experimentes erfordern.

Positronen aus dem  $\beta^+$ -Zerfall werden daher in der Materialforschung als Fehlstellensonden eingesetzt. Radioaktive Isotope, die bei Methoden der Positronen-Annihilation-Spektroskopie (PAS) als Positronenquelle verwendet werden, sollten einige labortechnische Anforderungen, wie ausreichend lange Halbwertszeit und gute Ausbeute an emittierten Positronen im Vergleich zum konkurrierenden Elektroneneinfang, erfüllen und darüberhinaus ökonomische Aspekte mitberücksichtigen, preiswert und leicht verfügbar sein.

Diese Anforderungen werden aber nur von einigen wenigen  $\beta^+$ -Strahlern erfüllt. Am häufigsten werden hierbei  $^{22}\text{Na}$  und  $^{68}\text{Ge}$  verwendet. Zerfallschemata der beiden Nuklide sind in der *Abbildung 2.10* dargestellt.

Mit einer Halbwertszeit von 2,6 Jahren zerfällt  $^{22}\text{Na}$  durch  $\beta^+$ -Zerfall mit einer maximalen Energie von 544 keV zu 90,4 % in einen angeregten Kernzustand von  $^{22}\text{Ne}$ . Dieser angeregte Zustand geht unter Aussendung eines  $\gamma$ -Quants in den stabilen Grundzustand von  $^{22}\text{Ne}$  über. Das mit jedem Positron emittierte prompte  $\gamma$ -Quant (1275 keV) ermöglicht als Startsignal die Positronenlebensdauerermessungen durch die Bestimmung der Zeitdifferenz zwischen dem Erscheinen dieses Quants und den Annihilationsquanten (0,511 MeV) [Sme83].

Mit einer Halbwertszeit von 271 Tagen zerfällt  $^{68}\text{Ge}$  durch Elektroneneinfang zu 100 % in  $^{68}\text{Ga}$ , welches nach 68 Minuten durch einen  $\beta^+$ -Zerfall mit einer maximalen Energie von 1,89 MeV in das stabile  $^{68}\text{Zn}$  zerfällt. Das Tochternuklid  $^{68}\text{Ga}$ , welches um vier Größenordnungen kleinere Halbwertszeit aufweist und als der „eigentliche“ Positronenemitter fungiert, wird als  $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ -Generator überwiegend bei der Dopplerspektroskopie eingesetzt. Benötigte Aktivitäten der Quellen reichen von etwa  $5 \cdot 10^5$  Bq für Messungen der Positronenlebensdauer und der Dopplerverbreiterung bis zu  $0,5 - 5 \cdot 10^9$  Bq für die Messungen der Winkelkorrelation und der Strahltechniken. Die Aktivität der in der Bonner Mikrosonde verwendeten  $^{22}\text{Na}$ -Quelle beträgt (nach Stand 2006) etwa 12 mCi bzw.  $44,4 \cdot 10^7$  Bq.

## 2.4.2 Positronen im Festkörper

Dringen Positronen in den Festkörper ein, verlieren sie innerhalb weniger Pikosekunden ihre kinetische Energie und werden auf die thermische Energie des Festkörpers  $E_{\text{kin}} = \frac{3}{2}k_{\text{B}}T$  ( $\approx 40$  meV bei RT) abgebremst [Nie80]. Dieser Prozess, bei dem sich das Positron anschließend mit dem umgebenden Kristall im thermischen Gleichgewicht befindet, läuft in einem Bruchteil der Positronenlebensdauer ab und wird *Thermalisierung* genannt. Die wichtigsten Mechanismen für den Energieverlust in Metallen lassen sich nach einer Energieskala des Positrons einordnen.

1. Bremsstrahlung (einige MeV)
2. Inelastische Streuung an Elektronen (einige 100 keV)
3. Plasmonische Anregungen (0,5 eV bis einige 100 eV)
4. Phononische Anregungen (einige meV bis 1 eV)

Liegt die Energie bei einigen MeV, dominiert der Energieverlust durch Bremsstrahlung im Coulombfeld der Atomkerne. Hierbei wird das Positron von einigen MeV auf ca. 100 keV abgebremst. Anschließend verliert das Positron seine Energie durch inelastische Streuungen an Rumpfelektronen. Dies führt anfangs überwiegend zur Anregung der kernnahen Elektronen und somit zu Ionisation zugehöriger Atome im Metall. Die Energie des Positrons nimmt bis auf einige keV ab und sinkt weiter auf wenige eV durch die Anregung der Valenzelektronen. Diese hochenergetischen Prozesse, die sich innerhalb der ersten 0,1 ps im Festkörper abspielen [Pus94, Sch88], werden anschließend von niederenergetischen Prozessen abgelöst, welche nun in den folgenden 3 ps das Geschehen dominieren und die Energie des Positrons durch plasmonische und phononische Anregungen letztendlich auf die thermische Energie des Festkörpers reduzieren [Nie80, Per70].

Obwohl Positronen Fermionen sind, gelangen alle Positronen im Festkörper ins thermodynamische Gleichgewicht, da sich während ihrer Lebensdauer im Mittel immer nur ein Positron in der Probe befindet, was durch die Anpassung der verwendeten Quellstärke an die mittlere Lebensdauer des Positrons realisiert ist. Das Positron kann daher den energetisch niedrigsten Zustand einnehmen [Bel83]. In Metallen und Halbleitern erfolgt dies innerhalb von 3 ps, was wesentlich kürzer als die mittlere Lebensdauer von ca. 100-200 ps in Metallen ist [Wes73]. Die Zerstrahlung aus nichtthermischen Zuständen kann bei Raumtemperatur vernachlässigt werden.

Positronen besitzen durch die Natur des  $\beta^+$ -Zerfalls eine breite Energieverteilung zwischen Null und einem maximalen Wert (z.B. für  $^{22}\text{Na}$  zwischen 0 und 0,54 MeV), für Positronen aus radioaktiven Quellen ist daher die Breite des  $\beta^+$ -Spektrums zu berücksichtigen. Dringen hochenergetische Positronen aus einer Quelle mit Energien bis zu einigen hundert keV in einen Festkörper ein, nimmt die Positronenintensität  $I(z)$  mit zunehmender Eindringtiefe  $z$  exponentiell ab, daraus folgt für das Implantationsprofil [Pus94]

$$I(z) = I_0 \cdot \exp[-\alpha_+ z] \quad \text{mit } \alpha_+ \approx 17 \frac{\rho}{E_{\max}^{1.43}} \quad (2.21)$$

Hierbei ist  $E_{\max}$  die Maximalenergie des  $\beta^+$ -Spektrums in MeV,  $\rho$  die Dichte des Materials in  $\text{g}/\text{cm}^3$  und  $\alpha_+^{-1}$  die mittlere Eindringtiefe in cm. Die mittlere Eindringtiefe für hochenergetische Positronen aus einer  $^{22}\text{Na}$ -Quelle weist

hiernach eine Größenordnung von ca. 0,1 mm auf. Dies bedeutet für eventuelle Messgrößen eine Integration über das Volumen der Probe .

Zur Untersuchung einer bestimmten Schicht benötigt man daher einen monoenergetischen Strahl mit passender Energie. Dies lässt sich durch einen durchstimmbaren langsamen Positronenstrahl realisieren. Das Implantationsprofil der Positronen wird durch die verschiedenen Streuprozesse während der Thermalisierung bestimmt. Aus zahlreichen experimentell verifizierten Simulationsrechnungen ergibt für monoenergetische Strahlen die nach Ghosh abgeschätzte Formel die mittlere Eindringtiefe  $\bar{z}(E)$  [Gho95]

$$\bar{z}(E) = \frac{A}{\rho} E^n \quad (2.22)$$

E ist hier die Positronenenergie in keV,  $\rho$  die Dichte in  $\text{g/cm}^3$ ,  $\bar{z}(E)$  die mittlere Eindringtiefe in  $\mu\text{cm}$ , n und A sind Fitparameter. Empirisch lassen sich die Werte für Metalle mit  $n=1,6$  und  $A = 4.0\mu\text{gcm}^{-2}\text{keV}^{-n}$  angeben [Pus94, Veh87].

Die mittleren Eindringtiefen  $\alpha_+^{-1}$  von Positronen aus den Isotopen  $^{22}\text{Na}$  und  $^{68}\text{Ge}$  sowie für monoenergetische Quellen mit 30 keV in einigen Metallen und den untersuchten Legierungen sind in der *Tabelle 2.2* aufgeführt.

Der theoretische Wert  $4,35 \text{ g/cm}^3$  (exp. Wert  $4,33 \text{ g/cm}^3$  [Arm05]) für die Dichte von  $\text{Al}_2\text{Cu}$  ( $\Theta$ -Phase) und der Wert  $1,92 \text{ g/cm}^3$  für die Dichte von  $\text{Mg}_2\text{Si}$  ( $\beta$ -Phase) wurden aus den kristallographischen Daten (siehe *Abb. 2.7*) nach der *Glg. 2.23* ermittelt <sup>10</sup>. Hierbei bedeutet Z die Anzahl der Atome bzw. die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle, M die Massenzahl, V Volumen der Einheitszelle und  $N_L$  die Avogadrosche Zahl ( $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ). Der experimentelle Wert  $4,33 \text{ g/cm}^3$  für die Dichte von  $\text{Al}_2\text{Cu}$  stammt aus einer Messung an einem nach modifiziertem Bridgman-Verfahren synthetisierten  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Einkristall, bei dem durch das langsame Anheben des Ofens an der Probe (zylindrische  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Barren) ein Temperaturgradient anliegt und woraufhin die Probe vom Boden her kristallisiert [Arm05].

---

<sup>10</sup>Während Aluminium und Kupfer jeweils 4 Atome in der Elementarzelle (EZ) enthalten, sind in das Gitter von  $\text{Al}_2\text{Cu}$  insgesamt 12 Atome verpackt. Hierzu tragen 8 Al-Atome, die sich innerhalb der EZ befinden, und 15 Cu-Atome mit jeweils unterschiedlichem Beitrag zur EZ bei, d.h. 8 Cu-Atome an den Ecken mit je  $1/8$  Beitrag zur EZ, 4 an den Kanten mit je  $1/4$  Beitrag, 2 im Zentrum der Basisflächen mit je  $1/2$  Beitrag und ein zentralliegendes Cu-Atom mit vollem Beitrag. Dies ergibt aufsummiert den vollen Beitrag von insgesamt 4 Cu-Atomen. Die Ermittlung der anteilmäßigen Beiträge der Atome zur EZ von  $\beta$ -Phase läuft analog, man legt jedoch hierbei ein reguläres  $\text{CaF}_2$ -Gitter (Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ ) zugrunde

Material	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\alpha_{+}^{-1}(^{22}\text{Na})$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\alpha_{+}^{-1}(^{68}\text{Ge})$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\bar{z}_{30\text{keV}}$ [ $\mu\text{m}$ ]
Al	2,70	91	541	3,4
Cu	8,96	28	163	1,0
$\Theta(\text{Al}_2\text{Cu})$	4,35	57	336	2,1
Si	2,33	106	627	3,9
Mg	1,74	338	840	5,3
$\beta(\text{Mg}_2\text{Si})$	1,92	128	761	4,8

**Tabelle 2.2:** Mittlere Eindringtiefe  $\alpha_{+}^{-1}$  bzw.  $\bar{z}(\text{E})$  von Positronen aus  $^{22}\text{Na}$  und  $^{68}\text{Ge}$  Präparaten ( $E_{\text{max}}=0,544$  bzw.  $1,89$  MeV) und von monoenergetischen Positronen ( $E_{\text{max}}=30$  keV) in Aluminium und seinen Legierungen. Die Positronen aus  $^{22}\text{Na}$  dringen bis in eine Tiefe der Größenordnung  $0,1$  mm ein. Die Dichte des Materials ist  $\rho$ .

$$\rho = \frac{Z \cdot M}{V \cdot N_{\text{L}}} \quad (2.23)$$

Nach der Thermalisierung beginnt das Positron im Festkörper zu diffundieren und wird dann nach seiner mittleren Lebensdauer mit einem Kristallelektron zerstrahlen. Im defektfreien Kristallgitter bewegt sich das Positron nach der Thermalisation als Bloch-Teilchen vorwiegend in den Zwischengitterbereichen, und die Annihilation erfolgt bevorzugt mit den Valenzelektronen. Abgestossen von den positiven Atomrümpfen wird für das Positron bei der Diffusion im Kristallpotential die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Zwischengitterbereich am höchsten.

