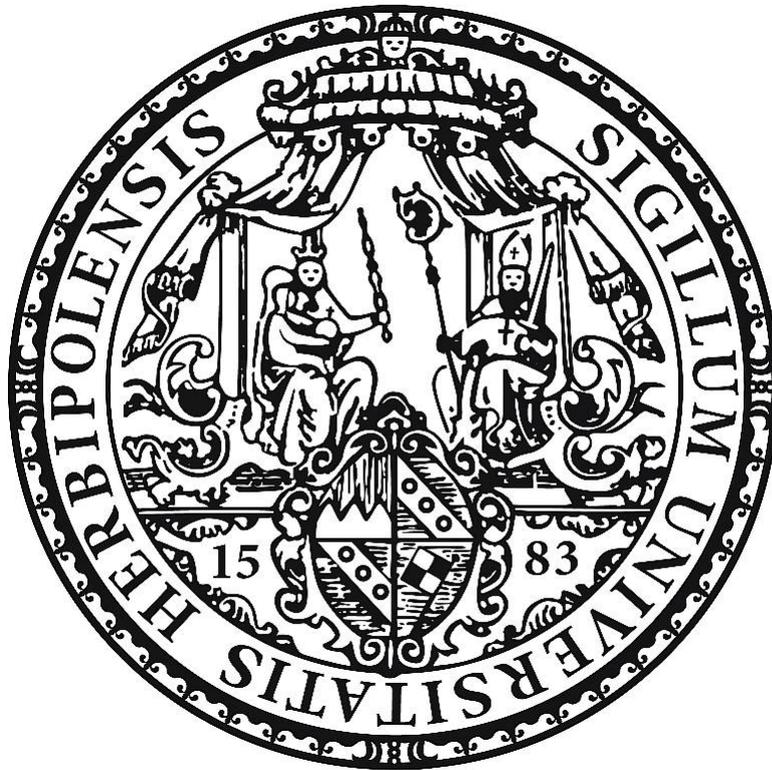


Spurenelemente in Al-Cu(-Mg)-Legierungen – in-situ Untersuchungen zum Einfluss konservierter Leerstellen

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg



vorgelegt von
Frank Lotter
aus Würzburg

Würzburg 2020



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am
12.05.2020

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: Prof. Dr. Gerhard SEXTL
2. Gutachter: Prof. Dr. John Banhart

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: Prof. Dr. Gerhard SEXTL
2. Prüfer: Prof. Dr. John Banhart
3. Prüfer: Prof. Dr. Matthias Lehmann

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

07.10.2020

Doktorurkunde ausgehändigt am

Kurzfassung

Aluminium-Kupfer-Legierungen des Typs 2xxx erhalten ihre Festigkeit während der Auslagerung an Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur – auch Alterung genannt – durch die Bildung kupferhaltiger Ausscheidungen. Größe, räumliche Verteilung und Kristallstruktur dieser Ausscheidungen sind maßgeblich für die mechanischen Eigenschaften dieser Legierungen. Die Zugabe geringer Mengen (100 ppm) an Elementen wie In oder Sn kann das Ausscheidungsverhalten und damit auch die mechanischen Eigenschaften des Systems stark verändern. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Einfluss dieser Spurenelemente auf die Ausscheidungsbildung in Al-Cu(-Mg)-Legierungen und der damit verbundenen Veränderung der Festigkeit. Hauptaugenmerk liegt dabei auf der in-situ Charakterisierung der vorherrschenden Ausscheidungen und deren Kinetik, welche durch die Interaktion der Spurenelemente mit den eingeschreckten Leerstellen signifikant beeinflusst wird. Ziel ist es, ein fundamentales Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen zu erlangen. Durch den Einsatz vieler komplementärer Methoden wie Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC), in-situ Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS) und in-situ Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) kann ein umfassendes Bild der vorherrschenden Prozesse gewonnen werden. Als unterstützende Messmethoden dienen Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Positronenlebensdauer-spektroskopie (PALS) bzw. Dopplerspektroskopie (DBS).

Um die Eigenschaften der Spurenelemente in Bezug auf Löslichkeit und Wechselwirkung mit Leerstellen in der Aluminiummatrix zu charakterisieren, werden zunächst binäre Aluminium-Spurenelement-Legierungen untersucht. Die ausgewählten Elemente (Bi, In, Pb, Sb, Sn) weisen alle eine, nach ab-initio Rechnungen, hohe Bindungsenergie zu Leerstellen auf. Man stellt nur bei In und Sn eine signifikante Bindung zu Leerstellen fest, da aufgrund der geringen Löslichkeiten von Bi, Pb und Sb keine für den Nachweis ausreichende Anzahl an Leerstellen gebunden werden. Die gelösten In- und Sn-Atome bilden mit den eingeschreckten Leerstellen sogenannte Komplexe, welche thermisch bis ca. 150 °C stabil sind. Die so konservierten Leerstellen können dann in einem komplexen Prozess durch Erwärmen der Legierung freigesetzt werden und tragen dadurch zur Diffusion bei.

Grundsätzlich ist der Transport von Legierungsatomen in Aluminiumlegierungen weitestgehend durch die verfügbaren thermischen sowie eingeschreckten Leerstellen gesteuert. Durch

die Bindung der Leerstellen an die Spurenelementatome in den ternären Al-Cu-X-Legierungen stehen nur noch wenige Leerstellen für den Cu-Transport zur Verfügung und man beobachtet eine Unterdrückung des Entmischungsprozesses bei Raumtemperatur. Lagert man die Legierungen bei erhöhter Temperatur (z.B. 150 °C) aus, werden Leerstellen aus den Spurenelement-Leerstellen-Komplexen freigesetzt, was zu einer Bildung der metastabilen θ' -Phase bei deutlich erniedrigter Temperatur führt. Die kleinen und homogen verteilten Ausscheidungen steigern die Festigkeit der Legierung deutlich.

Durch die Zugabe von Mg zum Al-Cu-Legierungssystem beschleunigt und verstärkt man die Entmischung der Legierungsatome bei Raumtemperatur. Ursache ist die rasche Bildung von thermisch stabilen Cu-Mg-Clustern, die für eine effektive Blockierung der Versetzungsbewegung im Kristallgitter – und damit für eine Erhöhung der Festigkeit – sorgen. Die Zugabe von In oder Sn zu einer Al-Cu-Mg-Legierung hat überraschenderweise keinen Einfluss auf die Ausscheidungsbildung bei Raumtemperatur. Gründe hierfür könnten zum einen in der durch Mg herabgesetzten Löslichkeit der In- bzw. Sn-Atome liegen. Zum anderen könnte die zahlreiche Bildung von Cu-Mg-Leerstellen-Komplexen in Konkurrenz zum Bindungseffekt der Spurenelementatome stehen. Auch bei erhöhter Temperatur lässt sich kein nennenswerter Einfluss von In oder Sn, beispielsweise durch bevorzugte Bildung der härtenden S-Phase, beobachten.

Abstract

Aluminium-copper alloys of the 2xxx-series receive their strength during hardening at room or elevated temperature by the formation of copper-rich precipitates. Their size, spatial distribution and crystal structure are responsible for the final mechanical properties of these alloys. Alloying small amounts (100 ppm) of elements like In or Sn has a strong influence on the precipitation behavior as well as the strength of the system. The present thesis investigates the influence of those trace elements on the ageing and precipitation behavior in Al-Cu(-Mg) alloys and the associated change of the alloy's strength. The main focus lies on the in situ characterization of the precipitates and their kinetics, which are significantly influenced by the interaction of the trace elements with quenched-in vacancies. The goal is to receive a fundamental knowledge of the underlying mechanisms. By employing a variety of complementary methods such as differential scanning calorimetry (DSC), in situ X-Ray absorption spectroscopy (XAFS) and in situ small angle X-ray scattering (SAXS) a comprehensive picture can be obtained. As supporting methods transmission electron microscopy (TEM) as well as positron lifetime spectroscopy (PALS) and Doppler broadening spectroscopy (DBS) are used.

To characterise the solubility and vacancy interactions of the trace elements, at first the binary Al-trace element alloys are investigated. The chosen elements (Bi, In, Pb, Sb, Sn) all have high calculated binding energies to vacancies. Except for In and Sn the solubility of the other elements seems to be too low to bind a concentration of vacancies above the detection limit. The In and Sn atoms in solution form complexes with the quenched-in vacancies, which are stable up to about 150 °C. The vacancies conserved this way can then be released in a two-step process during ageing the alloy at elevated temperatures and thus are available for diffusion. In general, the transport of the alloying elements is mostly controlled by the available thermal and quenched-in vacancies. Due to the binding of the vacancies to the trace element atoms there are only very few vacancies left to aid the diffusion of the Cu atoms and thus the decomposition process at room temperature is strongly suppressed. When ageing the alloys at a higher temperature (150 °C) the vacancies become released from the trace element-vacancy-complexes, which leads to the formation of the metastable θ' phase at significantly lower temperatures. The formed precipitates are very thin and finely distributed in the matrix and

therefore strengthen the alloy very effectively.

The addition of Mg to the Al-Cu system accelerates and improves the hardening response of the alloy during natural ageing. Reason for this are the rapidly forming Cu-Mg clusters, which efficiently block the dislocation movement through the lattice. Surprisingly, the addition of In or Sn to the Al-Cu-Mg alloy has almost no influence on the ageing behavior at room temperature. One reason for this could be a reduced solubility of In or Sn in the presence of Mg. Furthermore the formation of Cu-Mg-vacancy-complexes could compete with the trace elements in localising the vacancies. Also, at an elevated ageing temperature no significant influence of In or Sn, i.e. the preferred formation of the stable S-Phase, can be observed.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Materialwissenschaftliche Grundlagen	5
2.1	Defekte in kristallinen Festkörpern	5
2.2	Ausscheidungshärtung	10
2.3	Das Legierungssystem Al-Cu	13
2.4	Das Legierungssystem Al-Cu-Mg	15
3	Experimentelle Methoden	17
3.1	Dynamische Differenzkalorimetrie	17
3.1.1	DSC Anlage und Probenpräparation	19
3.2	Röntgenkleinwinkelstreuung	20
3.2.1	Streuung von Röntgenstrahlung an Materie	21
3.2.2	SAXS Experiment und Probenpräparation	24
3.2.3	Datenbehandlung und Auswertung	24
3.3	Röntgenabsorptionsspektroskopie	29
3.3.1	Nah- und Fernkantenbereich	31
3.3.2	Experiment und Auswertung	34
3.4	Positronenlebensdauerspektroskopie	38
3.4.1	Positronenerzeugung	38
3.4.2	Positronen in Materie	39
3.4.3	Lebensdauerspektroskopie	41
3.4.4	Experimenteller Aufbau	42
3.5	Probenpräparation und Wärmebehandlung	43
4	Ergebnisse und Diskussion	47
4.1	Beiträge der Projektpartner	47
4.2	Binäre Al-X-Legierungen	47
4.2.1	Mikrostruktur und Löslichkeit	47
4.2.2	Interaktion der Spurenelemente mit eingeschreckten Leerstellen	51

4.2.3	Diskussion der Ergebnisse	60
4.3	Ternäre Al-Cu-X-Legierungen	62
4.3.1	Charakterisierung der Ausscheidungssequenz von Al-Cu	62
4.3.2	Einfluss verschiedener Spurenelemente auf die Ausscheidungssequenz	70
4.3.3	Alterung der Legierungen an Raumtemperatur	76
4.3.4	Alterung der Legierungen bei 150 °C	80
4.3.5	Alterung von Al-Cu-In und Al-Cu-Sn bei 200 °C	83
4.3.6	Einfluss von In und Sn auf die Ausscheidungskinetik von Al-Cu	87
4.3.7	Leerstelleninteraktion in den ternären Legierungen	93
4.3.8	Diskussion der Ergebnisse	96
4.4	Quarternäre Al-Cu-Mg-X-Legierungen	100
4.4.1	Charakterisierung der Ausscheidungssequenz von Al-Cu-Mg	100
4.4.2	Clustering bei Raumtemperatur	108
4.4.3	Al-Cu-Mg-X bei 150 °C	111
4.4.4	Diskussion der Ergebnisse	113
5	Zusammenfassung	119
6	Summary	123
A	Anhang	127
	Eigene Publikationen	129
	Literaturverzeichnis	131

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung der verschiedenen Punktdefektarten	6
2.2	Schematische Darstellung einer Stufen- und Schraubenversetzung	7
2.3	Versetzungsbewegung im Kristallgitter	9
2.4	Illustration der verschiedenen Phasengrenzflächen	10
2.5	Umgehen und Schneiden von Ausscheidungen	12
2.6	Typisches Alterungsverhalten einer ausscheidungshärtbaren Legierung	13
2.7	Phasendiagramm von Al-Cu	14
3.1	Schematische Darstellung eines Wärmestrom-DSC	18
3.2	Zustandekommen des DSC-Signals	19
3.3	Basislinienkorrektur der DSC-Kurven	20
3.4	Schematischer Aufbau einer SAXS-Anlage	21
3.5	Reduktion von SAXS-Daten	25
3.6	Modellierung atomarer Cluster	27
3.7	Erweitertes Guinier-Porod Modell	29
3.8	Wirkungsquerschnitt von Cu für die einzelnen Interaktionsprozesse bei der Röntgenabsorption.	30
3.9	Relaxationsprozesse im angeregten Atom	31
3.10	XANES und EXAFS im simulierten Cu-Spektrum	32
3.11	EXAFS: Interferenz der gestreuten Elektronenwelle	33
3.12	Skizzenhafte Darstellen einer Synchrotroneinrichtung	35
3.13	Strukturverifikation mit XAFS: Ausscheidungsphasen in Al-Cu und Al-Cu-Mg	37
3.14	Zerfallsschema von ^{22}Na und ^{68}Ge	39
3.15	Lokalisierung von Positronen in Ausscheidungen	40
3.16	Impulshöhenspektrum zur Energieselektierung	43
3.17	Schematischer Aufbau eines PALS-Setups	44
3.18	Gero Zwei-Zonen-Ofen	45
4.1	DSC-Kurven der binären Al-X-Legierungen	49

4.2	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Ausscheidungsstrukturen in Al ₂₅₀ Bi und Al ₂₅₀ In	50
4.3	Phasendiagramm von Al-In	50
4.4	DSC-Kurven der Al-In und Al-Sn Legierungen bei verschiedenen Lösungsglühtemperaturen	51
4.5	TEM-Aufnahmen der nanoskopischen Ausscheidungen in Al ₂₅₀ In und Al ₂₅₀ Sn	52
4.6	HRTEM-Aufnahme einer Ausscheidung in Al ₂₅₀ In	53
4.7	HRTEM-Aufnahmen: Gitterverzerrung in um eine In-Ausscheidung und Behinderung der Versetzungsbewegung durch Sn-Partikel	54
4.8	Mittlere Positronenlebensdauer der Al ₂₅₀ X-Legierungen im Vergleich	55
4.9	2-Komponenten-Zerlegung der Positronen Lebensdauer von Al ₂₅₀ In und Al ₂₅₀ Sn	58
4.10	Dopplerspektroskopie an Al ₂₅₀ In: atomare Umgebung der Leerstellen	59
4.11	Lebensdauer und Anteil der eingefangenen Positronen in Al ₂₅₀ In bei verschiedenen Abschrecktemperaturen	60
4.12	DSC-Kurve der AlCu Referenzlegierung im abgeschreckten Zustand	63
4.13	Temperaturabhängige in-situ XAFS-Messung von AlCu	64
4.14	XAFS-Spektren von AlCu im Vergleich mit Simulationsdaten	65
4.15	Temperaturabhängige in-situ SAXS-Messung von AlCu: Streubilder	66
4.16	Temperaturabhängige in-situ SAXS-Messung von AlCu: Streukurven	68
4.17	Temperaturabhängige in-situ SAXS-Messung von AlCu: Modellierung	69
4.18	DSC-Kurven der mit Spurenelementen versetzten Legierungen im Vergleich zu AlCu	70
4.19	Temperaturabhängige in-situ XAFS-Messung von AlCuIn	72
4.20	Temperaturabhängige XAFS-Spektren: AlCuIn und AlCuSn im Vergleich	73
4.21	Temperaturabhängige in-situ SAXS-Messung von AlCuIn und AlCuSn: Streubilder	74
4.22	Temperaturabhängige in-situ SAXS-Messung von AlCuIn und AlCuSn: Streukurven	75
4.23	Temperaturabhängige in-situ SAXS-Messung von AlCu: Modellierung	76
4.24	Härteverlauf der Al-Cu-X-Legierungen bei Raumtemperatur	77
4.25	DSC-Kurven der Al-Cu-X-Legierungen nach Raumtemperaturauslagerung	78
4.26	HRTEM-Aufnahme einer kaltausgelagerten AlCu-Probe	79
4.27	Härteverlauf der Al-Cu-X-Legierungen bei 150 °C Auslagerungstemperatur	80
4.28	DSC-Kurven der Al-Cu-X-Legierungen nach Auslagerung bei 150 °C	81
4.29	STEM-Bild von AlCu für 48 h bei 150 °C ausgelagert	83
4.30	Zusammenstellung einiger TEM-Aufnahmen von AlCuIn und AlCuSn	84
4.31	Härteverlauf von AlCuIn und AlCuSn bei 200 °C Auslagerungstemperatur	85

4.32	DSC-Kurven (Heizrate 20 K/min) von AlCuIn und AlCuSn nach Auslagerung bei 200 °C	86
4.33	TEM-Aufnahme der Mikrostruktur von AlCuIn und AlCuSn nach 2 h bei 200 °C	87
4.34	In-situ SAXS bei Raumtemperatur: Cu-Clustering von AlCu im Vergleich zu AlCuIn und AlCuSn	88
4.35	2D-Streubilder von AlCuIn und AlCuSn bei R_g	89
4.36	In-situ SAXS bei 150°C: Radientwicklung der Ausscheidungen von AlCu im Vergleich zu AlCuIn und AlCuSn	91
4.37	In-situ XAFS bei 150 °C: AlCuIn und AlCuSn im Vergleich	92
4.38	Vergrößerte Ansicht der XAFS-Spektren von AlCuIn und AlCuSn	92
4.39	PALS-Ausheilkurven der Al-Cu-X-Legierungen	94
4.40	DSC-Kurve von AlCuMg im abgeschreckten Zustand	101
4.41	Temperaturabhängige in-situ XAFS-Messung von AlCuMg	103
4.42	XAFS-Spektren von AlCuMg im Vergleich mit Simulationen	104
4.43	Temperaturabhängige SAXS-Streubilder der AlCuMg-Legierung	105
4.44	Temperaturabhängige SAXS-Messung der AlCuMg-Legierung: Streukurven . .	106
4.45	Temperaturabhängige in-situ SAXS-Messung von AlCuMg: Modellierung . . .	107
4.46	Härteverlauf der Al-Cu-Mg-X Legierungen bei Raumtemperaturlagerung .	108
4.47	In-situ SAXS bei Raumtemperatur: Clustering in AlCuMg	110
4.48	DSC-Kurven der bei Raumtemperatur ausgelagerten AlCuMg-, AlCuMgIn- und AlCuMgSn-Legierungen	111
4.49	DSC-Kurven von AlCuMg, AlCuMgIn und AlCuMgSn bei 150 °C ausgelagert .	112
4.50	XAFS-Spektren von AlCuMg ausgelagert bei 150 °C	113
4.51	Dopplerspektroskopie an AlCuMgIn im Vergleich mit AlCuMg und AlCuIn . .	116
A.1	PALS: Abschrecken zu tiefen Temperaturen	128

1 Einleitung

In Zeiten des Klimawandels und der Rohstoffknappheit spielt die Entwicklung neuer Materialien und Werkstoffe zur effizienteren Energienutzung eine immer zentralere Rolle. Sowohl aus ökonomischer Sicht, aufgrund steigender Rohstoff- und Energiepreise, als auch aus ökologischer Sicht sind die industrielle wie auch die Grundlagenforschung bemüht die wichtigen Forschungsfelder voranzubringen. Eine entscheidende Rolle spielen hierbei vor allem Leichtbau und Recycling.

Für diese Zwecke sind Aluminium und seine Legierungen heute von großer Bedeutung. Aufgrund ihres geringen Gewichts bei trotzdem hoher Zugfestigkeit, sind Aluminiumlegierungen besonders für die Luft- und Raumfahrt, aber auch für die Automobilindustrie oder die Elektrotechnik interessant. Zudem sprechen das große Vorkommen auf der Erde, eine hohe Langzeitstabilität und die geringe Korrosionsanfälligkeit für Aluminium als Werkstoff. Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die exzellente Recyclebarkeit (ca. 40% weltweit [UNE11], über 60% in Deutschland [Ost15]). Hierbei erreicht man eine Energieeinsparung von bis zu 95% verglichen mit der sonst sehr energieintensiven Gewinnung von Aluminium durch elektroytischen Aufschluss von Bauxit.

Grundlage für den Einsatz der Aluminiumlegierungen als Konstruktionswerkstoff im Leichtbau bildete das 1906 von Alfred Wilm entwickelte Duraluminium [Wil11]. Er wandte bekannte Verfahren aus der Stahlherstellung auf eine Al-Cu-Mg-Legierung an und entdeckte zufällig, dass die geglühten und abgeschreckten Werkstücke erst nach einigen Tagen Lagerungszeit bei Raumtemperatur eine deutlich erhöhte Festigkeit aufwiesen. Aus diesen Beobachtungen entwickelte sich die völlig neue Werkstofffamilie der hochfesten Aluminiumlegierungen. Heute existieren unzählige Legierungssysteme, welche dem jeweiligen Anwendungsprofil durch Wärmebehandlung und Verformung nahezu perfekt angepasst werden können. Wichtige Vertreter sind vor allem die hochfesten Legierungssysteme Al-Cu(-Mg) (2xxx-Serie) und Al-Mg-Si (6xxx-Serie), welche in der Luft- und Raumfahrt oder auch im Automobilbereich genutzt werden. Im Motorenbau sowie im aufstrebenden Feld der Additiven Fertigung kommen meist Aluminiumgußlegierungen der 4xxxx-Serie (Al-Si) zum Einsatz.

Bis heute sind viele Prozesse auf atomarer Ebene in den Legierungen nicht im Detail verstanden, weshalb Aluminiumlegierungen ein Gebiet aktueller materialwissenschaftlicher Forschung sind, dem sich zahlreiche Forschungsgruppen weltweit widmen.