Das Bewegungsmuster von Positronen im Festkörper gleicht einem dreidimensionalen Random-Walk. Dieser Random-Walk kann durch die folgende *Diffusionsgleichung 2.24* beschrieben werden.

$$\dot{n}_{+}(\vec{x}, t) = D_{+} \Delta n(\vec{x}, t) \quad (2.24)$$

Die Funktion  $\dot{n}_{+}(\vec{x}, t)$  beschreibt die Änderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Positronen an einem Gitterplatz. Der experimentell gefundene Wert für den Diffusionskoeffizienten  $D_{+}$  liegt in vielen Materialien bei etwa  $1 \text{ cm}^2/\text{s}$  und hängt von der thermischen Energie und der mittleren freien Weglänge des Positrons zwischen den Streuereignissen ab [Sch88, Leo92]. Bis zur Annihilation des Positrons kann die mittlere Diffusionslänge  $\langle L_{+} \rangle$  durch den Diffusionskoeffizienten  $D_{+}$  und die effektive Lebensdauer  $\tau_{\text{eff}}$  ausgedrückt werden. .

$$\langle L_{+} \rangle = \sqrt{6 \cdot D_{+} \cdot \tau_{\text{eff}}} \quad (2.25)$$

Daraus ergibt sich bei einer mittleren Lebensdauer des Positrons  $\tau_{\text{eff}}$  von  $100 \cdots 300$  ps eine mittlere Diffusionslänge von  $100 \cdots 400$  nm. Das Positron

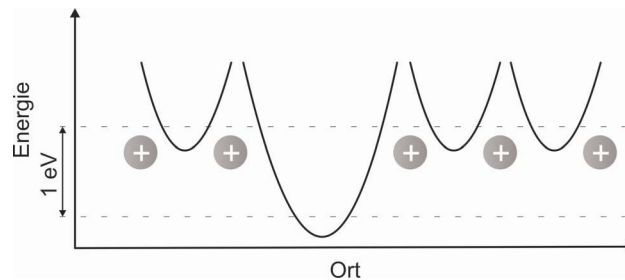


diffundiert also den weitaus größten Teil seiner Lebensdauer im Festkörper und legt dabei vor der Annihilation mit einem Kristallelektron recht große Strecken zurück. Diese Beweglichkeit äußert sich in einer hohen Abrasterung von etwa  $10^7$  Atompositionen in kürzester Zeit und somit dem experimentellen Nachweis von Defekten selbst in Konzentrationen von  $10^{-7}$  pro Atom.

### 2.4.3 Wechselwirkung von Positronen mit Fehlstellen

In einem defektfreien Material diffundiert das Positron über die Zwischengitterplätze durch das Kristallgitter und befindet sich in einem delokalisierten Bloch-Zustand. Aufgrund der Coulomb-Abstoßung durch die positiv geladenen Atomrümpfe des Kristallgitters hat die potentielle Energie des Positrons in den Zwischengitterplätzen ein Minimum, und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist hier am größten.

Jeglicher Gitterdefekt mit offenem Volumen wirkt aufgrund der dort verringerten Coulomb-Abstoßung als attraktives Potential für Positronen, insbesondere Leerstellen bilden ein besonders anziehendes Potential. Abhängig



**Abbildung 2.11:** Ausbildung eines attraktiven Potentials aufgrund des fehlenden Atomrumpfs. Eine Einfachleerstelle bildet mit einer Bindungsenergie von ca. einem Elektronenvolt ein attraktives Potential für den Einfang von Positronen. Ein lokalisiertes Positron mit thermischer Energie kann diese Haftstelle bis zum Zerstrahlen nicht mehr verlassen. Die Potentialmulde eines Zwischengitters ist im Vergleich dazu sehr viel flacher ausgebildet und wird zum wahrscheinlichsten Zerstrahlungsort im defektfreien Kristall.

von der Tiefe des attraktiven Potentials unterscheidet man sogenannte tiefe und flache Fallen. Diese werden durch die Bindungsenergie  $E_B$  von Positronen in der Falle charakterisiert.

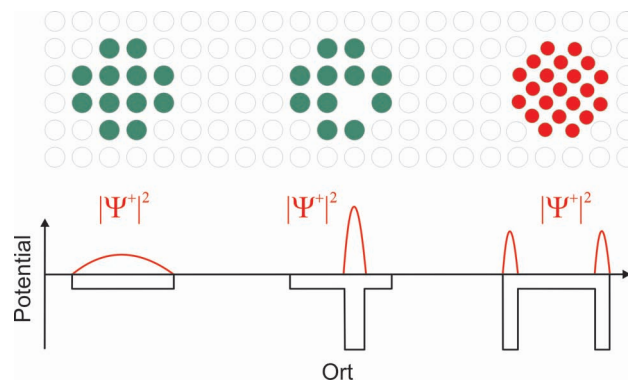
Liegt die Bindungsenergie in der Größenordnung des thermalisierten Positrons (bei Raumtemperatur  $E_{Th} \approx 0,04$  eV), handelt es sich um eine flache Falle, aus der ein Entweichen des Positrons wahrscheinlich ist. Solche flachen Fallen sind beispielsweise die Versetzungen in verformten Metallen. Abhängig

von der Proben­temperatur, kann aber eine flache Falle bei sinkender Temperatur zu einer tiefen Falle werden und umgekehrt.

Der Einfang von Positronen wird durch das sogenannte Trappingmodell beschrieben. Dieses stellt phänomenologisch die zeitliche Verteilung der Positronen auf die verschiedenen Defektzustände in den Mittelpunkt und dient zur Abschätzung der Wahrscheinlichkeit des Einfangs (trapping) und des Entweichens (detrapping) von Positronen in Abhängigkeit der Temperatur [Bra72]. Die Rate  $\kappa(T)$ , mit der die Positronen pro Zeiteinheit in einen bestimmten Fallentyp eingefangen werden, ergibt sich nach

$$\kappa(T) = \mu(T) \cdot c_d \quad (2.26)$$

aus der Konzentration  $c_d$  des Defektes, und der spezifischen Einfangrate  $\mu$ , die den Defekttyp beschreibt [Wes73].

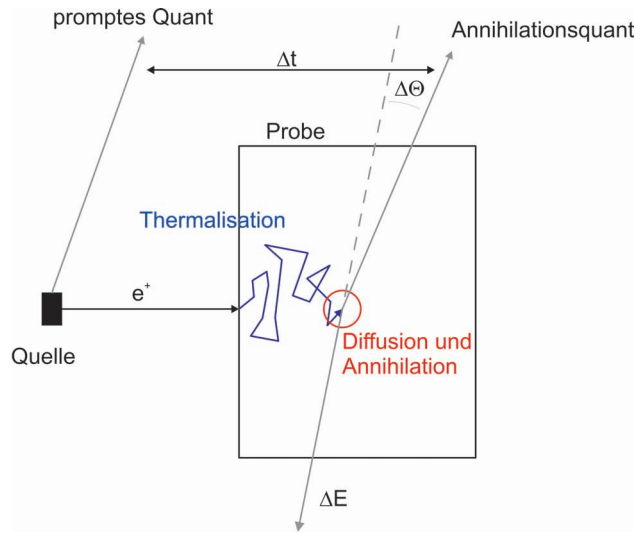


**Abbildung 2.12:** Darstellung eines typischen Positroneneinfangs in Ausscheidungen. In der oberen Bildhälfte sind eine rein kohärente Ausscheidung, eine kohärente Ausscheidung mit Leerstelle sowie eine inkohärente Ausscheidung abgebildet. In der unteren Bildhälfte ist das jeweilige Potential sowie die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Positronen (rot) schematisch dargestellt, nach [Klo07].

#### 2.4.4 Methoden der Positronenspektroskopie

In der Positronenspektroskopie sind im Wesentlichen zwei physikalische Effekte experimentell zugänglich, nämlich die Lebensdauer des Positrons in der zu untersuchenden Probe und die Impulsverteilung der Annihilationsquanten im Laborsystem, wobei letztere in longitudinaler Richtung durch energieauflösende, in transversaler Richtung durch winkelauflösende Messungen erfasst werden kann. Die verschiedenen Methoden sind in *Abb. 2.13* dargestellt.

Da das Positron nach der Thermalisierung geringe Relativgeschwindigkeit  $v$



**Abbildung 2.13:** Schematische Darstellung der Observablen der Positronen-Annihilations-Spektroskopie (PAS). Ein Positron aus einer radioaktiven Quelle oder einem Teilchenstrahl dringt in die Probe ein, thermalisiert innerhalb weniger Pikosekunden, diffundiert durch das Gitter und zerstrahlt schließlich mit einem Elektron der Probe. Der Zerstrahlungsort beeinflusst über den dortigen Elektronenimpuls und die Elektronendichte die Observablen. Die Zeitdauer  $\Delta t$  zwischen der Emission eines prompten  $\gamma$ -Quants und dem Annihilationsquant wird bei Messungen der Positronenlebensdauer  $\tau_{e^+}$  bestimmt. Die Dopplerverschiebung  $\Delta E = \pm p_L c/2$  wird durch die longitudinale Impulskomponente  $p_L$  hervorgerufen und gewöhnlich durch den S-Parameter dargestellt. Der transversale Elektronenimpuls  $p_T$  verursacht eine Abweichung von der Antiparallelität der emittierten Gamma-Quanten und wird bei Experimenten zur gestörten Winkelkorrelation  $\Delta\Theta = p_T/m_0c$  genutzt, nach [Klo07].

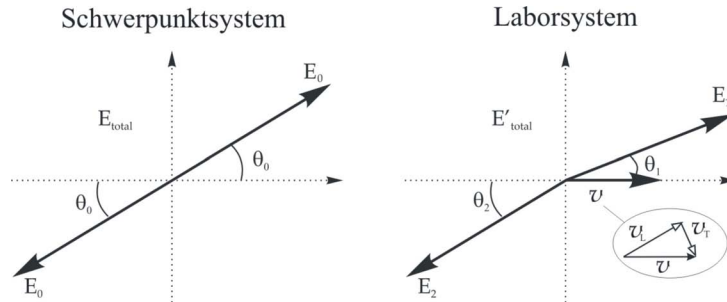
zu den Elektronen aufweist, hängt die Annihilationsrate

$$\Gamma = \sigma v n_e \propto n_e \quad (2.27)$$

des langsamen Positrons vom Wirkungsquerschnitt der 2- $\gamma$ -Zerstrahlung  $\sigma$  ( $\sigma \propto 1/v$ ) und von der Elektronendichte  $n_e$  ab. Die Positronenlebensdauer  $\tau \equiv 1/\Gamma$  ist somit unabhängig von der Geschwindigkeit  $v$  und umgekehrt proportional zur Elektronendichte  $n_e$  am Zerstrahlungsort. Die Lebensdauer des Positrons ist also wesentlich von der Elektronendichte  $n_e$  an dem Annihilationsort bestimmt und wird üblicherweise mit einer zeitauflösenden Fast-Slow-Koinzidenz gemessen [Leo92]. Unterschiedliche Fehlstellentypen wie Leerstellen, Versetzungen oder Ausscheidungen führen zu einer unterschiedlichen Lebensdauer. Typische Werte der Positronenlebensdauer  $\tau_{e^+}$  in defektfreien dichtest gepackten Metallen liegen zwischen 100 und 160 ps, während sie

in defekten Metallen höhere Werte aufweisen [Pus94].

Das Positron zerstrahlt am Ende seiner Lebensdauer mit seinem Antiteil-



**Abbildung 2.14:** Im Schwerpunktsystem werden beide Photonen antiparallel emittiert. Die Transformation in das Laborsystem führt zu zwei experimentell zugänglichen Observablen, die im wesentlichen von dem Elektronenimpuls bei der Annihilation abhängig sind. Der Transversalimpuls stört die Winkelkorrelation der  $\gamma$ -Quanten. Der Longitudinalimpuls verändert die Energie der Annihilationsquanten und führt zu einer Dopplerverbreiterung der 511 keV  $\gamma$ -Energie.

chen, dem Elektron. Hierbei wird die Ruhe- und Bewegungsenergie von Elektron und Positron in  $\gamma$ -Strahlung umgewandelt. Dies erfolgt meistens über die Annihilation in 2- $\gamma$ -Quanten. Der Zerfall in ein bzw. drei  $\gamma$ -Quanten und die zugehörigen Wirkungsquerschnitte sind um den Faktor  $\alpha$  bzw.  $\alpha^3$  herabgesetzt, wobei  $\alpha$  die Feinstrukturkonstante ( $\alpha \approx 1/137$ ) ist.

Im Schwerpunktsystem annihilieren das Elektron und Positron unter Aussendung von zwei entgegengesetzten  $\gamma$ -Quanten mit einer Energie von jeweils 511 keV. Beim Transformieren in das Laborsystem ist der Impuls des Elektron-Positron-Paares zu berücksichtigen. Den Impuls des thermalisierten Positrons ( $E_+ \approx 0,04$  eV) kann man bei Raumtemperatur gegenüber Elektronenimpuls ( $E_- \approx 1-10$  eV) vernachlässigen. Wird der Elektronenimpuls im Laborsystem in seine Komponenten zerlegt, so bewirkt der longitudinale Impuls des Elektrons  $p_L$  eine Dopplerverschiebung der 511 keV-Linie um  $\Delta E = \pm p_L c/2$ . Der Transversalimpuls stört hingegen die Winkelkorrelation und führt zu einer Abweichung von  $180^\circ$  um  $\Delta\Theta = p_T/m_0c$  (siehe Abb. 2.14) [DeB49].

Für ein thermalisiertes Positron und ein Elektron der kinetischen Energie 10 eV ( $p_L = 6,3 \cdot 10^{-3} m_0c$ ) ergibt sich aufgrund des longitudinalen Impulses  $p_L$  eine  $\gamma$ -Quantenenergie von ca. 1,6 keV. Germaniumdetektoren mit Energieauflösungen von ca. 1,2 keV bei 511 keV können diese Dopplerverbreiterung nachweisen [Haa03].

# Kapitel 3

## Experimentelle Grundlagen

### 3.1 Untersuchte Materialien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Aluminiumlegierungen der in *Abchnitt 2.3* vorgestellten AlCu und AlMgSi Systeme untersucht. Die binäre AlCu Legierung enthält 4 Gew.-% Kupfer ( $\text{AlCu}_{4,0}$ ) und entspricht damit grob dem Kupfergehalt der technischen AA2024 Legierung. Die ternäre AlMg-Si Legierung besitzt die Zusammensetzung  $\text{AlMg}_{1,0}\text{Si}_{0,8}$  mit einem Gewichtsanteil von jeweils einem Prozent Silizium und Magnesium.