Obwohl der neue Werkstoff schon 1911 im Zeppelinbau eingesetzt wurde, konnten die Grundlagen der physikalischen Prozesse hinter der, von Wilm entdeckten, Ausscheidungshärtung erst einige Jahrzehnte später durch Guinier und Preston mittels Röntgenbeugung erklärt werden [Gui39; Pre38]. Die beiden Materialwissenschaftler untersuchten unabhängig voneinander die Entmischung des Legierungssystems Al-Cu und fanden heraus, dass sich die gelösten Cu-Atome zu monoatomaren Scheibchen auf den $\{100\}$ -Ebenen der fcc-Aluminiummatrix, später bekannt als Guinier-Preston-Zonen, zusammenlagern. Heute sind die Ausscheidungsvorgänge in Al-Cu weitestgehend verstanden, weshalb dieses binäre System häufig als Modellsystem für verschiedene Forschungszwecke, wie auch in dieser Arbeit, genutzt wird.

Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf in-situ Untersuchungen der Ausscheidungsbildung in Al-Cu-(Mg)-Legierungen unter dem Einfluss geringer und gezielt beigefügter Mengen an Spurenelementen. Erste Untersuchungen zu diesem Thema finden sich schon in den späten vierziger bzw. frühen fünfziger Jahren. 1949 beobachteten Sully, Hardy und Heal erstmals eine deutliche Erhöhung der Festigkeit (Streckgrenze) einer Al-Cu-Legierung unter der Zugabe geringer Mengen an Sn [Sul49]. Silcock et al. fanden zudem den maßgeblichen Einfluss von Cd und In auf das Ausscheidungsverhalten von Al-Cu, welcher sich in ähnlicher Weise wie Sn äußert [Sil55]. Es zeigt sich, dass die Zugabe dieser drei ausgewählten Elemente aus der 5. Periode des Periodensystems die Bildung der metastabilen θ' -Phase gegenüber den GP-Zonen begünstigt. Die physikalischen Prozesse hinter diesem Phänomen sind bis heute nicht exakt geklärt und stehen immer wieder im Fokus der aktuellen Forschung. Häufig ist die Rede von heterogener Nukleation der θ' -Ausscheidungen an zuvor gebildeten Spurenelementpartikeln [Rin95]. Andere Autoren postulieren eine Herabsetzung der Grenzflächenenergie zwischen Ausscheidungen und Matrix durch Anlagerung von Sn-Atomen [Bou12]. Zudem beobachtete man die Unterdrückung der Ausscheidungsbildung bei Raumtemperatur im Beisein der Spurenelemente. Grund hierfür ist die hohe Bindungsenergie zwischen Elementen wie Cd, In und Sn und Leerstellen in der Aluminiummatrix, welche im Vergleich zu Cu ca. zehnmal größer ist [Wol07]. Deshalb binden thermische Leerstellen nach dem Abschrecken einer Al-Cu Legierung vorwiegend an die Spurenelementatome und stehen nicht für den diffusiven Transport der Cu-Atome zur Verfügung.

Die hier vorgestellten Untersuchungen entstanden im Rahmen eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Projekts in Kooperation mit der Universität Halle-Wittenberg und der Technischen Universität Dresden. Ziel des Projektes und dieser Arbeit ist es, durch den Einsatz komplementärer Methoden, ein umfassendes Bild der Ausschei-

dungsprozesse in Al-Cu basierten Legierungen mit gezielt beigesetzten Spurenelementen zu bekommen und die verschiedenen Erklärungsansätze aus der bestehenden Literatur zusammenzuführen. Mit den gewonnenen Erkenntnissen wird ein wichtiger Beitrag zur Optimierung und Entwicklung von Legierungssystemen, durch Einsatz ausgewählter Begleitelemente, erwartet. Existierende Publikationen zu dieser Thematik beschränken sich häufig auf abbildende Methoden, wie Transmissionselektronenmikroskopie. Während diese Techniken einen guten Einblick in die Mikrostruktur des jeweils untersuchten Zustands der Legierung liefern, ist es, aufgrund der recht aufwändigen Probenpräparation, schwer bzw. sehr mühsam, die gesamte Ausscheidungssequenz zu charakterisieren. Zudem ist es prinzipiell nicht möglich sehr frühe Zustände bei Raumtemperatur, direkt nach dem Abschrecken zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit spielt die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) jedoch nur eine unterstützende Rolle, zur Visualisierung der Mikrostruktur. Vorrangig kommen dynamische, integrale Methoden in in-situ Experimenten zum Einsatz, um die vorherrschenden Prozesse quasi in Echtzeit verfolgen zu können. Zur Untersuchung der vollständigen Ausscheidungssequenz, das heißt Entwicklung der Ausscheidungen während der Alterung, dient die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC). Die DSC ist eine gängige und bewährte Methode zur Charakterisierung von Ausscheidungsvorgängen in Metalllegierungen, bietet aber keine strukturellen Informationen. Hierzu wird in dieser Arbeit die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS) genutzt. Zur Quantifizierung des Ausscheidungswachstums gilt die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) als besonders effektive Methode. Im Vergleich zu mikroskopischen Techniken können mit beiden Methoden ein sehr großes Probenvolumen und damit zahlreiche Ausscheidungen simultan untersucht werden. Durch in-situ Messungen am Synchrotron ist es möglich im Sekundentakt, komplementär zum DSC (durch exakt gleiche Aufheizraten), bereits direkt nach dem Abschrecken der Legierung, Informationen über die lokale atomare Umgebung der Legierungsatome (XAFS) sowie Ausscheidungsgrößen und Volumenanteile (SAXS) zu erlangen. Ein zusätzlicher Aspekt dieser Arbeit liegt auf der – bereits eingangs erwähnten – starken Interaktion der Spurenelemente mit den eingeschreckten Leerstellen. Hier bietet die Positronenlebensdauerspektroskopie (PALS) in Metallen, anders als in Halbleitern, quasi die einzige Methode zum direkten Nachweis von Leerstellen. Zudem kann mittels Dopplerspektroskopie (DBS) eine Aussage über die lokale atomare Umgebung der Leerstellen getroffen werden.

2 Materialwissenschaftliche Grundlagen

2.1 Defekte in kristallinen Festkörpern

Punktdefekte

In der Theorie werden kristalline Festkörper als ideale periodische Struktur mit einer geregelten Anordnung von Atomen beschrieben. Eine solch perfekte Struktur bleibt jedoch in der Realität aus und jeder Kristall ist mit zahlreichen Defekten behaftet. Interessanterweise sorgen genau diese Defekte häufig für sehr wünschenswerte mechanische, elektronische oder optische Eigenschaften des jeweiligen Materials.

Man klassifiziert die Gitterbaufehler hierbei in Punkt- (Leerstellen, Zwischengitter- oder substituierte Atome), Linien- (Versetzungen), Flächen- (Korn- und Phasengrenzen) bzw. Volumendefekte (Ausscheidungen und Mikroporen) [Got14].

Punktdefekte stellen den einfachsten Fall eines Gitterbaufehlers dar. Ein besonders wichtiger Vertreter dieser nulldimensionalen Defekte ist die sogenannte Leerstelle, also ein unbesetzter Platz im Kristallgitter. Zudem besteht die Möglichkeit der substitutionellen Besetzung eines Gitterplatzes mit einem Fremdatom oder die Einlagerung eines Fremdatoms in das Zwischengitter. Die verschiedenen Punktdefektarten sind in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt.

Typischerweise gehen Punktdefekte, wie Leerstellen, mit Gitterverzerrungen einher. Diese Verzerrungen können beispielsweise die Bewegung von Versetzungen im Kristall behindern und so die Festigkeit des Materials steigern. Zudem dienen Leerstellen als Transportmittel für Legierungsatome durch Diffusion und haben so einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung intermetallischer Phasen bzw. Ausscheidungen. Die Existenz von Leerstellen im thermodynamischen Gleichgewicht lässt sich wie folgt begründen:

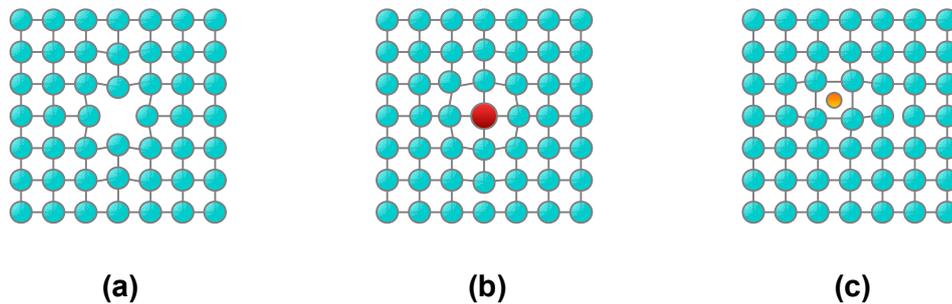


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der verschiedenen Punktdefektarten in einem einfachen kubischen Gitter: (a) Leerstelle, (b) substitutionelles Fremdatom, (c) Zwischengitteratom.

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (2.1)$$

Durch Entfernen eines Atoms erhöht sich die innere Energie U des Kristallsystems, sowie dessen Entropie S . Übersteigt der Betrag $T\Delta S$ die Änderung der inneren Energie, hat das eine Herabsetzung der freien Energie ΔF zur Folge und die Existenz von Leerstellen im thermodynamischen Gleichgewicht ist möglich [Hor13]. Die temperaturabhängige Leerstellenkonzentration lässt sich berechnen mit:

$$c_L = e^{\frac{S_L}{k_B}} \cdot e^{\frac{-E_{LB}}{k_B T}} \quad (2.2)$$

Dabei gibt S_L die sogenannte Schwingungsentropie an, E_{LB} stellt die Bildungsenthalpie dar, zusammen mit der Temperatur des Systems T und der Boltzmann-Konstanten k_B [Haa13]. Die Anzahl der Leerstellen nimmt also mit steigender Temperatur exponentiell zu. In Aluminium beträgt S_L ca. $6,64 \cdot 10^{-5} \text{ K/eV}$ und E_{LB} ca. $0,66 \text{ eV}$ [Wol93], was eine Leerstellenkonzentration von $c_L \approx 9,6 \cdot 10^{-12}$ pro Atom bei Raumtemperatur zur Folge hat. Nahe des Schmelzpunktes erreicht man Werte in der Größenordnung von 10^{-4} .

Besonders die Auswirkung von Leerstelleninteraktionen mit Legierungs- und Begleitatomten auf die Ausscheidungsbildung liegt in dieser Arbeit im Fokus, was das grundlegende Verständnis dieser Defektart, vor allem für Methoden wie die Positronenspektroskopie, essenziell macht.

Liniendefekte

Bei einer eindimensionalen Störung des Kristallsystems spricht man von einem Liniendefekt oder auch einer Versetzung. Man unterscheidet hierbei zwischen Schrauben- und Stufenversetzungen. Eine Stufenversetzung entsteht durch Einbringen einer Halbebene in das Raumgitter. Die sogenannte Versetzungslinie entlang des Zentrums maximaler Verzerrung lässt sich durch den Burgersvektor \mathbf{b} charakterisieren. Der Burgersvektor ist definiert als Weglängendifferenz eines Umlaufs um die Versetzung im Vergleich zum idealen Gitter und steht bei einer Stufenversetzung senkrecht zur Versetzungslinie. Bei einer Schraubenversetzung hingegen liegt der Burgersvektor parallel zur Versetzungslinie. Die Gitterebenen kann man sich hierbei gedanklich als Schraubenflächen vorstellen, wobei deren Ganghöhe genau dem Betrag des Burgersvektors entspricht. Abbildung 2.2 zeigt nochmals eine schematische Darstellung beider Versetzungsarten. In der Realität liegt selten eine reine Stufen- oder Schraubenversetzung in einem Kristallsystem vor. Es handelt sich meist um eine komplexe Verbindung beider Typen [Hir09]. Nichtsdestotrotz lässt sich jede Versetzung durch Kombination dieser beiden Grundtypen beschreiben.

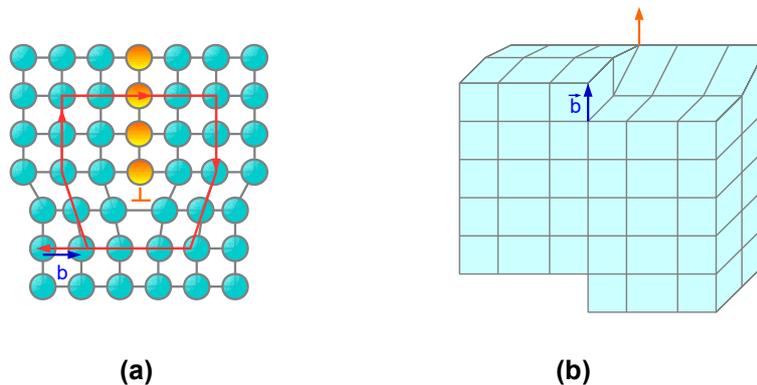


Abbildung 2.2: Skizze der beiden Versetzungsarten: Der Burgersvektor \mathbf{b} (blau) steht senkrecht bzw. parallel zur Versetzungslinie (orange) für eine Stufen- (a) bzw. Schraubenversetzung (b).

Die plastische Verformbarkeit von Werkstoffen ist auf die Bewegung von Versetzungen, man spricht oft von Gleiten, durch das Kristallsystem, zurückzuführen. Die theoretischen Grundlagen der Versetzungsbewegung wurden bereits 1934 durch Orowan, Polanyi und Taylor postuliert [Oro34; Pol34; Tay34]. Der vergleichsweise geringe Energieaufwand für die Versetzungsbewegung lässt sich gedanklich ähnlich wie das Verschieben eines langen Teppichs verstehen. Anstatt durch einfaches Ziehen, was mit großem Kraftaufwand verbunden wäre, schiebt man eine Falte durch den Teppich um diesen zu verschieben [Vol89]. Zur Verset-

zungsbewegung im Kristallgitter ist es nötig, die sogenannte Peierlsspannung τ_p zu überwinden:

$$\tau_p \propto G \cdot \exp \left[-\frac{d}{|b|} \right] \quad (2.3)$$

mit dem Schubmodul G , dem Gleitlinienabstand d und dem Betrag des Burgersvektors $|b|$ [Her89]. Beim Gleiten einer Versetzung ist es ihr meist nicht möglich das Peierlspotential auf ihrer gesamten Länge zu überwinden, weshalb häufig sogenannte Kinken bei der Bewegung entstehen [Haa13]. Bei Schraubenversetzungen kann sich die Bewegungsrichtung bzw. die Gleitebene durch ein bevorstehendes Hindernis oder das Spannungsfeld einer naheliegenden Versetzung ändern. Man spricht auch von Quergleiten. Neben dem Gleiten von Versetzungen kann die Bewegung auch aus der Gleitebene heraus erfolgen (*Klettern*). Bei diesen Sprüngen (*engl. Jogs*) aus der Gleitebene können Leerstellen gebildet werden. Energetisch günstiger ist jedoch die Anlagerung vorhandener Leerstellen, um das Klettern der Versetzung zu ermöglichen, da diese schnell entlang der Versetzungslinie transportiert werden können. Die Versetzungsbewegung wird dabei oft durch das Entstehen unbeweglicher Jogs verlangsamt. Zudem kann es bei Schraubenversetzungen mit Sprüngen zum sogenannten *jog-dragging*, also dem Hinterherziehen von Jogs, kommen [Mot60]. Aufgrund der senkrechten Gleitebenen der Schraubenversetzung und des stufenartigen Jogs, kann die Bewegung des Jogs nur durch Klettern erfolgen. Dabei kommt es zur Bildung von zusätzlichen Leerstellen oder Zwischen-gitteratomen. Aufgrund der limitierten Anzahl an Leerstellen im Kristallvolumen ist eine Absorption dieser eher unwahrscheinlich [Vol89]. Abbildung 2.3 soll die hier beschriebenen Phänomene der Versetzungsbewegung veranschaulichen.

Flächen- und Volumendefekte

Vertreter der Flächendefekte oder zweidimensionalen Gitterbaufehler sind Stapelfehler, Phasen- und Korngrenzen. Von einem Stapelfehler (*engl. stacking fault*) spricht man, wenn die Folge der Netzebenen in einem Gitter gestört ist. Für die $\{111\}$ -Ebenen eines kubisch flächenzentrierten Gitters (*engl. face centered cubic, fcc*) gilt die Stapelfolge ABCABC. Durch einen Stapelfehler kann es zu einer lokalen Änderung der Stapelfolge zu ABCABABC kommen, was der Struktur eines hexagonalen Gitter mit dichtester Packung gleicht (*engl. hexagonal closed packed, hcp*) [Hor13].

Die Grenzfläche zwischen Bereichen gleicher Kristallstruktur, jedoch unterschiedlicher Orientierung nennt man Korngrenze. Diese entstehen beispielsweise während der Kristallisation aus der Schmelze, aber auch während der Kristallerholung nach Verformung. Man unterscheidet

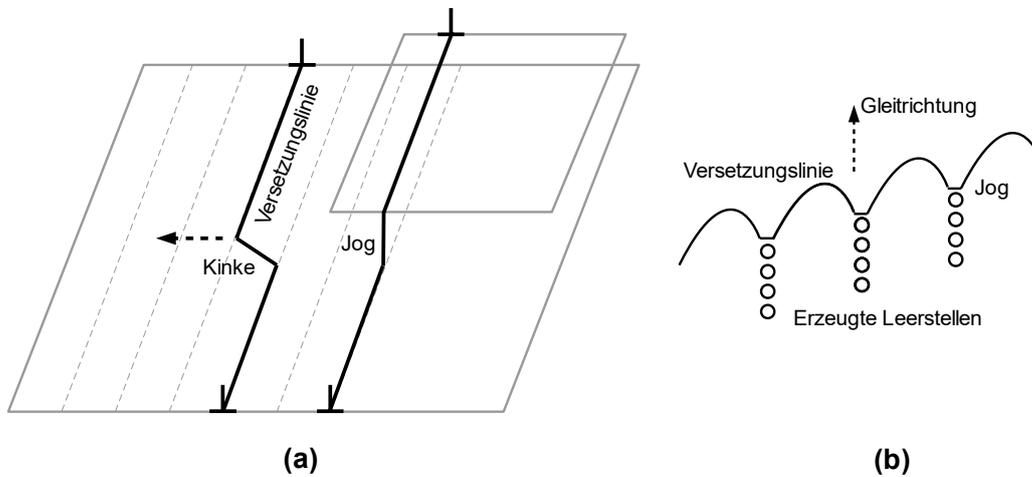


Abbildung 2.3: (a): Bei der Versetzungsbewegung durch den Kristall können Kinke durch Überwindung des Peierlspotentials entstehen. Die gestrichelten Linien deuten die Maxima des Peierlspotentials an. Durch Klettern in eine höhere Gleitebene werden sogenannte Jogs erzeugt. (b): Beim Jog-dragging werden die nicht gleitfähigen Jogs durch Emission von Leerstellen hinterhergezogen.

allgemein zwischen Klein- und Großwinkelkorngrenzen. Bei Verkippungen unter 20° spricht man noch von einer Kleinwinkelkorngrenze. Die Grenzfläche der beiden Kristalliten entsteht durch eine Reihe von parallelen Stufenversetzungen. Bei Großwinkelkorngrenzen handelt es sich typischerweise nicht mehr um ein geordnetes Netzwerk aus einzelnen Versetzungen [Hor13].

Betrachtet man nun Bereiche unterschiedlicher Gitterstruktur oder Zusammensetzung nennt man diese Phasen und deren Grenzflächen entsprechend Phasengrenzen. Grundsätzlich existieren kohärente, teilkohärente und inkohärente Phasengrenzen (siehe Abbildung 2.4). Bei ähnlichen Gitterparametern von Phase und Matrix ist es oftmals möglich diese kohärent in die Matrix einzubetten. Dabei kann es zu deutlichen Gitterverspannungen kommen, welche wiederum die Versetzungsbewegung beeinträchtigen können.

Bei teilkohärenten Phasen ist es aufgrund der verschiedenen Gitterstruktur zur Matrix energetisch günstiger eine Phasengrenze mit Fehlpassversetzungen auszubilden, um die Verzerungsenergie zu minimieren.

Lässt sich keine Gitterebene zwischen Phase und Matrix stetig fortsetzen, spricht man von einer inkohärenten Phasengrenze. Inkohärente Phasen unterscheiden sich meist sehr deutlich in Struktur und Zusammensetzung von der Matrix [Got14].

In Legierungen werden Phasen meist durch das Ausscheiden von Legierungsatomen gebildet und man nennt diese damit entsprechend Ausscheidungen. Ausscheidungen sind

in Aluminiumlegierungen hauptverantwortlich für die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs und spielen in dieser Arbeit eine zentrale Rolle, weshalb sich das folgende Kapitel nochmals mit den zugrundeliegenden Mechanismen der Ausscheidungsbildung befasst.

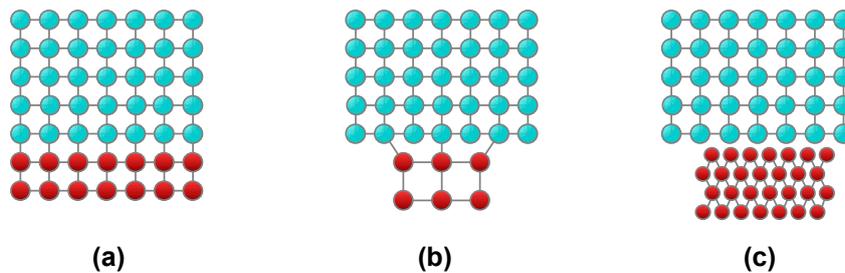


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der verschiedenen Phasengrenzflächen: (a) kohärente Phasengrenze, (b) teilkohärente Phasengrenze, (c) inkohärente Phasengrenze.

2.2 Ausscheidungshärtung

Werkstoffe mit einer hohen Festigkeit sind für viele technische Anwendungen unabdingbar. Zur Verfestigung eines Materials ist es, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, von Nöten, die Versetzungsbewegung durch verschiedenste Mechanismen zu erschweren. Neben Mischkristallhärtung, Kornfeinung und Kaltverfestigung, zählt die Ausscheidungshärtung zum wichtigsten Verfahren zur Festigkeitsteigerung in Aluminiumlegierungen [Ost15].