### 3.2 Geräte

Zur Untersuchung und Identifizierung der  $\theta$ - und  $\beta$ -Phase in den in dieser Arbeit untersuchten Legierungen wurden verschiedene Geräte und Apparaturen verwendet. Die Funktionsweise dieser Geräte soll im Folgenden näher beschrieben werden.

#### 3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie und EDX

In einem Rasterelektronenmikroskop (REM) wird mittels einer „Elektronenkanone“ (Glühkathode) ein Elektronenstrahl, die sogenannten Primärelektronen, erzeugt, der von einem elektromagnetischen Linsensystem gebündelt und mit einer Energie im Bereich von typischerweise 8 bis 30 keV auf die zu untersuchende Probe geführt wird. Die Wechselwirkung des feinfokussierten Elektronenstrahls (Durchmesser üblicherweise kleiner als 50 nm) mit der Probenoberfläche wird dann zur Erzeugung eines Bildes von der Probenoberfläche genutzt.

Während der Abrasterung der Probe durch die Primärelektronen kommt es

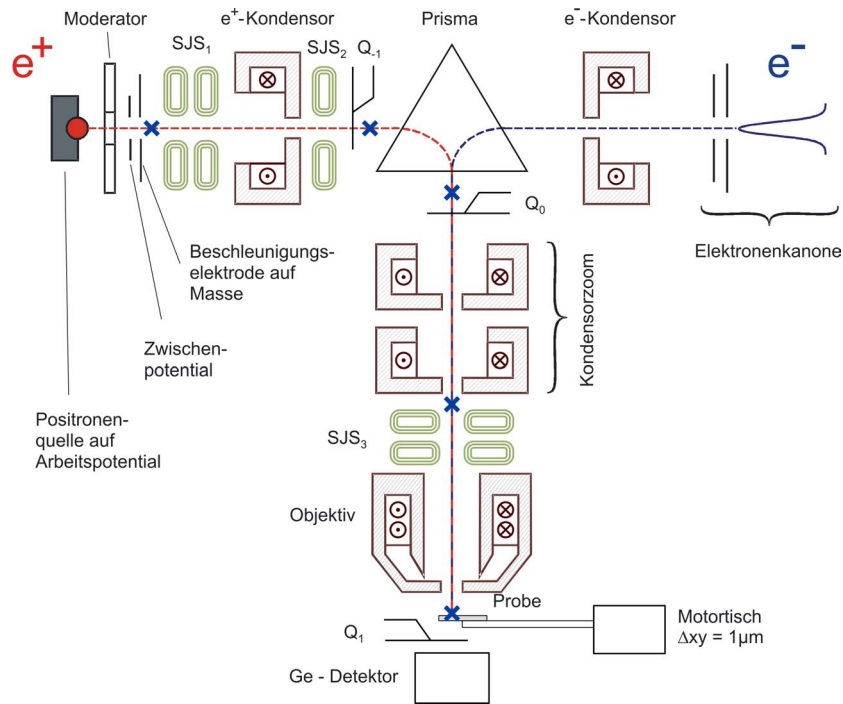
zu verschiedenen Prozessen, die jeweils zu unterschiedlichen Bildgebungsverfahren verwendet werden können. Durch den Primärstrahl aus der Probe herausgeschlagene Sekundärelektronen können in einem Sekundärelektronenanalysator detektiert und zur Bildgebung verwendet werden, da die Energie dieser Elektronen (typischerweise im eV Bereich) typisch für das abgerasterte Material ist. Auch die Neigung der Probenflächen zum entsprechenden Detektor beeinflusst das aus Sekundärelektronen generierte Abbild. Auch zurückgestreute Elektronen können zur Bildgebung eingesetzt werden. Ihre Energie liegt üblicherweise im keV Bereich. Die Intensität dieses Signals ist hauptsächlich von der Ordnungszahl des Materials abhängig.

Die Analyse der durch den Elektronenbeschuss induzierten Fluoreszenzstrahlung wird als EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) bezeichnet. Dabei werden die für jedes Element charakteristischen Fluoreszenzlinien detektiert und aus den jeweiligen Intensitäten, die Elementverteilung der Probe bestimmt. Mit anderen Worten dienen also die mit  $K_\alpha, K_\beta, L_\alpha, \dots$  gekennzeichneten atomaren Röntgenübergänge zur Charakterisierung der Probe. Die Abrasterung einer Probe im EDX Modus erlaubt die Erstellung von elementspezifischen „Landkarten“, das sogenannte EDX Mapping. In derartigen Abbildungen ist die Verteilung eines spezifischen Elements als Helligkeitswert kodiert.

Auch der zur Fluoreszenz in Konkurrenz stehende Auger-Prozess kann zur elementsensitiven Analyse in Rasterelektronenmikroskopen eingesetzt werden.

### 3.2.2 Die Bonner-Positronen-Mikrosonde (BPM)

Die Positronenmikrosonde ermöglicht orts aufgelöste Messungen der Dopplerverbreiterung der Annihilationsstrahlung. Diese Messungen finden mittels eines langsamen Positronenstrahls im Mikrometerbereich statt. Die Bonner-Positronen-Mikrosonde (BPM), deren Aufbau in *Abbildung 3.1* dargestellt ist, besteht im Wesentlichen aus einem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) und einer Positronenquelle mit kleinem Phasenraum. Als Positronenquelle dient hierbei  $^{22}\text{Na}$ , dessen Zerfallsschema in *Kapitel 2.4* erläutert und in der *Abbildung 2.10* dargestellt ist. Als radioaktive Quelle besitzt  $^{22}\text{Na}$  ein kontinuierliches Spektrum. Daher sind die beim  $\beta^+$ -Zerfall emittierten Positronen nicht Teilchen identischer Energie. Für eine Strahlführung mit Positronen müssen aber Teilchen identischer Energie vorliegen. Daher wird ein Moderator verwendet, um die Positronen auf nahezu identische Energien zu bringen und eine genaue Strahlführung im magnetischen und elektrischen Feld realisieren zu können. Hierzu nutzt man die negative Austrittsarbeit  $\varphi_+$  für



**Abbildung 3.1:** Bonner-Positronen-Mikrosonde (BPM). Die Teilchenstrahlen von Positronen und Elektronen werden jeweils von einer Kondensorenlinse auf die Eingangsebene des magnetischen Prismas fokussiert und von demselben magnetischen Feld auf die REM-Achse abgebildet. Zur Strahlführung der beschleunigten Positronen stehen Strahljustiersysteme (SJS) zur Verfügung. Der Kondensorzooom und die Objektivlinse fokussieren den Strahl auf die Probe und ein direkt unter der Probenkammer außerhalb des Vakuums positionierter Germaniumdetektor detektiert schließlich die Annihilationsstrahlung, nach [Haa03].

Positronen an der Oberfläche. Diese setzt sich aus dem chemischen Potential  $\mu_+$  und der Dipolbarriere  $D$  zusammen.

$$\varphi_+ = -D - \mu_+ \quad (3.1)$$

$$\varphi_- = +D - \mu_- \quad (3.2)$$

Die Dipolbarriere charakterisiert die Verbreiterung der Teilchenverteilung ins Vakuum, während das chemische Potential die Abstoßung bzw. Anziehung durch Atomkerne und Elektronenhüllen berücksichtigt. Aufgrund der entgegengesetzten Ladung wirkt die Dipolbarriere für Elektronen anziehend und für Positronen abstoßend. Daraus ergibt sich für Positronen in den meisten Materialien ein Austrittspotential  $\varphi_+$  nahe Null und für einige kleiner Null [Sch88]. Positronen, die zur Oberfläche diffundieren, erfahren die nach außen

gerichtete Kraft der Dipolbarriere und werden nahezu mit der selben Energie von wenigen eV senkrecht aus der Oberfläche emittiert. Anschließend können diese dann mit elektrischen und magnetischen Feldern abgesaugt, gebündelt und auf die gewünschte Bahn beschleunigt werden [Zam02]. Moderatoren ermöglichen die Erhöhung der Intensität von Positronen einer bestimmten Energie. Die Positronen, die beispielsweise mit Wolfram moderiert werden, besitzen eine Energie von 2,6 eV mit einer Unschärfe von 75 meV [Fis86]. Zwischen Positronen- und Elektronenquelle befindet sich ein magnetisches Prisma. Moderierte Positronen werden von einem Zwischenpotential abgesaugt. Der Moderator und die  $^{22}\text{Na}$ -Quelle liegen auf einer positiven Hochspannung, und das Beschleunigungspotential kann bis zu 30 kV eingestellt werden. Die Positronen werden dann zu einer auf Erdpotential liegenden Elektrode hin beschleunigt. Mittels Kondensorlinse und Strahljustiersystemen wird der Positronenstrahl geformt, verkleinert und auf die Eingangsebene des magnetischen Prismas fokussiert. Da sich Positron und Elektron nur durch das umgekehrte Vorzeichen der Ladung unterscheiden, werden nun beide Teilchen um  $90^\circ$  umgelenkt und in die REM-Achse geleitet. Der Strahl wird durch den Kondensorzoom in der REM-Säule weiter verkleinert und durch die Objektivlinse schließlich auf die Probe fokussiert.

Im Positronenbetrieb kann die Probe unter dem Strahl mittels eines automatisierten Zwei-Achsen-Motortisches bewegt und jeder beliebige Ort auf der Probe in den Strahl gefahren werden. Hierbei lässt sich der Tisch mit einer Genauigkeit von  $\Delta x = \Delta y = 1 \mu\text{m}$  steuern. Um Linsenfehler höherer Ordnung auszuschließen, wird der Positronenstrahl nicht analog zum Elektronenstrahl gerastert, sondern stattdessen wird die Probe unter dem Strahl verfahren.

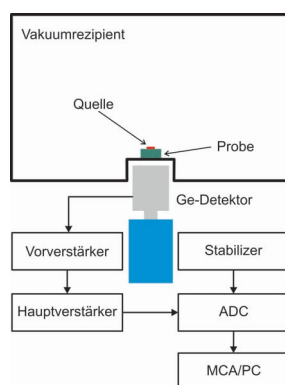
Das Energiespektrum der Annihilationsquanten wird von einem Germaniumdetektor aufgenommen. Dieser befindet sich direkt unter der Probe und besitzt bei der 478 keV Linie von  $^7\text{Be}$  eine Auflösung von ca. 1,25 keV. Im Schnitt wird jedes neunte, in der Probe annihilerte Positron vom Detektor nachgewiesen [Haa03, Gre97].

### 3.2.3 „Positrontopf“ mit einem Ge-Detektor (HMA)

Die Messungen der Dopplerverbreiterung wurden im sogenannten „Positrontopf“ durchgeführt. Hierbei handelt es sich um einen Vakuumrezipienten mit einem Durchmesser von 40 cm und einer Höhe von 25 cm (*Abb. 3.2*). Die Proben werden im „Positrontopf“ in der Mitte des Bodens platziert. Die Positronenquelle wird gewöhnlich direkt auf die Probe gelegt. Als Positronenquelle wurde  $^{68}\text{Ge}$  verwendet, da dieses Isotop nur in geringem



Maße störende hochenergetische Quanten (stärkste  $\gamma$ -Linie bei 1077,3 keV mit vernachlässigbarem 3 % Beitrag zum Gesamtzerfall) emittiert und damit die Voraussetzung zur Anwendung der HMA (siehe unten) erlaubt. Die



**Abbildung 3.2:** Positronentopf und die Beschaltung des Germaniumdetektors. Die Messungen der Dopplerverbreiterung erfolgen im Positronentopf. Hierbei handelt es sich um einen großen Vakuumentopf mit einem Durchmesser von 40 cm und einer Höhe von 25 cm. Aufgrund dieses Aufbaus reicht eine Probe zur störungsfreien Messung der Dopplerverbreiterung. Die Amplitudensignale des mit flüssigem Stickstoff (in blau dargestellt) gekühlten Germaniumdetektors werden verstärkt, digitalisiert und von einem MCA zu einem Energiespektrum aufbereitet und gespeichert.

Annihilationsstrahlung der Positronen wird auch hier mit nur einem einzigen Germanium-Detektor gemessen. Die in den unteren Halbraum emittierten Positronen gelangen vollständig in die Probe. Die in den oberen Halbraum emittierten Positronen zerstrahlen dann in der Wand oder im Deckel des Topfes. Der Raumwinkelanteil des Detektors liegt für die hierbei entstehenden  $\gamma$ -Quanten unter 2 % [Zam02]. Die Stärke der Untergrundsignale der Annihilationsquanten aus Zerstrahlung an den Wänden des Topfes tragen mit nur 0,15 % zu einem Spektrum bei und können daher vernachlässigt werden [Haa06]. Man ist damit von der sonst üblichen Notwendigkeit befreit, eine zweite, identische Probe und mit dieser eine Sandwich-Geometrie von Quelle und Proben anfertigen zu müssen.

Beansprucht die Aufnahme eines Spektrum relativ lange Messzeit, da z.B. für die HMA<sup>1</sup> eine relativ hohe Statistik im Photopeak (mindestens  $40 \cdot 10^6$  Ereignisse) notwendig ist, so ist es notwendig, Elektronik und Messdaten an mehreren Stellen zu stabilisieren.