Ausscheidungen sind Agglomerate von Legierungsatomen, welche durch einen Entmischungsprozess geformt werden. Form und Struktur der Ausscheidungen hängen dabei vom Legierungssystem, der Legierungszusammensetzung sowie dem Alterungszustand der Legierung ab. Grundlage jeder ausscheidungshärtbaren Aluminiumlegierung bildet der α -Mischkristall. Abbildung 2.7 zeigt das Phasendiagramm für das binäre Legierungssystem Al-Cu. Erwärmt man das System bis zur eutektischen Temperatur von ca. 548 °C erreicht man die maximale Löslichkeit von Cu in Form eines homogenen Mischkristalls. Entsprechend nennt man diesen Vorgang auch Homogenisieren oder Lösungsglühen. Durch rapides Abkühlen (Abschrecken, engl. *quenching*) des Systems verlässt man den Löslichkeitsbereich von Cu und erzeugt so einen übersättigten Mischkristall (engl. *super saturated solid solution, SSSS*). Das Legierungssystem befindet sich nun im thermodynamischen Ungleichgewicht und strebt einer Entmischung entgegen. Dabei agglomerieren die Legierungsatome zu Ausscheidungen bis hin zur einer

thermodynamisch stabilen Gleichgewichtsphase. Der Transport der Legierungsatome erfolgt dabei hauptsächlich durch eingeschreckte sowie thermische Leerstellen. Typischerweise wird die Gleichgewichtsphase nicht direkt ausgeschieden, sondern die Legierung durchläuft eine sogenannte Ausscheidungssequenz, wie in Kapitel 2.3 und 2.4 für Al-Cu und Al-Cu-Mg beschrieben.

Temperatur und Zeit sind die maßgeblichen Faktoren für die Ausscheidungsbildung und das Ausscheidungswachstum. Das gezielte Einstellen gewisser Ausscheidungsphasen durch Glühen der Legierung wird als Altern (*engl. ageing*) oder Auslagern bezeichnet. Eine Erhöhung der Auslagerungstemperatur beschleunigt den Alterungsvorgang durch Zuführen zusätzlicher thermischer Energie sowie das Einbringen weiterer thermischer Leerstellen zum Transport der Legierungsatome [Haa13].

Um die Ausscheidungshärtung möglichst effizient zu gestalten, ist es nötig den Zusammenhang zwischen Morphologie der Ausscheidungen und der Versetzungsbewegung zu verstehen. Im Falle von kohärenten bzw. teilkohärenten Ausscheidungen ist es für die Versetzungen möglich, diese durch Schneiden des Partikels zu passieren. Beim Abscheren der Ausscheidung muss eine äußere Schubspannung aufgebracht werden, was letztendlich zu einer erhöhten Festigkeit führt. In Abbildung 2.5 ist der Mechanismus des Partikelschneidens schematisch illustriert. Die kritische Schubspannung τ_{krit} , die nötig ist eine Ausscheidung zu schneiden, ist proportional zur Wurzel des Radius r der Ausscheidung:

$$\tau_{\text{krit}} \propto \sqrt{r} \quad (2.4)$$

Bei inkohärenten Ausscheidungen ist es den Versetzungen aufgrund der fehlenden gemeinsamen Gleitebenen nicht möglich diese zu schneiden. Das bedeutet, die Versetzung muss das Teilchen „umgehen“, was allgemein als Orowan-Prozess bekannt ist [Haa13]. Dabei wölbt sich die Versetzung um die Ausscheidungen und es bleibt ein Versetzungsring zurück (siehe Abbildung 2.5). Die kritische Schubspannung τ_{krit} ist hier invers proportional zum Teilchenradius r :

$$\tau_{\text{krit}} \propto \frac{1}{r} \quad (2.5)$$

Es ist offensichtlich, dass der Teilchenradius maßgeblich für die kritische Schubspannung in beiden Prozessen ist. Nun lässt sich ein kritischer Radius r_0 berechnen, bei dem die Schubspannung für das Schneiden sowie Umgehen gleich groß ist:

$$r_0 = \sqrt[3]{3} \cdot \frac{Gb^2}{\gamma} \quad (2.6)$$

mit dem Schubmodul G , dem Betrag des Burgersvektors b und der Grenzflächenenergie γ . r_0 wird oft als der Teilchenradius optimaler Festigkeitssteigerung bezeichnet [Got14].

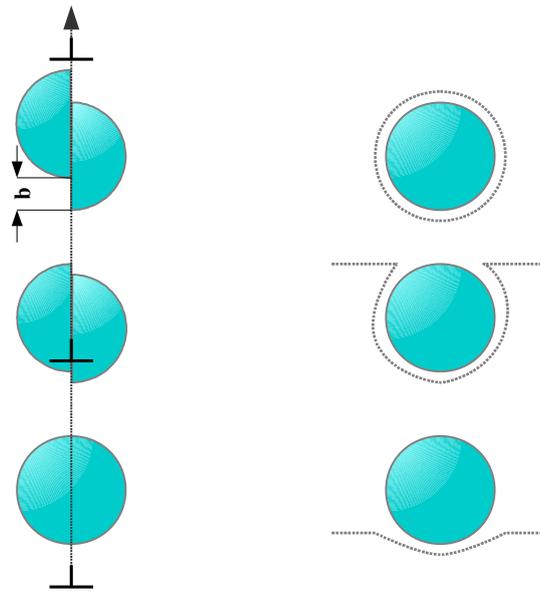


Abbildung 2.5: Ausscheidungen in der Matrix stellen Hindernisse bei der Versetzungsbewegung dar. Je nach Teilchengröße bzw. Kohärenz kann die Versetzung die Ausscheidung schneiden (links) oder umgehen (rechts). Beim Schneiden des Teilchens wird dieses um den Betrag des Burgersvektors abgesichert. Beim Umgehen wölbt sich die Versetzungslinie um die Ausscheidung und hinterlässt einen Versetzungsring.

Für den Zustand maximaler Festigkeit (*engl. peak aged, PA*) möchte man genau im Übergangsbereich von kohärenten zu teilkohärenten Ausscheidungen sein. Sowohl Volumenanteil als auch Dichte der Ausscheidungen sollten dabei möglichst hoch sein. Wachsen die Teilchen weiter in ihrer Größe überschreitet man den kritischen Radius r_0 , was typischerweise einen Festigkeitsverlust zur Folge hat. Man spricht auch von Überalterung. Im Bereich der stabilen Phasen der Ausscheidungssequenz beobachtet man auch das Wachstum größerer Partikel auf Kosten kleinerer. Dieser Mechanismus wird Ostwald-Reifung genannt [Got14]. Eine schematische Veranschaulichung des typischen Alterungsverhaltens einer ausscheidungshärtbaren Legierung ist in Abbildung 2.6 illustriert.

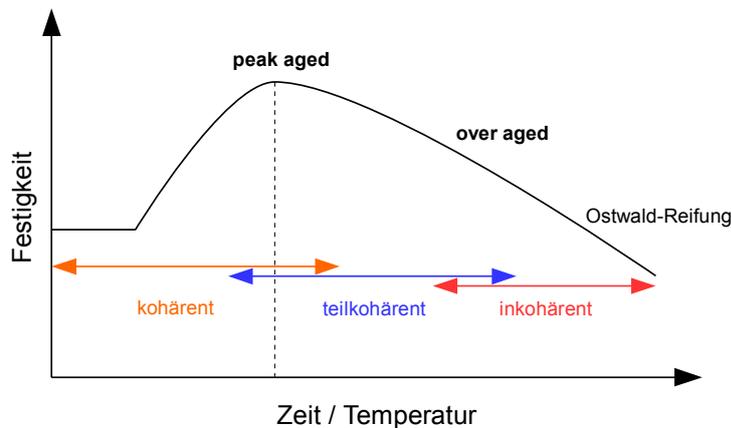
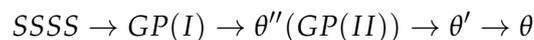


Abbildung 2.6: Typischer Alterungsprozess einer ausscheidungshärtbaren Legierung. Die Bildung der ersten kohärenten Ausscheidungen erfolgt nach einer kurzen Inkubationszeit und es kommt zum Härteanstieg. Bis zum Festigkeitsmaximum erhöhen sich sowohl Ausscheidungsgröße als auch Volumenanteil. Der Punkt maximaler Festigkeit (peak aged) befindet sich meist im Übergangsbereich von kohärenten zu teilkohärenten Ausscheidungen. Weiteres Altern führt zum Wachstum der Teilchen über die kritische Größe bis hin zur Bildung inkohärenter Phasen, was zur Überalterung (over aged) der Legierung führt.

2.3 Das Legierungssystem Al-Cu

Das binäre Legierungssystem Al-Cu bildet die Grundlage für viele hochfeste technische Legierungssysteme, welche Anwendung in der Luft- und Raumfahrt (Al-Cu-Mg, Al-Cu-Li) oder im Automobilsektor (Al-Si-Cu) finden. Abbildung 2.7 zeigt einen Ausschnitt des Al-Cu Phasendiagramms. Die maximale Löslichkeit von Kupfer findet sich bei 548 °C und beträgt nur knapp über 5 wt.%. Während der Entmischung durchläuft die Legierung einige metastabile Phasen, weshalb es sich hervorragend zur Ausscheidungshärtung eignet [Ost15]. Die Ausscheidungssequenz ist allgemein akzeptiert als [Haa13; Got14]:



Die späteren mechanischen Eigenschaften der Legierung sind zum Großteil definiert durch die Verteilung, Größe und Kristallstruktur der gebildeten Ausscheidungen. Entscheidend ist hierbei die Auslagerungstemperatur sowie -zeit. Theoretisch lässt sich die vollständige Sequenz bis hin zur stabilen θ -Phase schon bei Raumtemperatur durchlaufen, wenn man der Entmischung genügend Zeit lässt. In der Praxis kommen jedoch häufig höhere Temperaturen

zum Einsatz, um den Entmischungsprozess zu beschleunigen und den gewünschten Zustand einzustellen.

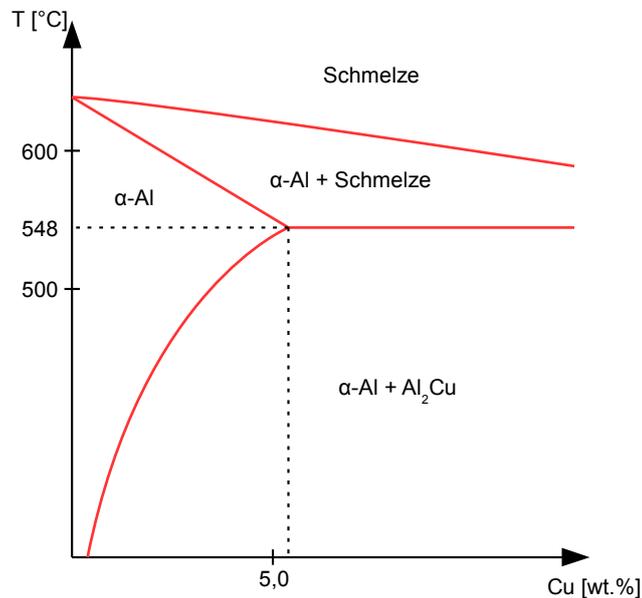


Abbildung 2.7: Auszug aus dem Phasendiagramm von Al-Cu. Die maximale Löslichkeit von Kupfer beträgt knapp über 5% bei einer Temperatur von 548 °C [Ost15].

Schreckt man den übersättigten Mischkristall zu tieferen Temperaturen ab, agglomerieren schon nach kurzer Zeit die ersten Kupferatome [Pet18]. Diese lagern sich bevorzugt auf den $\{100\}$ -Ebenen der Aluminiummatrix an und bilden so die ersten nach ihren Entdeckern Guinier und Preston benannten GP(I)-Zonen [Gui39] [Pre38]. Die Größe der GP(I)-Zonen wird beeinflusst durch Auslagerungszeit und -temperatur und liegt typischerweise im Bereich von 1 bis 10 nm [Kar97].

Ab Alterungstemperaturen von ca. 100 °C beobachtet man die sogenannten GP(II)-Zonen [Ger88]. Man spricht aufgrund ihrer periodischen Struktur auch oft von der θ'' -Phase. Hierbei lagern sich weitere Kupferscheibchen im Abstand von drei Aluminiumlagen an die bereits vorhandene GP(I)-Zone an und bilden eine übergeordnete Al_3Cu Struktur aus. Die Ausscheidung ist dabei immer noch vollkohärent mit der Aluminiummatrix und ist mit ihren Dimensionen von einigen 10 nm ausschlaggebend für die Festigkeitssteigerung [Haa13; Ost15].

Die metastabile θ' -Phase besitzt eine tetragonale Struktur mit der Stöchiometrie Al_2Cu , wächst plättchenförmig, und ist mit ihren Rändern teilkohärent in die Aluminiummatrix eingebettet. Bei mittleren Auslagerungstemperaturen ab 150 °C beobachtet man häufig eine Koexistenz von θ'' und θ' [Bou12; Tsa13]. Dabei nukleieren θ' -Partikel meist heterogen an Versetzungen.

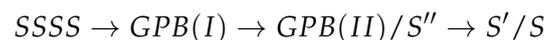
Die homogene Bildung der θ' -Phase ist energetisch deutlich ungünstiger und erfolgt deshalb meist erst bei höheren Temperaturen ($> 200\text{ }^\circ\text{C}$) [Haa13; Ost15].

Die thermodynamisch stabile θ -Phase bildet sich erst bei hohen Temperaturen ab ca. $300\text{ }^\circ\text{C}$. Mit ihrer CaF_2 ähnlichen Struktur und einer Al_2Cu Stöchiometrie ist sie völlig inkohärent in die Aluminiummatrix eingebettet. Die Phase trägt aufgrund ihrer sehr groben Verteilung nicht zur Festigkeitssteigerung bei, sondern führt oftmals sogar zum Festigkeitsverlust. Man spricht hier von Überalterung. Die Nukleation der θ -Ausscheidungen erfolgt meist an Korngrenzen [Haa13].

2.4 Das Legierungssystem Al-Cu-Mg

Das Al-Cu-Mg Legierungssystem, mit seinen wichtigen Vertretern EN AW-2017A, EN AW-2024 und EN AW-2014, ist besonders im Flugzeugbau von großer Bedeutung. Die Zugabe von Magnesium zum Al-Cu Legierungssystem beeinflusst das Ausscheidungsverhalten der Legierung maßgeblich. So wird beispielsweise die Raumtemperaturfestigung deutlich beschleunigt und verstärkt. Die Gleichgewichtsphase der Legierung wird durch den Magnesiumanteil bzw. das Mg/Cu-Verhältnis bestimmt und kann so aus S-Phase, θ -Phase, T-Phase oder eine Mischung derer bestehen [Ost15].

Die Ausscheidungssequenz ist bis heute noch nicht vollständig geklärt, verläuft jedoch nach dem Schema:



Vor allem die sehr frühen Phasen der Entmischung sowie die Struktur der metastabilen Zustände sind bis dato Teil der Forschung [Sta04; Sta09; Wan05; Wan07; Abi01; Klo08; Klo11; Kov12; Iva18b; Iva18a]. Die ersten Untersuchungen gehen dabei auf Bagaryatsky zurück, der zum ersten Mal von kohärenten Zonen ähnlich wie in Al-Cu berichtet, den sogenannten Guinier-Preston-Bagaryatsky-Zonen (GPB) [Bag52]. Heute spricht man in den frühen Phasen der Entmischung meist von Cu-Mg Clustern, welche über einen weiten Temperaturbereich (bis ca. $200\text{ }^\circ\text{C}$) stabil sind. Starink et al. postulierte in [Sta09] ein Cu-Mg co-Cluster Modell, in dem er alle Ausscheidungspartikel auf Cu-Mg Dimer-Bausteine reduzierte. Mittlerweile weiß man jedoch, dass die chemische Zusammensetzung während des Cluster-Prozesses stetig magnesiumreicher wird [Iva18a].

Die nachfolgenden Übergangsphasen S'' und S' sind kohärente bzw. teilkohärente stäbchenförmige Ausscheidungen auf den $\{210\}$ -Ebenen der Aluminiummatrix [Ost15]. Die genaue

Struktur bzw. Existenz dieser metastabilen Zustände ist seit der erhöhten Popularität des Cluster Modells in Al-Cu-Mg umstritten.

Für die stabile S-Phase gab es im Laufe der Jahre zahlreiche Strukturvorschläge. Die Struktur von Perlitz und Westgren ist jedoch die am weitläufigsten akzeptierte [Per43]. Eine gute Zusammenstellung aller vorgeschlagenen Strukturen findet sich in [Pet19b].

3 Experimentelle Methoden

Im folgenden Kapitel werden die verwendeten Mess- und Präparationsmethoden genauer erläutert. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die gezeigten Positronenspektroskopiedaten vom Projektpartner der Universität Halle aufgenommen und ausgewertet wurden. Zum besseren Verständnis für den Leser werden jedoch die Grundlagen der komplexen Methode der Positronenlebensdauerspektroskopie erklärt.

3.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie (*engl. differential scanning calorimetry; DSC*) gibt Informationen über die spezifische Wärme von Reaktionen in einer Probe. Dabei misst man üblicherweise die Probe gegen eine Referenz (im Falle dieser Arbeit meist reines Aluminium) während einer Heiz- oder Kühlrampe. Die DSC stellt dabei eine der weitläufigsten thermischen Analyseverfahren dar. Typische Anwendungen sind die Bestimmung von Schmelzenthalpien, Glasübergängen in Polymeren oder Phasenumwandlungen in Festkörpern.

Neben dem leistungskompensierten DSC (pc-DSC) ist das Wärmestrom-DSC (hf-DSC) die gängigste Variante der dynamischen Differenzkalorimetrie. In dieser Arbeit kommt ausschließlich das hf-DSC *DSC 204 F1 Phoenix* der Firma Netzsch zum Einsatz, weshalb sich dieses Kapitel auf die grundlegende Funktionsweise eines Wärmestrom-DSC beschränkt.

Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau eines hf-DSCs. Probe und Referenz befinden sich dabei in einer Ofenkammer auf zwei getrennten, jedoch baugleichen Thermosensoren. Um eine optimale Wärmeleitung zwischen Proben- bzw. Referenzmaterial und dem Sensor zu gewährleisten, sind diese meist in speziellen Tiegeln (je nach Temperaturbereich z.B. aus Aluminium, Aluminiumoxid oder Platin) platziert. Entscheidend für das Referenzmaterial ist eine möglichst ähnliche Wärmekapazität zum Probenmaterial.

Das Messprinzip eines hf-DSC ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Die Ofenkammer gibt dasselbe Temperaturprofil für Probe und Referenz vor (dargestellt durch eine Heizrampe

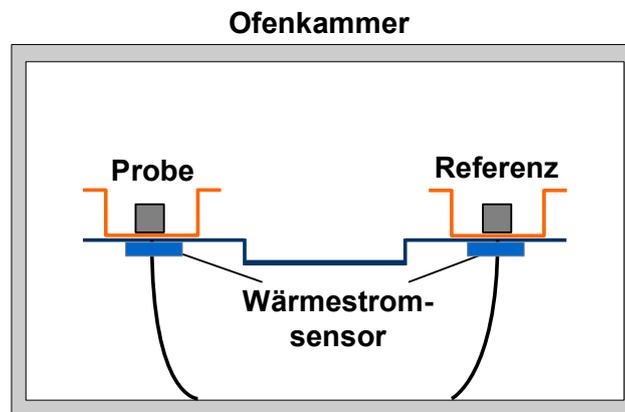


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines Wärmestrom-DSC.

in Abbildung 3.2). In den reaktionsfreien Bereich verläuft die Probe exakt parallel zur Referenz. Der Offset beider Temperaturprofile ist dabei proportional zur Differenz der Massen bzw. Wärmekapazitäten von Probe und Referenz. Tritt nun eine Reaktion in der Probe auf (z.B. Schmelzen), wird Energie im Material aufgenommen und man beobachtet eine Abweichung von Referenz und Proben temperatur. Nach Abschluss der Reaktion gleichen sich beide Temperaturprofile wieder einander an. Das DSC-Signal ergibt sich aus der Differenz beider Temperaturprofile. Es lässt sich beschreiben als [Mra82]:

$$\text{DSC} := \frac{dQ_P}{dt} - \frac{dQ_R}{dt} = \frac{dT}{dt} (c_P - c_R) \quad (3.1)$$

mit dem Wärmestrom in der Probe $\frac{dQ_P}{dt}$ und in der Referenz $\frac{dQ_R}{dt}$, dem Temperaturgradienten $\frac{dT}{dt}$ und den spezifischen Wärmekapazitäten von Probe c_P und Referenz c_R .

Reaktionen, die Energie benötigen (endotherm), wie z.B. die Auflösung gebildeter Phasen, unterscheiden sich von Reaktionen, bei denen Energie freigesetzt wird (exotherm) durch das Vorzeichen des Peaks im DSC-Signal. Es gibt keine einheitliche Konvention über das Vorzeichen von endo- bzw. exothermen Reaktionen, weshalb Gleichung 3.1 sich auch als $\frac{dQ_R}{dt} - \frac{dQ_P}{dt}$ definieren lässt. Für diese Arbeit werden endotherme Reaktionen als positive und exotherme Reaktionen als negative Peaks festgelegt.

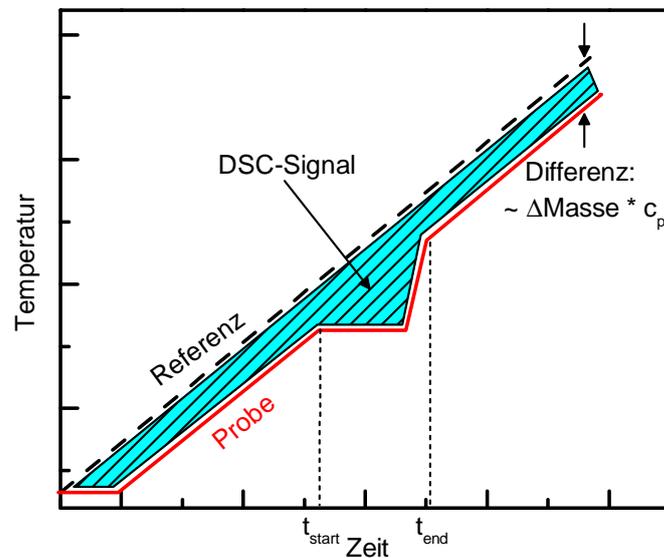


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des DSC-Signals. t_{start} bzw. t_{end} bezeichnen Beginn und Ende einer Reaktion in der Probe.