Um die Energieauflösung des Detektors zu überwachen und kurzzeitige Schwan-

<sup>1</sup>High Momentum Analysis

kungen der Elektronik auszugleichen, wird während der Messung der Annihilationsstrahlung gleichzeitig eine Referenzmessung aufgenommen, indem eine  $^7\text{Be}$  Monitorlinie bei 477,6 keV immer mit detektiert wird. Zusätzlich wird diese Linie von einem Stabilizer ausgewertet, der kurzfristige Schwankungen der Elektronik über Nachregelung des Verstärkungsfaktors im ADC ausgleichen kann. Die durch Schwankungen der Umgebungstemperatur bedingten, langfristigen Instabilitäten der Elektronik werden korrigiert, indem alle 10 Minuten Daten zwischengespeichert und nachträglich driftkorrigiert werden. Durch die Verwendung nur eines einzigen Germaniumdetektor, sind zusätzliche Korrekturen zum Zugriff auf den Hochimpulsteil notwendig. Wird das Spektrum mit nur einem einzigen Detektor aufgenommen, werden sämtlich eingehende Signale ungefiltert registriert. Dies führt zu einem erhöhten Untergrund, zu dem verschiedene Komponenten beitragen und der im Hochimpulsanteil nicht vernachlässigt werden kann. Im Folgenden sollen die verschiedenen Komponenten vorgestellt werden. Das untersuchte Annihilationsignal liefert einen Hauptteil des Spektrums. Der Hauptbeitrag zu der Verbreiterung des 511 keV  $\gamma$ -Peaks wird durch die intrinsische Auflösungsfunktion des Germaniumdetektors geleistet. Diese besteht gewöhnlich aus einer Gausskurve mit endlicher Breite, die sowohl durch elektronische wie auch detektoreigene Schwankungen verursacht wird. Die gesamte Annihilationslinie im Photopeak besteht dann aus der Dopplerverbreiterung der Elektron-Positron-Annihilation und dem durch Detektor und Elektronik erzeugten Rauschen. Zusätzlich führt Kleinwinkelcomptonstreuung, bei der geringfügig Energie übertragen wird und das Elektron nur einen vom Streuwinkel abhängigen Anteil der Energie erhält, zu einer bei 511 keV endenden, stufenförmigen Komponente. Unvollständige Ladungssammlung sowie Pile-Up Effekte [Leo92] führen außerdem dazu, dass im gemessenen Spektrum die Gausskurve an beiden Flanken je einen exponentiellen Ausläufer erhält. Zusätzlich tragen auch noch weitere hochenergetische Quanten zu einem annähernd konstanten Untergrund im Bereich um 511 keV bei [Hel82]. Um aus der Annihilationsstrahlung Informationen über den Elektronenimpuls bei 511 keV zu erhalten, muss der Untergrund in der Umgebung des Photopeaks genau abgezogen werden. Hierbei wird Peak und Untergrund als eine Funktion der Energie  $P(E)$  beschrieben. Diese lässt sich mit dem Übergang von der Energie in die neue Variable  $u(E)$  übersichtlicher darstellen.

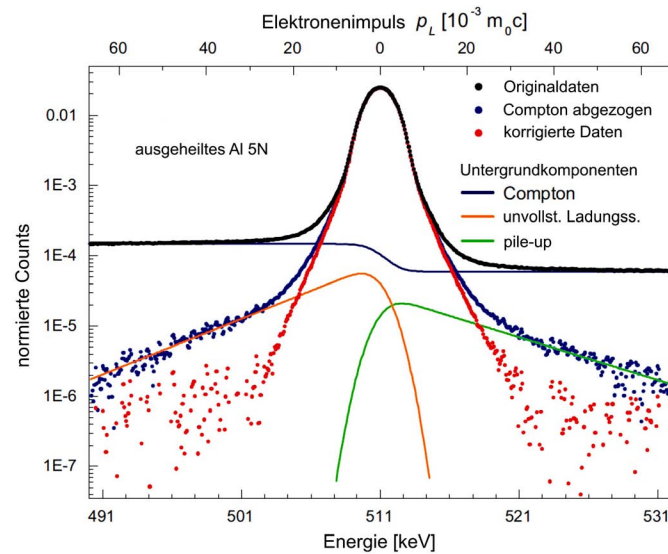
$$u(E) = 2 \cdot \sqrt{\ln 2} (E - E_0) / \sigma \quad (3.3)$$

Dabei bedeutet  $E_0$  das Zentrum und das  $\sigma$  die Halbwertsbreite (FWHM) der Gausskurve. Schließlich lassen sich die oben diskutierten Effekte mit der neuen Variable  $u(E)$  mathematisch in einer Formel fassen und als Funktion

von  $P(u)$  mit neun Parametern darstellen.

$$\begin{aligned}
 P(u) = & \\
 & a_G \cdot \exp(-u^2) + a_S/2 \cdot (1 - \operatorname{erf}(u)) + \\
 & a_L/2 \cdot \exp(-\mu_L u) \cdot (1 - \operatorname{erf}(u)) + \\
 & a_H/2 \cdot \exp(+\mu_H u) \cdot (1 + \operatorname{erf}(u)) + \\
 & c_0
 \end{aligned}$$

Hierbei ist  $a_G$  die Amplitude der Gaussfunktion,  $a_S$  die Amplitude der Stufenfunktion,  $a_L$  bzw.  $\mu_L$  die Amplitude bzw. Steigung des niederenergetischen Ausläufers,  $a_H$  bzw.  $\mu_H$  die Amplitude bzw. Steigung des hochenergetischen Ausläufers und  $c_0$  der konstante Hintergrund. Dabei wurden die entsprechenden Anteile selbst jeweils mit der Auflösungsfunktion gefaltet. Hieraus resultiert letztlich die sogenannte „error function“ erf. Weitere Details hierzu finden sich in [Haa03]. Die numerische Bestimmung obiger Parameter erfolgt dabei mit der Methode der kleinsten Quadrate. Für die Analyse experimenteller Spektren unter dem Gesichtspunkt der oben angegebenen Formel  $P(u)$  existiert ein M. Haaks geschriebenes Programm `M_SPEC`, mit dessen Hilfe die HMA genannte Prozedur durchgeführt werden kann. Schließlich erhält man unter Verwendung dieses Ansatzes verlässliche Dopplerspektren bis zu  $35 \cdot 10^{-3} m_0 c$ . Die verschiedenen Komponenten sind außerdem in ( *Abb. 3.3* ) visualisiert.



**Abbildung 3.3:** Untergrundanteile bei der Hochimpulsanalyse eines Dopplerspektrums. Die normierte Zählrate ist als Funktion der gemessenen Photonenergie aufgetragen. Dargestellt sind die Originaldaten einer tatsächlichen Messung und einzelne Komponenten des Untergrundes sowie die korrigierte Daten nach Abzug des Untergrundes. Die obere Kurve (schwarz) zeigt Originaldaten, also Messwerte mit Untergrund, die mittlere (blau) das Spektrum nach Abzug des konstanten Hintergrundes und der Stufenfunktion. Die untere Kurve mit korrigierten Daten (rot) ergibt sich schließlich, wenn die Messwerte völlig vom Untergrund bereinigt werden. In der oberen Abzisse sind zusätzlich die in den Longitudinalimpuls des zerstrahlten Elektrons umgerechneten Werte der Photonenergie angegeben, nach [Haa06].

# Kapitel 4

## Messung und Diskussion

Man kann verschiedene Parameter der Positronenannihilation nutzen, um Informationen über das untersuchte Material zu erhalten, wie dies in *Abschnitt 2.4.4* erläutert wurde. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden die Methode der Dopplerspektroskopie genutzt. Dazu wurde zunächst ein Probenstandard hergestellt, um einen definierten Anfangszustand zu erhalten. Die Probenpräparation bestand aus der Herstellung und der Wärmebehandlung der Proben und lief vor allem auf die Züchtung der Gleichgewichtsphasen in den untersuchten Legierungen hinaus. Vor der Aufnahme der eigentlichen Messungen der Dopplerverbreiterung im Topf und in der Mikrosonde sind vorbereitende Untersuchungen zur Kontrolle der Proben durchgeführt und mittels Auflicht- und Elektronenmikroskopie Bilder der Proben erstellt worden. Zum Schluss wurden die auf Aluminium normierten, relativen Impulsverteilungen der experimentell erhaltenen Dopplerspektren mit numerisch simulierten Dopplerspektren aus [Kor08] verglichen.

### 4.1 Probenpräparation

Zuerst wurden alle untersuchten Legierungsmaterialien sowie das Reinstaluminium (5N Al) in die gewünschte Form gebracht, indem diese zu Platten einer Grundfläche von ca. 0,5 mal 0,8 cm und einer Dicke von ca. 0,3 cm (für den Topf) bzw. 0,1 cm (für die Mikrosonde) gesägt wurden. Anschließend wurden die so erhaltenen Proben durch Schleifen und Polieren auf die eigentliche Messung vorbereitet.

Das Schleifen dient zur Vorbereitung auf das Polieren und sorgt dafür, dass die Unebenheiten auf Probenoberflächen und Verformungsschichten abgearbeitet werden. Der Schleifvorgang wird in mehreren Schritten ausgeführt. Hierbei werden Schleifpapiere grober bis sehr feiner Körnung verwendet.

Beim Schleifvorgang sollte eine zu starke Erwärmung der Probe vermieden werden, da es sonst hierdurch zu Beeinflussungen in der Schliﬀebene kommt. Es wurde daher nass geschliﬀen und Wasser diente hierbei als Schmiermittel. Beim Wechsel des Schleifpapiers wurde die Schleifrichtung jeweils um  $90^\circ$  gedreht, um dadurch eine verbesserte Abtragung erzielen und eventuelle Kratzer aus der vorigen Schleifstufe beseitigen zu können. Zwischen den verschiedenen Schleifstufen wurden die Proben im Ultraschallbad mit Ethanol gereinigt, damit die Schleifmittelreste aus der Vorstufe weitere Präparation nicht zusätzlich erschweren. Die Proben wurden dazu mit 800er (22), 1200er (14), 2400er (7) und 4000er (4) Schleifpapier geschliﬀen, wobei die Angaben in Klammern die Körnung der Schleifpapiere mit mittlerem Korndurchmesser in  $\mu\text{m}$  angeben<sup>1</sup>. Die Parameter Kraft und Zeit zum Schleifen wurden bei der Präparation den jeweiligen Materialien und den Probengeometrien angepasst.

Die bis zur feinsten Körnung geschliﬀenen Proben wurden anschließend noch poliert, um die durch das Schleifen hervorgerufenen Unebenheiten abzutragen. Als Poliermittel wurden Diamantsuspensionen mit Korngrößen  $3 \mu\text{m}$  bzw.  $1 \mu\text{m}$  eingesetzt. Nach dem Polieren wurden die Proben gründlich gereinigt, damit zurückgebliebene Reste der Probenpräparation die Probenauswertung oder das eventuell anschließende Ätzen nicht empfindlich stören.

Vor den Messungen wurden die Proben  $\text{AlMg}_{1,0}\text{Si}_{0,8}$  bzw.  $\text{AlCu}_{4,0}$  eine Stunde bei  $560^\circ\text{C}$  bzw. bei  $495^\circ\text{C}$  lösungsgeglüht. Anschließend wurden beide mit einer Abkühlgeschwindigkeit kleiner als  $0,5^\circ\text{C}$  pro Minute auf  $350^\circ\text{C}$  abgekühlt und bei dieser Temperatur für ca. 48 Stunden ausgelagert, damit sich die Gleichgewichtsphasen  $\text{Mg}_2\text{Si}$  ( $\beta$ -Phase) bzw.  $\text{Al}_2\text{Cu}$  ( $\Theta$ -Phase) auscheiden konnten.

Die thermischen Behandlungen erfolgten stets in einem Ofen unter Hochvakuum.

Während auf ein Polieren mit Diamanten bei Messungen im Topf verzichtet werden konnte, da sich die Annihilationsereignisse hierbei hauptsächlich in einem Volumen unter der Probenoberfläche abspielen und kein Unterschied zwischen geschliﬀenen und polierten Oberflächen beobachtet wird, machten die Beobachtungen mittels Auﬂicht- und Elektronenmikroskops sowie die Untersuchungen in der Mikrosonde zumeist eine sorgfältigere Probenpräparation erforderlich. Da die Annihilationsereignisse in der Mikrosonde nahezu aus einer oberflächennahen Schicht stammen und die Beobachtungen beim Auﬂichtmikroskop ausschließlich im reflektierten Licht erfolgen, wurden Proben

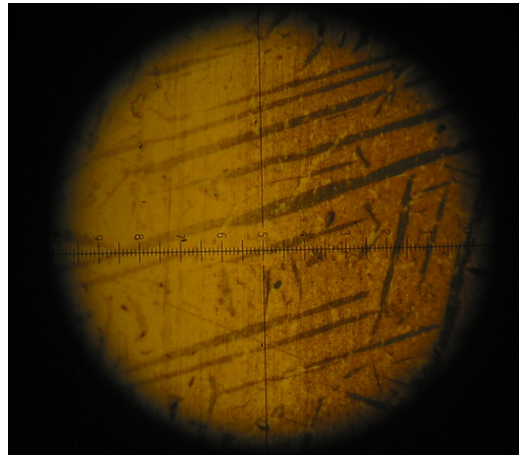
---

<sup>1</sup>Die Körnung bei Schleifpapieren wird durch die Grid- oder Meshzahl angegeben. Diese kennzeichnet den Wert der Anzahl Maschen pro Quadrat Zoll eines Siebes mit dem die Schleifkörner ausgesiebt werden.

mit reliefrei polierten Oberflächen vorausgesetzt. Die durch das Polieren mit Diamanten verursachte plastische Deformation und die so in die Probe eingebrachten Defekte wurden durch die eben beschriebene Thermobehandlung entfernt.

## 4.2 Vorbereitende Untersuchungen

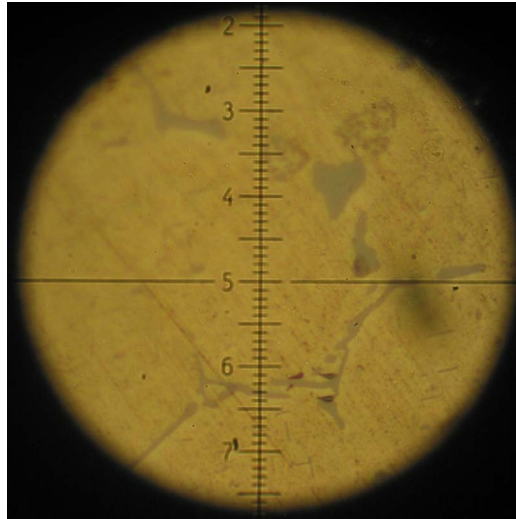
Proben, die die oben beschriebene Wärmebehandlung durchlaufen haben, wurden zunächst mit einem Auflichtmikroskop untersucht. Versuche die metallographische Beobachtung der Mikrostruktur durch verschiedene Ätzungen zu verbessern [Sch91] erwiesen sich für beide Legierungen letztlich als eher unergiebig. Lediglich eine Vorätzung mit einer Natriumhydroxidlösung (10 g NaOH pro 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O, 30 s bei 20 °C) verbesserte den optischen Kontrast zwischen der Al-Matrix und der  $\Theta$ -Ausscheidung deutlich. Hierbei wurde das weißlich bis rosa erscheinende Al<sub>2</sub>Cu erkennbar dunkel angefärbt (*Abb. 4.1*). An dieser Stelle sei jedoch auch darauf hingewiesen, dass die weiteren, nicht



**Abbildung 4.1:** Auflichtmikroskopisches Bild der Probe AlCu<sub>4,0</sub>. Nur der in der rechten Bildhälfte dargestellte Bereich der zuvor wärmebehandelten und polierten AlCu<sub>4,0</sub>- Legierung wurde mit Natronlauge geätzt.  $\Theta$ -Ausscheidungen erscheinen nadelig oder plattenförmig sowie weiß bis rosa gefärbt (nach Ätzung mit NaOH schwarz, siehe rechten Bildteil).  $\Theta$ -Ausscheidungen weisen eine Dicke in der Größenordnung von ca. 3-15  $\mu\text{m}$  auf. Ein kleiner Skalenteil des im Bild abgebildeten Okularmaßstabes entspricht 1  $\mu\text{m}$ .

optischen Untersuchungen stets an ungeätzten Bereichen der Proben durchgeführt wurden.

Die Verbindung  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , die wegen ihres charakteristisch-verzweigten Auftretens in der Literatur auch als „chinesenschrift“ bezeichnet wird [Sch91], weist eine hellblaue Eigenfarbe im ungeätzten Zustand auf und läuft beim Polieren dunkelblau oder bunt an (Abb. 4.2). Zusätzliche Ätzungen brachten für diese Legierung deshalb keinerlei Verbesserungen. Insgesamt lässt sich festhalten,

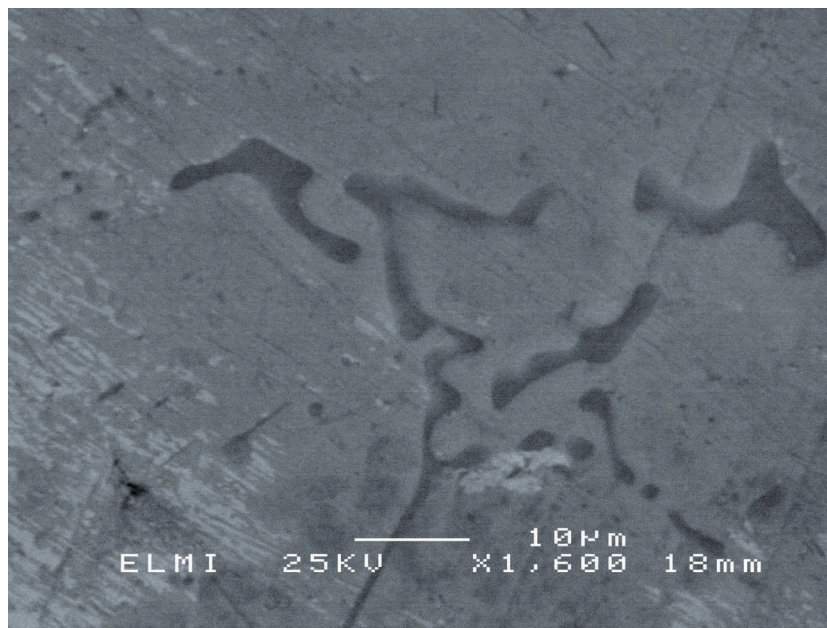


**Abbildung 4.2:** Auflichtmikroskopisches Bild von der Probe  $\text{AlMg}_{1,0}\text{Si}_{0,8}$ . Die komplex ausgebildeten  $\beta$ -Ausscheidungen sind charakteristisch verzweigt, was auch als „Chinesenschrift“ bezeichnet wird.  $\beta$  ist im Hellfeld als bläuliche Struktur erkennbar. Die  $\beta$ -Teilchen sind ca.  $2\text{-}4\ \mu\text{m}$  breit und  $10\text{-}15\ \mu\text{m}$  lang. Ein kleiner Skalenteil des mit abgebildeten Okularmaßstabes entspricht  $1\ \mu\text{m}$ .

dass sich beide Gleichgewichtsphasen ohne zusätzliche Ätzung optisch gut nachweisen lassen, wenn auch eine  $\text{NaOH}$  Ätzung für  $\text{Al}_2\text{Cu}$  die Identifizierung erleichtert.

REM-Bilder und EDX-Spektren wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop der Firma JEOL des Typs JSM-6400F erstellt und erforderten außer einer gut polierter Oberfläche im Wesentlichen keine zusätzliche Probenvorbereitung. Die Proben wurden zur Messung mit einem elektrisch leitenden Untergrund, z.B. einem doppelt klebenden Graphitband, auf einem kleinen Probenhalter befestigt, um eine Aufladung der Probe zu verhindern. Der Probenhalter, der sich auf einem motorgesteuerten Schlitten befand, konnte in alle drei Raumrichtungen bewegt werden. Die in Abb. 4.4 und Abb. 4.3 gezeigten REM-Bilder wurden erhalten, indem die Probenoberfläche mittels eines feingebündelten Primärelektronenstrahls abgerastert, das Signal in Grauwertinformationen umgewandelt und synchron auf dem Bildschirm dargestellt wurde. Dabei sind hier prinzipiell die selben Strukturen -  $\Theta$  bzw.  $\beta$  - wie im



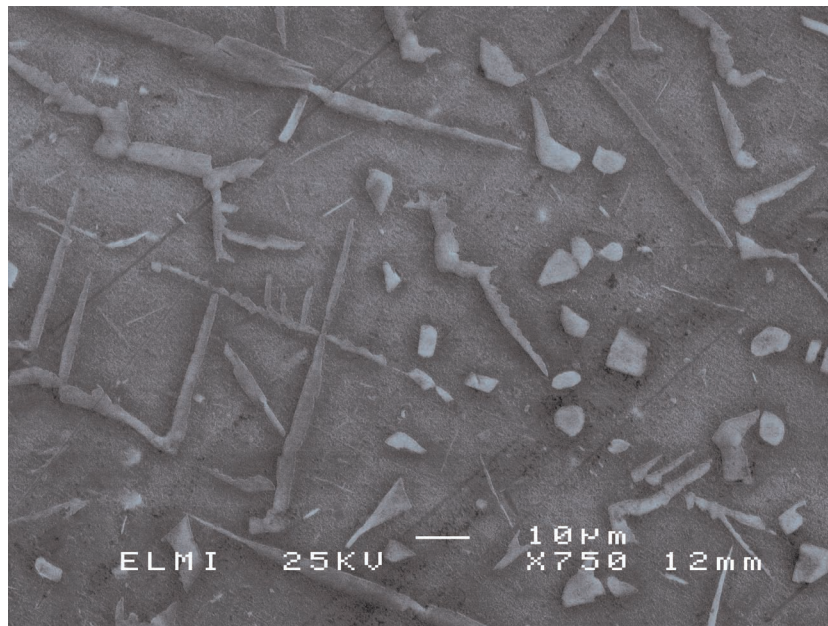


**Abbildung 4.3:**  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -Graubild.  $\beta$  ist in der Matrix topographisch erkennbar. Die beim Abrastern der Probe aus dem Probenmaterial herausgeschlagenen Sekundärelektronen werden von einem Detektor angesaugt und analysiert. In dem Bild lässt sich das charakteristisch verzweigte Auftreten der Chinesenschrift erkennen.

optischen Mikroskop deutlich erkennbar. Es ist somit klar, dass eine Orientierung der Proben in der Mikrosonde mit dem enthaltenen REM möglich ist.

Für jedes Element, das in der Probe  $\text{AlMg}_{1,0}\text{Si}_{0,8}$  vorkommt, wurde jeweils eine EDX-Map erstellt, indem von der Probe der zuvor markierte Bereich der  $\beta$ -Phase gescannt wurde. Den in *Abb. 4.5* dargestellten Bildern kann die Verteilung der einzelnen Elemente in der Probe entnommen werden. Man erkennt die Anreicherungen der die  $\beta$ -Phase bildenden Elemente im Ausscheidungsbereich sowie die entsprechende Aluminiumverarmung. Eine quantitative Analyse ergab dabei die passende Stöchiometrie von 2:1 für Mg:Si.

Von der Theta-Probe wurden gewöhnliche EDX-Spektren aufgenommen, nämlich einmal neben (Matrix) und einmal auf der Ausscheidung (*Abb. 4.7* bzw. *Abb. 4.6*). Die Auswertung der Röntgenspektren lieferte eine qualitative Analyse der untersuchten Probe. Hierbei konnten alle gemessenen Linien den chemischen Elementen Aluminium und Kupfer zugeordnet werden. Erkenntnisse über die Elementverhältnisse in der Probe konnten durch eine quantitative Analyse gewonnen werden. Für diese Analyse wurde nach einer Unter-



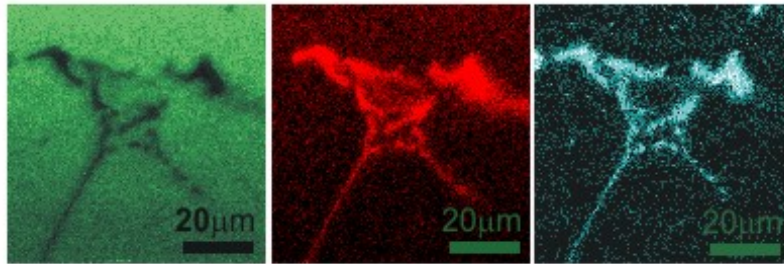
**Abbildung 4.4:**  $\Theta$ -Ausscheidung. Die taflig bis nadelig ausgebildeten Kristallite der  $\Theta$ -Ausscheidungen heben sich deutlich von der Matrix ab. Die im Vergleich zur  $\beta$ -Ausscheidung (Abb. 4.3) deutlich ausgeprägteren Helligkeitsunterschiede sind auf die unterschiedliche Rückstreuung der Elemente in der Probe zurückzuführen. Während Kupfer ( $Z=29$ ) als schweres Element für eine starke Rückstreuung sorgt und der entsprechende Bereich hell erscheint, sind Bereiche mit leichteren Elementen hingegen dunkler abgebildet.

grundkorrektur und Peakentfaltung die sogenannte ZAF-Korrektur<sup>2</sup> berechnet. Dies erfolgte durch einen Intensitätsvergleich der Signale untereinander sowie mit geräteintern gespeicherten Standards. Den beiden Graphen (Abb. 4.7 bzw. Abb. 4.6) entnimmt man deutlich den Unterschied zwischen Matrix und Ausscheidung hinsichtlich des Kupfergehalts. Für Theta wird jedoch eine Stöchiometrie von 3:1 anstatt der erwarteten 2:1 ermittelt, diese passt eher zu den in Kapitel 2.3.1 vorgestellten, nanoskaligen  $\Theta''$ -Ausscheidungen, die aber nicht so groß werden können. Dies wiederum wirft offene Fragen auf und zieht Diskussionsbedarf nach sich (siehe Kapitel 4.4).