3.1.1 DSC Anlage und Probenpräparation

Alle Messungen dieser Arbeit wurden mit dem Wärmestrom-DSC *DSC 204 F1 Phoenix* der Firma Netzsch durchgeführt. Die Heizrate betrug, wenn nicht explizit erwähnt, 20 K/min in einem Temperaturbereich von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $540\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die niedrige Anfangstemperatur wurde zur Stabilisation der Heizrampe genutzt, um Einschwing-Effekte im relevanten Temperaturbereich zu vermeiden. Als Atmosphärgas wurde Stickstoff verwendet. Die Temperaturkalibrierung bzw. Empfindlichkeitskalibrierung der Anlage erfolgte durch die Schmelztemperatur- bzw. Schmelzenthalpiebestimmung von Reinstmetallen (In, Sn, Al).

Zur Messung wurden offene Aluminiumtiegel für Probe und Referenz verwendet. Als Referenz diente 5N Aluminium. Die Massen für Proben- und Referenzkörper betragen $45 \pm 5\text{ mg}$. Zur Präparation der Prüfkörper diente eine wassergekühlte SiC-Säge. Um einen guten thermischen Kontakt zwischen Probe und Tiegel zu gewährleisten, wurde die Kontaktseite der Probe mit SiC-Papier (bis Grid #2000) geschliffen und mit $5\text{ }\mu\text{m}$ Diamantsuspension poliert.

Zur Vergleichbarkeit und quantitativen Auswertung der Thermogramme ist es von Nöten, die Daten durch eine Basisliniensubtraktion zu korrigieren. Die Erstellung der Basislinie kann prinzipiell durch 2 Arten erfolgen. Zum einen besteht die Möglichkeit ein Referenzmaterial mit ähnlichen thermischen Eigenschaften sowohl als Probe als auch als Referenz zu vermessen. Im Falle von Aluminiumlegierungen eignet sich hier Reinstaluminium. Abbildung 3.3 zeigt eine solche Basislinie zweier möglichst identischer (Masse und Geometrie) Al-Referenzen.

Problem dieser Art von Basislinienbestimmung ist die Abhängigkeit von nicht konstanten „physikalischen“ Einflüssen, wie z.B. Position der Probe im Tiegel/Position des Tiegels auf dem Thermosensor, so dass jede Basislinienmessung mit leichten Schwankungen einher geht. Zum anderen besteht die Möglichkeit einer „empirischen“ Bestimmung der Basislinie durch Fitten eines Polynoms an die Messdaten [Mil16]. Aus Abbildung 3.3 geht hervor, dass beide Methoden der Basislinienbestimmung zu einem guten Ergebnis führen. Man erkennt jedoch leichte Abweichungen der Al-Al basislinienkorrigierten Daten in den reaktionsfreien Bereichen am Anfang und Ende der Temperaturrampe, weshalb in dieser Arbeit zur besseren Vergleichbarkeit der Kurven über den gesamten Temperaturbereich die Methode des polynomiellen Fits zur Korrektur der Daten angewandt wird.

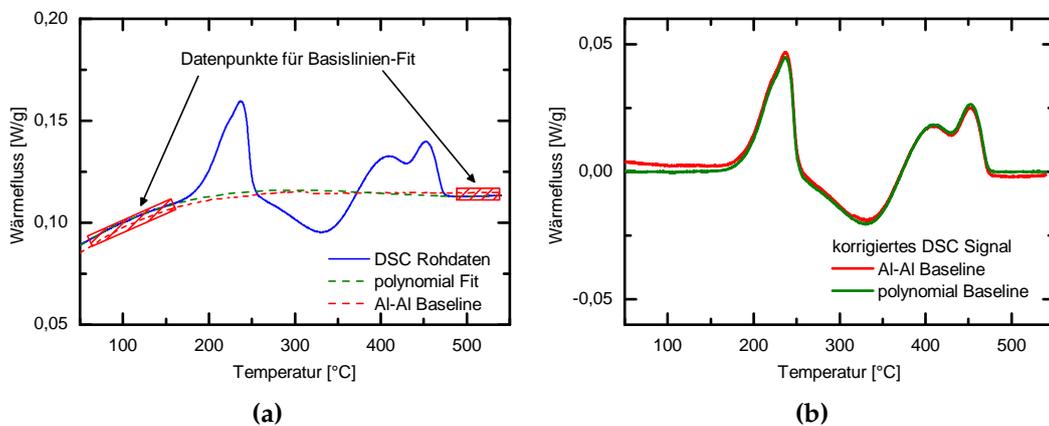


Abbildung 3.3: (a): DSC-Rohdaten mit Basislinie aus polynomiellen Fit 3. Ordnung sowie Al-Al Basislinie. (b): Vergleich beider korrigierter DSC-Signale.

3.2 Röntgenkleinwinkelstreuung

Die Röntgenkleinwinkelstreuung (*engl. small angle X-ray scattering, SAXS*) bietet eine Methode zur zerstörungsfreien Charakterisierung verschiedenster Materialklassen. Abbildung 3.4 zeigt den schematischen Aufbau einer SAXS-Anlage. Der Abstand von Probe zum Detektor bestimmt dabei den messbaren Winkelbereich. Man spricht typischerweise von SAXS in einem Winkelbereich von ca. $0 - 5^\circ$. Dies ermöglicht die Untersuchung von Objekten auf kolloidaler Skala (1 – 100 nm). Erreicht man besonders kleine Winkel (durch sehr großen Probe-Detektor-Abstand, *ultra small angle X-ray scattering, USAXS*), kann man sogar Strukturen bis in den μm -Bereich auflösen. Dies macht SAXS zu einer mächtigen und vielseitigen Methode der Materialcharakterisierung. Der Anwendungsbereich erstreckt sich über Festkörperphysik, Molekularbiologie und Biophysik bis hin zur Metallurgie [Fei87]. Vorteil gegenüber anderen

Methoden zur Untersuchung nanoskopischer Strukturen, wie beispielsweise Transmissions-elektronenmikroskopie oder 3D-Atomsonde, ist die Durchstrahlung eines deutlich größeren Volumens, bestimmt durch den Strahldurchmesser des Röntgenstrahls ($\mu\text{m} - \text{mm}$), und somit die Charakterisierung einer statistisch signifikanteren Anzahl von Partikeln.

Voraussetzung für die Streuung der Röntgenstrahlen und damit für ein erfolgreiches SAXS-Experiment, ist ein Unterschied in der Elektronendichte von Matrix und zu untersuchenden Objekten [Gla82].

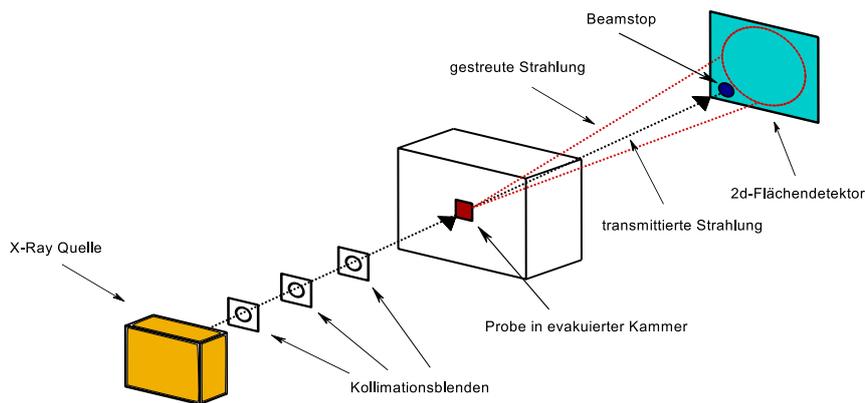


Abbildung 3.4: Typischer Aufbau eines SAXS-Instruments. Ein monochromatischer, kollimierter Röntgenstrahl trifft auf die Probe und wird gestreut. Die gestreute Strahlung wird mit einem Flächendetektor registriert.

3.2.1 Streuung von Röntgenstrahlung an Materie

Trifft ein Röntgenstrahl auf Materie so interagiert er hauptsächlich mit deren Elektronen und wird an diesen gestreut. Man unterscheidet hierbei zwischen elastischer und inelastischer Streuung. Unter kleinen Winkeln lässt sich inelastische Streuung, auch Compton-Streuung genannt, vernachlässigen. Dabei wird jedes Elektron Ausgangspunkt einer Kugelwelle, die sog. Sekundarwelle, welche die gestreute Strahlung beschreibt. Im einfachsten Falle eines einzelnen, freien Elektrons lässt sich die Intensität I_S der Sekundarwellen über die Thomson-Formel beschreiben:

$$I_S = I_0 r_0^2 \cdot \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \cdot \frac{1}{a^2} \quad (3.2)$$

mit der einfallenden Intensität I_0 und dem klassischen Elektronenradius r_0 . Der Polarisationsfaktor $(1 + \cos^2(2\theta))/2$, welcher für kleine Winkel gegen 1 geht, beschreibt die Winkel-

abhängigkeit der gestreuten Intensität. a kennzeichnet den Abstand des Streuzentrums zum Detektionspunkt [Gla82].

Für Materie, also ein System aus vielen Elektronen, gilt unter Vernachlässigung von Mehrfachstreuung die Bornsche Näherung. Das heißt, die Amplituden der einzelnen Sekundarwellen können unter Berücksichtigung ihrer Phase ϕ aufsummiert werden.

Die Phasendifferenz $\Delta\phi$ zweier Streuzentren berechnet sich wie folgt:

$$\Delta\phi = -\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}. \quad (3.3)$$

Die Vektoren \mathbf{k}_0 und \mathbf{k} geben dabei die Richtung des einfallenden bzw. gestreuten Strahls an. Der Ort der Streuzentren ist durch \mathbf{r} definiert. Der sogenannte Streuvektor $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ bzw. sein Betrag stellt die wichtigste Größe in der Streutheorie dar:

$$q = 2k_0 \sin \theta = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta. \quad (3.4)$$

Unter Einführung einer Elektronendichte $\rho(r)$ (Anzahl der Elektronen pro Einheitsvolumen) lässt sich die Summe der einzelnen Sekundarwellen als Integral darstellen [Gla82]:

$$A(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \cdot e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} dV \quad (3.5)$$

Die Streuamplitude $A(\mathbf{q})$ entspricht also einer Fouriertransformation der Elektronendichte. Die gestreute Intensität ergibt sich durch Bildung des Absolutquadrats der Streuamplitude:

$$I(\mathbf{q}) = A(\mathbf{q}) \cdot A^*(\mathbf{q}) = \int_{V_1} \int_{V_2} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \cdot e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} dV_1 dV_2 \quad (3.6)$$

Hier ist anzumerken, dass die gemessene Streuintensität rein reel ist und somit die Phaseninformation aus dem imaginären Anteil verloren geht. Es ist also nicht möglich aus der Messung die exakte Elektronenverteilung zu berechnen [Als11].