### 4.3 Aufnahme der Messungen

Die Dopplerverbreiterung des Annihilationspeak wurde im „Positronen-Topf“ gemessen. Im Topf wurde jeweils nur eine Probe gemessen. Jede Probe wur-

<sup>2</sup>Z= Ordnungszahl, A= Absorption, F= Fluoreszenz



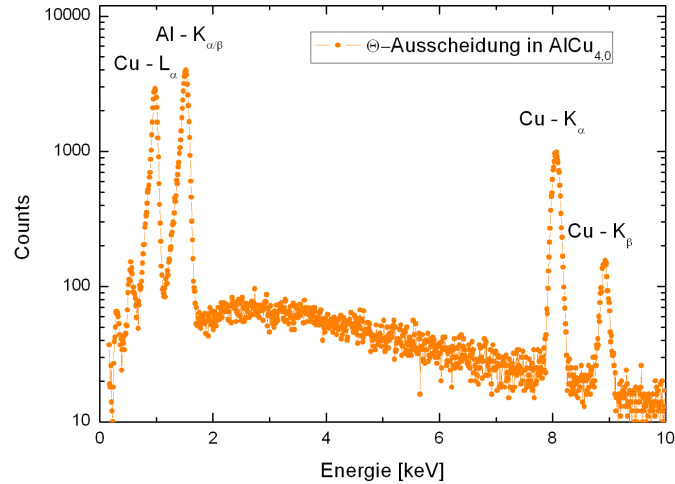
**Abbildung 4.5:** EDX-Maps von der Verteilung der Elemente Aluminium, Magnesium und Silizium (von links nach rechts) in der Probe. Die Verteilung der Elemente entspricht den Helligkeitswerten in den einzelnen Bildern. Offensichtlich enthält  $\beta$  wie erwartet kein Aluminium.

de über einen Zeitraum von ca. 20 Stunden gemessen. Die Zählrate betrug dabei ca. 1200 Ereignisse pro Sekunde (cps) im Peak. Zur Anwendung der HMA wurden im Annihilationspeak jeweils für beide Proben ca.  $94 \cdot 10^6$  Ereignisse akkumuliert. Die Annihilationsquanten wurden von einem Germanium-Detektor registriert. Die Energieauflösung des verwendeten Germanium-Detektors lag bei 1,35 keV bei einer Energie von 478 keV und ermöglichte somit die Detektion der Dopplerverbreiterung mit genügender Genauigkeit. Die Signale des Germanium-Detektors wurden verstärkt und von einem ADC digitalisiert. Die Zählereignisse wurden über den MCA registriert und abgespeichert.

Die  $^7\text{Be}$ -Quelle wurde in unmittelbarer Nähe der Positronenquelle auf dem Topf Boden angebracht und diente zur Kontrolle und Stabilisierung der Elektronik. Bei jeder durchgeführten Messung, sei es im Topf oder in der Mikrosonde, wurde anhand der  $^7\text{Be}$ -Linie die Elektronik und die Detektorauflösung kontrolliert und überwacht.

Vor Messungen in der Bonner Mikrosonde wurden die nach der oben beschriebenen Wärmebehandlung gebildeten Ausscheidungen von  $\text{Mg}_2\text{Si}$  bzw.  $\text{Al}_2\text{Cu}$  durch Beobachtungen im Auflichtmikroskop identifiziert und mit kleinen Folienmarkierungen markiert. Die beiden Proben mit markierten Ausscheidungen sowie die Referenzprobe wurden an einer zu diesem Zweck angefertigten und in Abb. 4.8 dargestellten Halterung nebeneinander liegend untergebracht und so im Probenkammer am Mikrometertisch befestigt. Der Durchmesser des Positronenstrahls wurde stets so verringert gemacht, dass dieser immer auf die ausgesuchte Ausscheidung passte. Die Orientierung der Proben erfolgte über das REM. Der Elektronenstrahl wurde im Elektronenmodus durch die Scanspulen über die Probe gerastert.

Da im Positronenmodus nicht gerastert wird, wurde die Probe unter dem

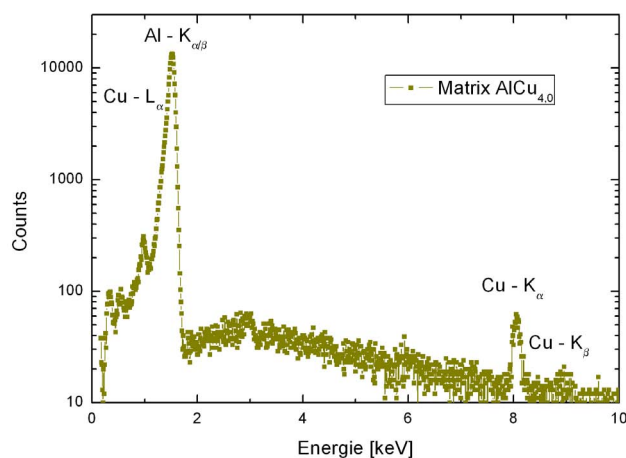


**Abbildung 4.6:** EDX-Spektrum der Theta-Ausscheidung in  $\text{AlCu}_{4,0}$ . Die Signalintensität ist in Abhängigkeit von der Energie der Röntgenquanten aufgetragen. Das Spektrum besteht aus elementspezifischen Peaks von Aluminium und Kupfer und einem breiten, durch Bremsstrahlung erzeugten, unspezifischen Untergrund. Während der Peak bei 1,5 keV zum Aluminium gehört und aus überlagerten Linien der K-Serie besteht, sind bei Kupfer neben den Linien der K-Niveaus ( $K_\alpha$  bei 8 keV und  $K_\beta$  bei 8,9 keV) die nicht aufgelösten Linien der L-Serie bei 0,93 bzw. 0,95 keV zusätzlich vorhanden. Im Vergleich zu dem von der Matrix aufgenommenen Spektrum (Abb. 4.7) enthalten die Ausscheidungen wesentlich mehr Kupfer-Anteile.

Positronenstrahl mit dem Mikrometertisch verfahren und der jeweils zu untersuchende Bereich auf diese Weise unter den Strahl gebracht. Das Energiespektrum der Annihilationsquanten wurde von einem Germaniumdetektor aufgenommen. Dieser befand sich direkt unter der Probe, besaß bei 478 keV eine Auflösung von ca. 1,25 keV und wies bei 511 keV eine Gesamtnachweiswahrscheinlichkeit von 0,11 für  $\gamma$ -Promptquanten des Photopeaks auf. Dies bedeutet, dass im Schnitt jedes neunte, in der Probe annihilierende Positron nachgewiesen wurde.

Die Zählrate betrug dabei ca. 400 bis 600 Ereignisse pro Sekunde. Jedes Gesamtspektrum enthielt mindestens  $45 \cdot 10^6$  Ereignisse im Annihilationspeak, was sozusagen das untere Limit für die HMA darstellt.

Der Positronenstrahldurchmesser wurde dadurch bestimmt, dass eine  $5 \mu\text{m}$  dicke Wolfram-Folie (Abb. 4.8) als dünne Fahne an der Probe aufgeklebt wurde. Die Ausdehnung des Positronenstrahls in x- und y-Richtung wurde

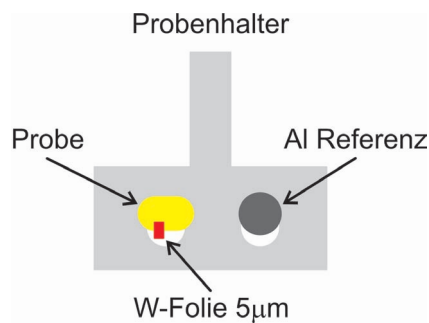


**Abbildung 4.7:** EDX-Spektrum von der Matrix der Probe  $\text{AlCu}_{4,0}$ . Das Spektrum beschreibt die Elementverteilung der Legierung in der Matrix, also einem ausscheidungsfreien Bereich. Im Vergleich zu Abb. 4.6 erkennt man, dass die Intensitäten der Kupferlinien deutlich zurückfallen. Dies spiegelt das Vorherrschen des Aluminiums in der Matrix wider.

ermittelt, indem mit dem Positronenstrahl Linienscans bekannter Schrittweite senkrecht zu den Kanten der Fahne gemessen wurden. Trifft der Positronenstrahl dabei auf die Fahne, ergeben sich niedrigere Zählraten, da die Annihilationsereignisse an den vom Germaniumdetektor weiter weg befindlichen Orten stattfinden und dadurch viel weniger Annihilationsquanten in den vom Detektor erfassten Raumwinkel gelangen. Hohe Zählraten ergeben sich hingegen, wenn der Positronenstrahl vorbei an der Fahne direkt den Germaniumdetektor bzw. den dem Detektor viel näher als die Probenhalterung liegenden Probenkammerboden trifft und dadurch mehr Annihilationsquanten den Germaniumdetektor erreichen. Abhängig vom Strahlprofil ergibt sich somit beim Verfahren des Probenhalters ein charakteristischer Abfall der Zählrate im Germanium-Detektor (siehe Abb.4.9). Der ungefähre Strahldurchmesser ergibt sich aus der Differenz der beiden Messpunkte, die 90 % bzw. 10 % des beschriebenen Abfalls aufweisen. Der Durchmesser des Positronenstrahls betrug hiernach ca.  $5\text{-}7\ \mu\text{m}$  in x-Richtung bzw.  $7,5\text{-}12\ \mu\text{m}$  in y-Richtung. Diese Linienscans wurden nach jedem Probenwechsel und nach jeder Veränderung der Strahlführungssysteme durchgeführt.

## 4.4 Auswertung und Diskussion

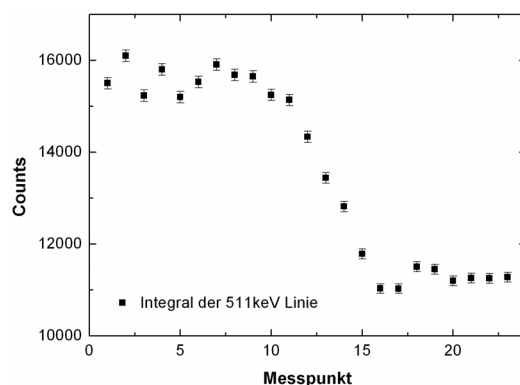
Beide Ausscheidungen, nämlich  $\text{Al}_2\text{Cu}$  und  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , wurden optisch untersucht. Sie ließen sich bei einer auffichtmikroskopischen Beobachtung von der



**Abbildung 4.8:** Die schematische Darstellung des aus Messing angefertigten Probenhalters. Dieser wird in der Probenkammer am Mikrometertisch befestigt. Mittels dieses automatisierten Zwei-Achsen-Motortisches lässt sich jeder beliebige Ort auf der Probe mit einer Genauigkeit von  $1\ \mu\text{m}$  ansteuern. Eine Wolfram-Folie als dünne Fahne ist an der Probe aufgebracht und dient der Bestimmung des Positronenstrahldurchmessers. In die Probenhalterung sind zwei Löcher angebohrt, die jeweils von den zu messenden Proben (Probe und Al-Referenz) überdeckt werden, um etwaige Kleinwinkelcomptonstreuung im Halter zu minimieren.

jeweiligen Matrix deutlich unterscheiden und eindeutig identifizieren. Diese Unterscheidung beruhte vor allem auf dem Farbkontrast. Durch diesen konnte die Ausscheidung in der Legierung aus der Matrix hervorgehoben betrachtet werden. Die morphologische Ausbildung der nadel- und taflig erscheinenden Ausscheidungsteilchen ließ sich jedoch aus Beobachtungen im Auflichtmikroskop nicht näher charakterisieren.

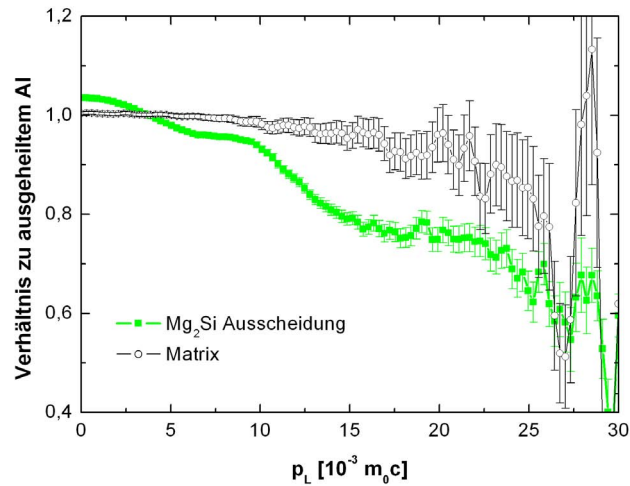
Proben wurden mit REM und EDX untersucht (vgl. *Abschnitt 4.2*). Beide Phasen sind im REM gut zu erkennen, wie man dies den in *Abb. 4.3* und *Abb. 4.4* gezeigten Bildern entnehmen kann. Die EDX-Maps der  $\beta$ -Phase zeigen deutlich, dass die  $\beta$ -Phase ausschließlich aus Mg und Si besteht. Die Stöchiometrie Mg:Si konnte damit im korrekten Verhältnis 2:1 verifiziert werden. Bei der  $\Theta$ -Probe wurden gewöhnliche EDX Aufnahmen gemacht, einmal neben und einmal auf der Ausscheidung (siehe Graphen *Abb. 4.6* und *Abb. 4.7*). Der Unterschied zwischen Matrix und Ausscheidung konnte zwar bei den aufgenommenen Spektren deutlich erkannt werden, wie dies schon in *Abschnitt 4.2* hinsichtlich des Kupfergehalts erläutert wurde, die stöchiometrische Ermittlung des Verhältnisses Al:Cu lieferte jedoch nicht das erwartete Verhältnis 2:1. Die ermittelte Stöchiometrie von 3:1 passt eher zu  $\Theta''$ -Ausscheidungen. Da aber diese in ihrer Ausdehnung nanoskalige Größen aufweisen und die beobachteten Ausscheidungen sich im Mikrometerbereich ( $3\text{-}15\ \mu\text{m}$ ) bewegen, lässt sich eine Mischung aus verschiedenen Phasen, eine „falsche“ Thermobehandlung oder eventuell auch die Verwendung von falschen Strahlparametern nicht ausschließen.



**Abbildung 4.9:** Zählratenabfall bei Linienscans über die Wolframfolie. Hohe Zählraten ergeben sich, wenn der Positronenstrahl vorbei an der Probenkante direkt den Probenkammerboden trifft und dadurch mehr Annihilationsquanten den Germaniumdetektor erreichen. Niedrige Zählraten ergeben sich hingegen, wenn die Positronen auf die Fahne treffen. Hierdurch gelangen weniger Annihilationsquanten in den Detektor, da sich die Fahne weiter weg vom Detektor befindet. Der Strahldurchmesser ergibt sich aus der Differenz des Abstandes zwischen 90 % und 10 % der vom Germaniumdetektor gemessenen, maximalen Zählraten.

Volumenmessungen an beiden Probenzuständen und ausgeheiltem Aluminium (Reinheit 5N) als Referenz wurden im „Positronen-Topf“ durchgeführt und daraus Verhältniskurven der Dopplerverbreiterung erstellt. Die Auswertung der Spektren erfolgte dabei mit der Software M\_SPEC. Alle 10 Minuten wurde ein Spektrum gespeichert und zur Auswertung mehrere Spektren driftkorrigiert addiert, bis eine genügende Statistik erreicht wurde. Gravierende Schwankungen in der  $^7\text{Be}$ -Monitorlinie wurden nicht festgestellt.

Dünne, polierte Proben mit markierten Ausscheidungen wurden in der BPM untersucht. Dabei wurden jeweils die entsprechenden Ausscheidungen sowie ein ausscheidungsfreier Bereich, die Matrix, und auch die Referenzprobe Aluminium gemessen, wie dies im *Abschnitt 4.3* erläutert wurde. Die auf das ausgeheilte Aluminium normierten Verhältniskurven von  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -Ausscheidung und der Matrix daneben sind in *Abb. 4.10* dargestellt. Aus der Messung in der BPM ergibt sich für die relative Impulsverteilung von Ausscheidung und Matrix jeweils der in der Abbildung dargestellte, deutlich unterschiedliche Kurvenverlauf. Während die Verhältniskurve der Matrix nahezu flach und kompatibel mit Aluminium verläuft, weist die der  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -Ausscheidung eine deutliche Struktur auf. Im Gegensatz dazu weist die Messung im Positronentopf (siehe *Abb. 4.11*) keine strukturellen Besonderheiten in Bezug auf reines Aluminium auf. Die Matrix-Messung mit der Mikrosonde und die Volumenmessung im Topf sind hingegen miteinander kompatibel.  $\beta$ -Ausscheidungen



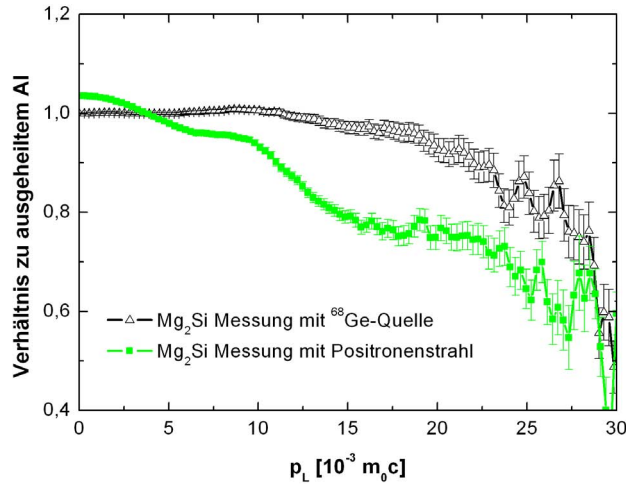
**Abbildung 4.10:** Untersuchung einer einzelnen  $\beta$  in der BPM. Dargestellt sind die Verhältniskurven von  $\text{Mg}_2\text{Si}$ -Ausscheidung und der Matrix daneben bzgl. ausgeheiltem Aluminium. Der Unterschied zwischen der  $\beta$ -Ausscheidung und der Matrix ist deutlich erkennbar. Während die Verhältniskurve der Matrix nahezu flach und kompatibel mit reinem Aluminium verläuft, weist die Kurve der  $\beta$ -Ausscheidung eine signifikante Struktur auf. Eine Ausscheidung lässt sich also als solche mit der Methode der Dopplerspektroskopie in der Matrix identifizieren.

sind also bei einer Untersuchung mit einer radioaktiven Quelle „unsichtbar“, was durchaus auf ihren geringen Volumenanteil zurückzuführen sein dürfte. Mit dem Positronenstrahl hingegen lässt sich also eine Ausscheidung als solche in der Matrix eindeutig identifizieren.

Vergleicht man die Verhältniskurven der reinen Legierungselemente Magnesium und Silizium (Abb. 4.12) mit dem der gemessenen  $\beta$ -Phase (Abb. 4.11), erkennt man zwar den Einfluss von Mg und Si auf den Kurvenlauf der  $\beta$ -Phase, aber dieser kommt nicht in Form einer stöchiometrischen Superposition von reinem Mg und Si zum Ausdruck. Dies ist darauf zurückzuführen, dass  $\beta$  eine chemische Verbindung mit einer nicht reinmetallischen Bindung ist und dadurch Elektronen und somit auch die Impulsverteilungen neu konfiguriert werden. Festzuhalten bleibt damit, dass mit einem Positronenstrahl einzelne  $\beta$ -Ausscheidungen nachweisbar und messbar sind, während die Volumenmessungen zeigen, dass diese Ausscheidungen dort im Wesentlichen nicht detektierbar sind. Lediglich kleinste Einflüsse der Legierungselemente sind eventuell diskutierbar. Auch die Abwesenheit eines Leerstellensignals ist aufgrund der Thermobehandlung (langames Abkühlen) verständlich.

Eine Fortführung der Interpretation mit Hilfe von numerischen Simulationsrechnungen [Kor08] lässt schließlich eine Zuordnung der Messkurve zu einer



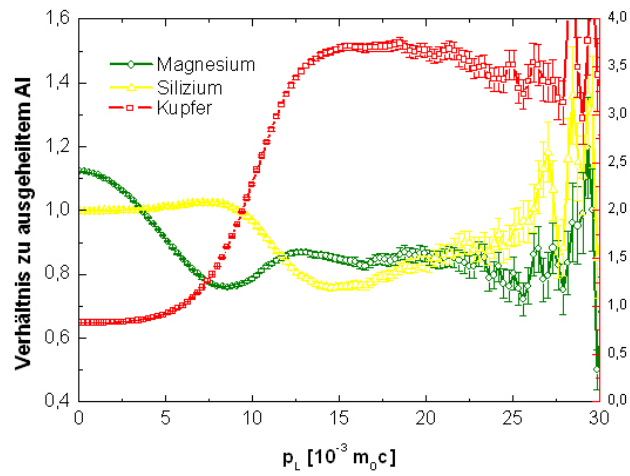


**Abbildung 4.11:** Vergleich von Messungen der  $\beta$  enthaltenden Proben in Topf und BPM. Der Kurvenverlauf der im Topf durchgeführten  $\beta$ -Messung mit  $^{68}\text{Ge}$ -Quelle ähnelt fast dem, der bei der Messung mit dem Positronenstrahl in BPM für die Matrix erhalten wurde (siehe Abb. 4.10). Die Messung mit  $^{68}\text{Ge}$ -Quelle lässt also im Gegensatz zu der mit einem Positronenstrahl keine Unterscheidung zwischen Ausscheidung und Matrix zu.

leerstellenfreien Ausscheidung zu (vgl. Abb. 4.13) zu. Da das Simulationsmodell nur im Niedrigimpulsteil Schwachstellen hat, die Rechnungen jedoch im Hochimpulsteil verlässliche Werte generieren, ist die Zuordnung hier gerechtfertigt. Die eben angesprochenen Schwachstellen sind dabei auf die durchgeführte, atomare Superposition zurückzuführen, welche Umkonfigurationen aufgrund von Bindungen gänzlich unberücksichtigt lässt. Dennoch ist bemerkenswert, dass der Kurvenverlauf doch tendenziell richtig wiedergegeben wird, wenn auch die Intensität deutlich überschätzt wird (vgl. Abb. 4.13). Es lässt sich somit schlussfolgern, dass  $\beta$  hier als leerstellenfreie Ausscheidung gewachsen ist (der komplette Positroneneinfang in die Ausscheidung ist durch den kleinen Strahldurchmesser gewährleistet).

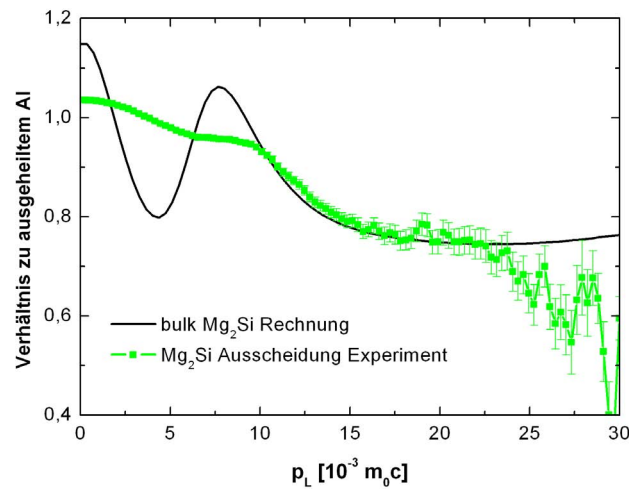
Analog zu der Untersuchung der  $\beta$ -Phase wurde auch die  $\Theta$ -Phase gemessen. Dazu wurden Dopplerspektren mit dem Positronenstrahl in der BPM und einer  $^{68}\text{Ge}$ -Quelle im Topf aufgenommen (siehe Abb. 4.14). Während die Messung mit dem Positronenstrahl die  $\Theta$ -Ausscheidung von der Matrix unterscheiden kann, liefert die Quellmessung keine signifikanten Strukturen (vgl. 4.14).

Vergleicht man den gemessenen Kurvenverlauf mit einigen Simulationsrechnungen verschiedener AlCu Strukturen [Kor08], so stellt man fest, dass kein berechnetes Dopplerspektrum passt (siehe Abb. 4.15). Insbesondere ist keine

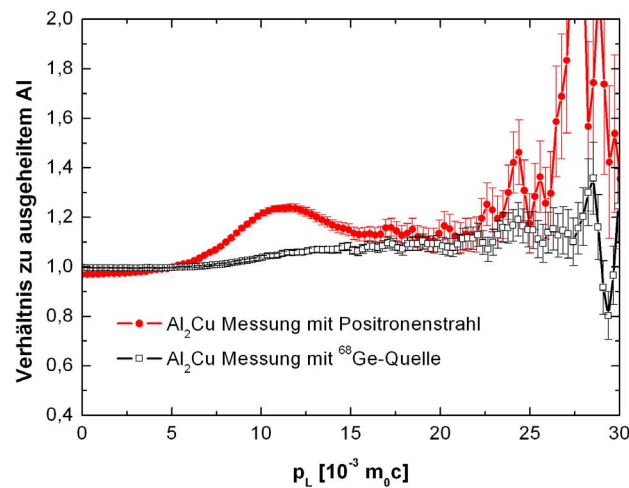


**Abbildung 4.12:** Relative Impulsverteilung der reinen Elemente Mg, Si und Cu. Alle Elemente sind auf Reinstaluminium normiert. Kupfer ist auf der rechten Ordinate skaliert und weist im Bereich von  $10 \cdot 10^{-3} m_0 c$  ( $\approx 513,5$  keV) einen überaus starken Anstieg auf. Dieses Phänomen ist auf die 3d-Elektronen zurückzuführen, die bei keinem der anderen untersuchten Legierungs-Elemente vorhanden sind.

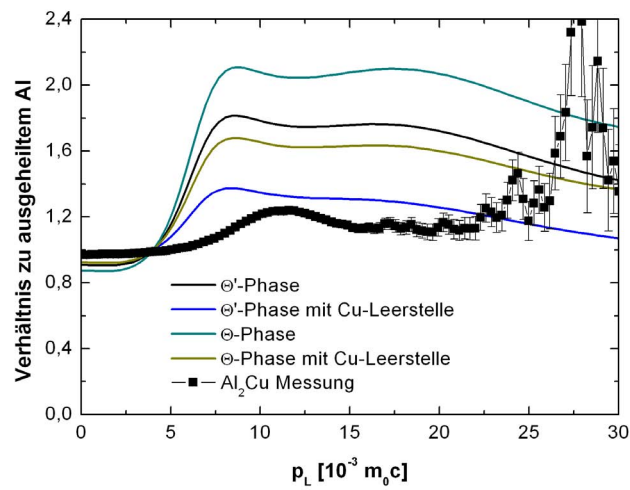
Rechnung zu  $\Theta$  mit der Messung verträglich, was ein weiterer Hinweis darauf ist, dass durch die Thermobehandlung keine  $\Theta$ -Ausscheidung generiert wurde. Wie oben erwähnt, passt die ermittelte Stöchiometrie von 3:1 eher zu den nanoskalig dimensionierten  $\Theta''$ -Ausscheidungen, diese können aber nicht so groß werden, daher scheint es am wahrscheinlichsten zu sein, dass die durchgeführte Thermobehandlung nicht korrekt war.



**Abbildung 4.13:** Dopplerspektrum der mit einem Positronenstrahl gemessenen  $\beta$ -Phase im Vergleich zu simuliertem Wert einer  $\beta$ -Phase. Der Vergleich lässt im Hochimpulsbereich ( $10 \cdot 10^{-3} m_0 c$  und  $24 \cdot 10^{-3} m_0 c$ ) eine Ähnlichkeit zwischen Messung und Simulation zur  $\beta$ -Phase ohne Leerstellen erkennen. Im Bereich unterhalb von  $10 \cdot 10^{-3} m_0 c$  sieht man einen deutlichen Unterschied zwischen den Verläufen der simulierten und gemessenen Dopplerspektren. Dieser Unterschied ist vor allem auf die atomare Superposition zurückzuführen, die die Valenzelektronen in der Simulation schlecht beschreibt.



**Abbildung 4.14:** Vergleich der  $\Theta$ -Untersuchungen in Topf und BPM. Auch hier sind die Unterschiede zwischen  $\Theta$  und Matrix mehr als deutlich. Die Werte aus der hier nicht dargestellten Messung der Matrix mit dem Positronenstrahl weisen eine der Quellmessung mit <sup>68</sup>Ge entsprechende Verteilung auf. Die Messungen in BPM zeigen also deutlich, dass für die Auflösung kleiner Strukturen keine Quellmessungen verwendet werden können.



**Abbildung 4.15:** Simulierte Dopplerspektren verschiedener Strukturen des Al-Cu Systems im Vergleich zu der mit dem Positronenstrahl gemessenen  $\Theta$ -Phase. Hierbei weicht der gemessene Kurvenverlauf erheblich von dem berechneten ab.

# Kapitel 5

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die als  $\Theta$ - bzw.  $\beta$ -Phase vorliegenden Einzelausscheidungen in Aluminiumlegierungen des AlCu bzw. AlMgSi Systems untersucht.

Die Untersuchung der Proben umfasste dabei optische und elektronenmikroskopische Methoden sowie die Methoden der Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) sowie der Positronen-Annihilations-Spektroskopie (PAS). Vor den eigentlichen Untersuchungen wurden Probenstandards hergestellt, indem aus den Ausgangsmaterialien Proben gefertigt und in diesen die Ausscheidungen zu Gleichgewichtsphasen gezüchtet wurden.

Bei der auflicht- und elektronenmikroskopischen Untersuchung präsentierten sich die in der Matrix eingebetteten Ausscheidungen mit ihren morphologischen Merkmalen, nämlich im Falle der  $\beta$ -Phase als sogenannte Chinesenschrift mit ihrem charakteristisch verzweigten Auftreten und im Falle der  $\Theta$ -Phase als nadelförmig ausgebildete Kristallite. Die EDX Analyse der AlCu Probe ergab zwar eine signifikante Anreicherung an Kupfer in der Ausscheidung im Vergleich zur Matrix, jedoch blieb bei einer quantitativen Analyse der Spektren das erwartete Al:Cu Verhältnis von 2:1 aus. Es handelte sich wahrscheinlich also nicht um  $\Theta$ -Ausscheidungen. Aus den für die AlMgSi Legierung angefertigten EDX Maps ging hervor, dass die Ausscheidungen ausschließlich aus Mg und Si bestanden und kein Aluminium enthielten. Die quantitative Analyse ergab ein Mg:Si Verhältnis von 2:1, also das korrekte Verhältnis für  $\beta$ . Die Messungen im „Positronen-Topf“ zeigten, dass Ausscheidungen bei diesen Volumenmessungen stets „unsichtbar“ bleiben. Bei Messungen in der Mikrosonde mit einem Positronenstrahl konnte gezeigt werden, dass das Positronensignal einer einzelnen Ausscheidung eine mehr als signifikante Abweichung von der entsprechenden Matrixmessung zeigt, und dass sich die Ausscheidung somit als solche identifizieren lässt. Unter Verwendung von numerisch berechneten Dopplerspektren konnte die Sondenmessung der

$\beta$ -Phase schließlich als Signal einer leerstellenfreien Ausscheidung interpretiert werden. Die entsprechende Untersuchung der Einzelausscheidung in Al-Cu zeigte zwar den Kupfereinfluss in der Ausscheidung, ließ sich jedoch mit keiner Rechnung in Einklang bringen. Die falsche Stöchiometrie der Ausscheidung wurde hierzu als die wahrscheinlichste Fehlerquelle ausgemacht.

In dieser Arbeit konnten damit erstmals einzelne Ausscheidungen mit Positronen experimentell erfasst und auf strukturelle Defekte hin untersucht werden. Darüber hinaus konnten ein methodisches Verfahren zur einfachen Präparation und Identifikation von Ausscheidungen in Aluminium sowie die Wichtigkeit von theoretischen Rechnungen zur Interpretation von Experimenten der PAS demonstriert werden. Außerdem wurde hinsichtlich des AlMgSi Systems eine Dopplerverbreiterungsreferenz für die  $\beta$ -Phase generiert. Neben Ausscheidungen von Gleichgewichtsphasen in anderen Aluminiumlegierungen sind dabei in Zukunft vor allem die Dispersionsphasen als fruchtbare Forschungsgebiete denkbar.

# Kapitel 6

## Danksagung

Ich bin nun am Ende meiner Arbeit angelangt und erlaube mir, mich mit Freude bei all den Leuten zu bedanken, die mir im Laufe des letzten Jahres unterstützend beigestanden haben.

Ich bedanke mich sehr herzlich bei Herrn Prof. Dr. Karl Maier, dass ich diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe machen durfte. Ich bedanke mich für ausgezeichnete Betreuung, Tipps und Ideen bei der Lösung von Problemen aller Art und zuletzt für das ausgesprochen gute Arbeitsklima in seiner Arbeitsgruppe und dass ich all dies genießen und mich ausgesprochen wohl fühlen durfte.

Bei Herrn PD Dr. Reiner Vianden bedanke ich mich für die Übernahme des Korreferates.

Mein besonderer Dank gilt Benedikt Klobes für seine aufopferungsvolle Betreuung und Unterstützung bei all den auftauchenden Fragen. Seine Crash-Kurse werden mir wohl in Erinnerung bleiben.

Herzlicher Dank gilt Patrick Eich für die Anregungen zu meiner Arbeit und den Wissenschatz über die Mikrosonde und das ausgesprochen herzliche Auftreten.

Mein Dank gilt natürlich auch Anja Marold, dass sie in den Mittagspausen das gewisse Etwas an Lebendigkeit in das Arbeitsklima zauberte.

Ich bedanke mich für Momente unterschiedlichster Art bei Iris Kohlbach, Ole Oehms, Nouri El-Miladi, Marcus Radicke, Jessica Mende, Anna-Lisa Kofahl, Peter Wolf, Judith Schindler, Deniz Ulucay und Fahimeh Jahanbakhs.

Ich danke Christian Lenk, Christian Höhl, Judith Fingerhuth und Lena Jentjens für abwechslungsreiche Momente.

Ich danke Björn Korff für die Bereitstellung seiner Rechnungen.

Mein Dank gilt auch Sven-Martin Hühne und Prof. Mader für die Ermöglichung der REM- und EDX-Aufnahmen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Reinhard Sottong für bereitwillige Hilfeleistungen bei aufgetauchten Problemen, die er mit seiner ausgesprochen ruhigen Art gemeistert hat.

Mein Dank gilt natürlich auch Marius Wirtz, dass er mich in den ersten Monaten meiner Arbeit einweisend unterstützt hat.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. Peter Herzog und Frau Cornelia Zapf, dass mir bei allen Fragen unterstützend beigestanden wurde.

Mein Dank gilt auch Frau Paus, Frau Balci und Frau Seifert für Erledigung von organisatorischen Angelegenheiten.

Ich danke den Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt und E-Werkstatt für die Bewältigung der Aufträge.

Ich bedanke mich für Momente unterschiedlichster Art bei Iris Kohlbach, Ole Oehms, Nouri El-Miladi, Marcus Radicke, Jessica Mende, Anna-Lisa Kofahl, Peter Wolf, Judith Schindler, Deniz Ulucay und Fahimeh Jahanbakhs.



# Literaturverzeichnis

- [And33] C.D. Anderson. *Phys. Rev.* **6**: 491–494 (1933).
- [Arm05] M. Armbrüster. *Bindungsmodelle für intermetallische Verbindungen mit der Struktur des CuAl<sub>2</sub>-Typs*. Cuvillier Verlag 2005.
- [Ash05] N.W. Ashcroft und N.D. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg 2005.
- [Beh42] R. Behringer und C. Montgomery. *Phys. Rev.* **61**: 222 (1942).
- [Bel83] E.M. Belotti. *Phys. Lett. B* **124**: 435 (1983).
- [Ber08] W. Bergmann. *Werkstofftechnik 1*. Carl Hanser Verlag 2008.
- [Bo87] W. Borchardt-ott. *Kristallographie*. Springer 1987.
- [Boh95] J. Bohm. *Realstruktur von Kristallen*. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung 1995.
- [Bra72] W. Brandt und R. Paulin. *Phys. Rev.* **B5**: 2430 (1972).
- [Buh04] J. Buha, P.R. Munroe, R.N. Lumley, A.G. Crosky, und A.J. Hill. *Materials Forum Volume* **28**: 1028–1033 (2004).
- [DeB49] S. DeBenedetti, C.E. Cowan, und W.R. Konneker. *Phys. Rev.* **76**: 440 (1949).
- [Dem05] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3*. Springer Verlag 2005.
- [Dir30] P.A.M. Dirac. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **26**: 361–375 (1930).
- [Dom87] W. Domke. *Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung*. Cornelsen-Verlag 1987.

- [Edw98] G.A. Edwards, K. Stiller, G.L. Dunlop, und M.J. Coupper. *Acta Materialia* **46**: 3893–3904 (1998).
- [Fis86] D.A. Fischer, K.G. Lynn, und D.W. Gidley. *Phys. Rev.* **33**: 4479 (1986).
- [Gho95] V. Ghosh. *Appl. Surf. Sci* **85**: 187 (1995).
- [Got07] G. Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer Verlag 2007.
- [Gre97] H. Greif, M. Haaks, U. Holzwarth, U. Männig, M. Tongbhoyai, und K. Maier. *Appl. Phys. Lett.* **15**: 2115 (1997).
- [Gup02] A.K. Gupta und D.J. Lloyd. *Material Science Forum Vols.* **396-402**: 971–976 (2002).
- [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).
- [Hel82] R.G. Helmer und C.M. McCullagh. *Nuc. Instr. Meth.* **206**: 477 (1982).
- [Hon04] T. Honma, K. Matsumoto, Y. Nagai, M. Hasegawa, und K. Hono. *Materials Science Forum* **28**: 494–500 (2004).
- [Hor01] E. Hornbogen. *Journal of Light Metals* **1**: 127–132 (2001).
- [Hor08] E. Hornbogen. *Werkstoffe*. Springer-Verlag 2008.
- [Hu06] S.Y. Hu, M.I. Baskes, M. Stan, und L.Q. Chen. *Acta Materialia* **54**: 4699–4707 (2006).
- [Iba02] H. Ibach und H. Lüth. *Festkörperphysik*. Springer Verlag 2002.
- [Jac72] M.H. Jacobs. *Philosophical Magazine* **26**: 1–13 (1972).
- [Kit06] Ch. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg 2006.

- [Klo07] B. Klobes. Untersuchungen zu frühstadien der ausscheidungsbildung in almgisi-legierungen. Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2007.
- [Kop07] K. Kopitzki und P. Herzog. *Einführung in die Festkörperphysik*. Teubner Studienbücher 2007.
- [Kor08] B. Korff. Simulation von parametern der positronenannihilation in aluminium-legierungen. Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2008.
- [Leo92] W. Leo. *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*. Springer-Verlag 1992.
- [Loe08] T.W. Loewenhoff. Mechanische relation der plastischen zone vor rissspitzen in technischen al-legierungen. Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2008.
- [Mac67] I. MacDonald, P. Kaufmann, und B. Mckee. *Phys. Rev. Lett.* **19**: 946 (1967).
- [Mar01] C.D. Marioara, S. J. Andersen, J. Jansen, und H.W. Zandbergen. *Acta Materialia* **49**: 321–328 (2001).
- [Mas66] B. Mason. *Principles of geochemistry*. John Wiley 1966.
- [Mat83] S. Matthes. *Mineralogie*. Springer Verlag 1983.
- [Mat00] K. Matsuda, T. Kawabata, Y. Uetani, und T. Sato. *Materials Science Forum Vols.* **331-337**: 989–994 (2000).
- [Mat05] G. Mathers. *The welding of aluminium and its alloys*. CRC Press 2005.
- [Moo04] W.J. Moore. *Grundlagen der Physikalischen Chemie*. W de Gruyter 2004.
- [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).
- [Nie80] R.M. Nieminen und J. Oliva. *Phys. Rev. B* **22**: 2226 (1980).
- [Ost07] F. Ostermann. *Anwendungstechnologie Aluminium*. Springer-Verlag 2007.

- [Per70] A. Perkins und J. Carbotte. *Phys. Rev. B* **1**: 101 (1970).
- [Por00] D.A. Porter und K.E. Easterling. *Phase Transformations in Metal's and Alloys*. CRC Press 2000.
- [Pus94] M. Puska und R. Nieminen. *Reviews of Modern Physics* **66**: 841–893 (1994).
- [Rea53] W.T. Read. *Dislocations in Crystals*. McGraw Hill Book Company 1953.
- [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).
- [Sch88] P.J. Schultz und K.G. Lynn. *Reviews of Modern Physics* **60**: 701 (1988).
- [Sch91] H. Schumann. *Metallographie*. Dt. Verl. für Grundstoffindustrie 1991.
- [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.
- [Str77] G. Strübel. *Mineralogie*. Ferdinand Enke 1977.
- [Veh87] A. Vehanen, K. Saarinen, P. Hautojärvi, und H. Huomo. *Phys. Rev. B* **35**: 4606–4610 (1987).
- [Vol89] F. Vollertsen und S. Vogler. *Werkstoffeigenschaften und Mikrostruktur*. Karlhanser Verlag 1989.
- [Wes73] R. West. *Adv. Phys.* **22**: 263 (1973).
- [Wid99] T. Wider. *Der Einfluss von Versetzungen auf die Positronenstrahlung*. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 1999.
- [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.