Gleichung 3.6 lässt sich unter Einführung der Autokorrelation $\tilde{\rho}^2$ vereinfachen. Dabei integriert man zunächst über Paare gleichen Abstands $r = r_1 - r_2$:

$$\tilde{\rho}^2(\mathbf{r}) = \int_{V_1} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) dV_1 \quad (3.7)$$

Gleichung 3.6 lässt sich nun schreiben als:

$$I(\mathbf{q}) = \int_V \tilde{\rho}^2(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} dV \quad (3.8)$$

Geht man von einem isotropen System aus, lässt sich der Phasenfaktor durch seinen Mittelwert über alle Richtungen r , den sogenannten Debye-Faktor $\frac{\sin qr}{qr}$, ersetzen [Deb15]. Gleichung 3.8 vereinfacht sich somit zu:

$$I(q) = \int 4\pi r^2 \tilde{\rho}^2(r) \frac{\sin qr}{qr} dr. \quad (3.9)$$

Betrachtet man eine mittlere Elektronendichte $\bar{\rho}$ im Objekt und berücksichtigt lediglich Elektronendichtefluktuationen $\eta = \rho - \bar{\rho}$ lässt sich die Autokorrelation (Gleichung 3.7) definieren als:

$$\tilde{\eta}^2 = (\widetilde{\rho - \bar{\rho}})^2 = \tilde{\rho}^2 - V\bar{\rho}^2 = V \cdot \gamma(r) \quad (3.10)$$

mit der Korrelationsfunktion $\gamma(r)$. Hiermit lässt sich Gleichung 3.9 schreiben als:

$$I(q) = V \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) \frac{\sin qr}{qr} dr. \quad (3.11)$$

Gleichung 3.11 stellt die allgemeinste Streuformel dar. Diese lässt sich durch inverse Fourier-Transformation in den Ortsraum (Korrelationsfunktion) überführen:

$$V\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty q^2 I(q) \frac{\sin qr}{qr} dq \quad (3.12)$$

In der Approximation $q \rightarrow 0$ geht der Debye-Faktor gegen 1 und lässt Gleichung 3.12 vereinfachen zu:

$$V\gamma(0) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty q^2 I(q) dq = V\overline{\eta^2}. \quad (3.13)$$

Aus diesem Zusammenhang zwischen mittlerer Dichtefluktuation $\overline{\eta^2}$ und Intensitätsintegral geht die Invarianz der gemessenen Intensitätsverteilung hervor [Gla82]. Man spricht hier häufig von der Porod-Invariante Q , welche lediglich vom Partikelvolumen und nicht von dessen Form abhängig ist:

$$Q = \int q^2 I(q) dq \quad (3.14)$$

3.2.2 SAXS Experiment und Probenpräparation

Die in dieser Arbeit gezeigten SAXS Daten wurden im Rahmen zweier Synchrotron-Messzeiten generiert. Die Messzeiten wurden am Elektronenspeicherring BESSY II des Helmholtz-Zentrum Berlin an der μ Spot Beamline sowie an der Beamline BM02 der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble durchgeführt. Die hohe Strahlintensität am Synchrotron erlaubt sehr kurze Messzeiten und ermöglicht so in-situ Experimente an Aluminiumlegierungen.

Das experimentelle Setup an der μ Spot Beamline bestand aus einem MAR CCD Detektor mit einem Probe-Detektor Abstand von 700 mm und einer Strahlenergie von 8,7 keV. Der Strahldurchmesser betrug ca. 100 μ m. Ein temperaturgesteuerter Probehalter der Firma Linkham diente zur Durchführung der in-situ Alterungsexperimente.

Der Probe-Detektor Abstand an der BM02 in Grenoble betrug ca. 400 mm bei einer Strahlenergie von 8 keV und einem Strahldurchmesser von ca. 200 μ m. Die Beamline ist mit einem XPAD Hybrid-Pixel Detektor sowie einem Ofen zur in-situ Glühung der Proben ausgestattet. In beiden Experimenten betrug die Integrationszeit der Detektoren zwischen 10 s und 20 s.

Um eine ausreichende Transmission der Röntgenstrahlen zu gewährleisten, wurden die Proben auf die sogenannte Abschwächungswellenlänge gedünnt (ca. 100 μ m bei 8 keV). Hierfür wurden zunächst ca. 0,5 mm dicke Scheibchen (Durchmesser 10 mm) der Legierungen mit einer wassergekühlten SiC-Säge geschnitten. Diese wurden anschließend graduell mit SiC-Papier der Körnungen #500 – #2000 gedünnt und beidseitig mit Diamantsuspension (2 μ m) poliert.

Die thermische Vorbehandlung der Proben (Lösungsglühen, Abschrecken) erfolgte am Institut in Würzburg. Um die thermisch instabilen Zustände auszufrieren wurden die abgeschreckten Proben auf Trockeneis zu den Synchrotron Einrichtungen transportiert und dort in flüssigem Stickstoff gelagert.

3.2.3 Datenbehandlung und Auswertung

Zur Datenauswertung müssen die 2-dimensionalen Detektorbilder radial integriert werden, um 1-dimensionale Streukurven zu erhalten. Man spricht hier auch von Datenreduktion. Dies

ist in Abbildung 3.5 illustriert. Vor der Integration ist es von Nöten die Rohdaten einigen Korrekturen zu unterziehen. Hierfür werden mögliche tote Pixel im Detektor maskiert sowie geometrische Verzerrungen durch die Bauform des Detektors herausgerechnet. Außerdem erfolgt eine Untergrundkorrektur, bei welcher sowohl der Einfluss des transmittierten Anteils des Röntgenstrahls als auch der Dunkelstrom des Detektors abgezogen werden. Falls nicht anderweitig erwähnt, wurden die Intensitäten der gezeigten Datensätze mittels Glas-sy Carbon, ein sekundärer Kalibrierungsstandard, auf absolute Einheiten (\AA^{-3}) kalibriert [Zha10].

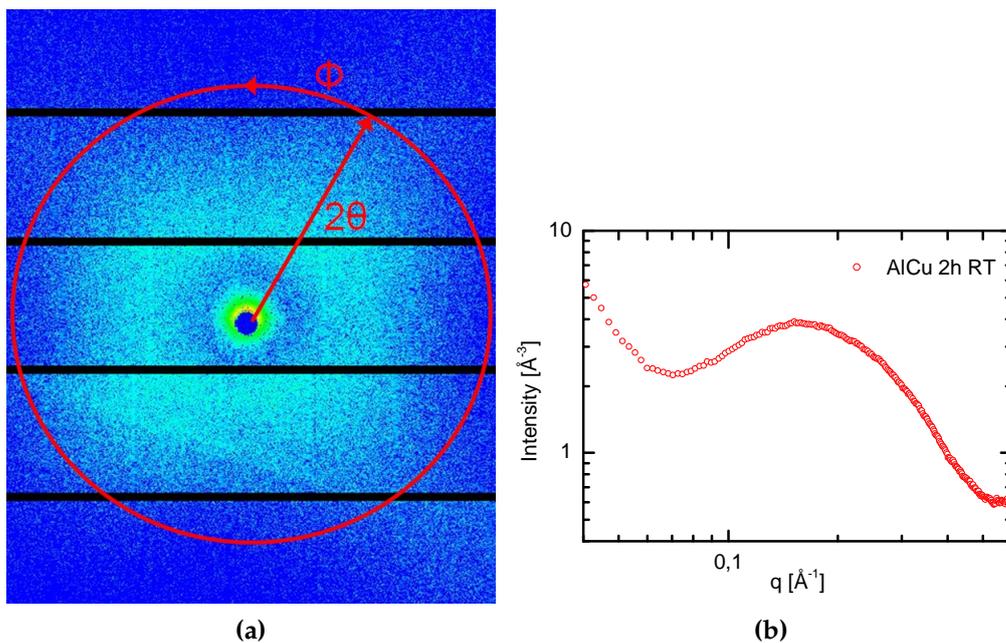


Abbildung 3.5: (a): Streubild einer raumtemperaturausgelagerten Al-Cu-Legierung. Die Pfeile kennzeichnen die radiale Integration in Richtung des Streuwinkels 2θ und Azimutwinkels Φ . (b): Korrespondierende Streukurve $I(q)$.

Modell für atomare Cluster

Die Theorie der Clusterbildung, also lokale Konzentrationserhöhungen eines Legierungselements, ist in der Literatur der Aluminiumlegierungen allgegenwärtig. Um solche Cluster mittels SAXS zu charakterisieren, erfordert es eine etwas andere Herangehensweise als bei der üblichen Modellierung von beispielsweise Ausscheidungen. Die Beschreibung einer ausgeprägten Ausscheidung in der Aluminiummatrix mittels Korrelationsfunktion im 2-Phasen-Modell mit scharfen Grenzflächen (siehe Kapitel 3.2.1) funktioniert im Allgemeinen sehr gut. Die Herausforderung steckt dabei in der Adaption der Modellfunktion, in die man Informationen über Form der Ausscheidungen sowie mögliche Interferenzen zwischen den

Objekten (sog. Strukturfaktor) steckt. Eine gute Zusammenstellung solcher Methoden findet sich in [Des11].

Atomare Cluster vereinen einige dieser Herausforderungen wie nicht genau definierte Form, keine klaren Grenzflächen, breite Größenverteilung, hohe Anzahl und Dichte sowie Interpartikeleffekte. Deshalb ist eine eher statistische Beschreibung mittels Konzentrationsfluktuationen sinnvoll. Ein solches Modell wurde von Ivanov et al. entwickelt [Iva17]. Das Modell nutzt eine sehr allgemeine exponentiell abfallende Korrelationsfunktion $\gamma(r)$, welche die breite Größenverteilung und diffusen Grenzflächen abbildet. Die Interferenzen zwischen den Clustern werden durch eine Kosinusfunktion modelliert:

$$\gamma(r) = \overline{\eta^2} \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}r\right) \quad (3.15)$$

mit der Korrelationslänge ξ , welche ein Maß für die Größe der Cluster ist sowie der Periodizitätskonstante λ , die den Abstand der Cluster wiedergibt. $\overline{\eta^2}$ beschreibt in diesem Fall so etwas wie die Streuinvariante (siehe Gleichung 3.14). Die Streuintensität lässt sich damit schreiben als:

$$I(q) = \overline{\eta^2} \frac{8\pi\xi^3}{(1 + \xi^2q^2)^2} S(q, \lambda, \xi). \quad (3.16)$$

Der Strukturfaktor $S(q, \lambda, \xi)$ [Iva17] geht gegen 1 für große λ und erzeugt einen Interferenzpeak für kleinere q (Gleichung 3.17).

$$S(q, \lambda, \xi) = \frac{\lambda^4(1 + \xi^2q^2)^2(\lambda^4\xi^4q^4 + (8\pi^2\lambda^2\xi^2 + 2\lambda^4)\xi^2q^2 - 48\pi^4\xi^4 - 8\pi^4\lambda^4\xi^4 + \lambda^4)}{(\lambda^2\xi^2q^2 - 4\pi\lambda\xi^2q + 4\pi^2\xi^2 + \lambda^2)^2(\lambda^2\xi^2q^2 + 4\pi\lambda\xi^2q + 4\pi^2\xi^2 + \lambda^2)^2} \quad (3.17)$$

Zudem wird ein Porodanteil $P \cdot q^{-4}$, representativ für große Objekte (z.B. Dispersoide, Unreinheiten), sowie ein konstanter Laue-Untergrund B auf das Modell addiert. Abbildung 3.6 zeigt ein Beispiel einer angepassten Streukurve für eine bei Raumtemperatur ausgelagerte Al-Cu-Legierung.

Für die Interpretation der Daten ist es sinnvoll die sehr abstrakte Größe der $\overline{\eta^2}$ in eine quantitativ greifbare Größe umzurechnen. $\overline{\eta^2}$ ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Cluster, aufgrund der für SAXS elementspezifischen Streusensitivität. Diese ist abhängig von der Kernladungszahl der streuenden Atome f_i sowie der Aluminiummatrix f_{Al} und

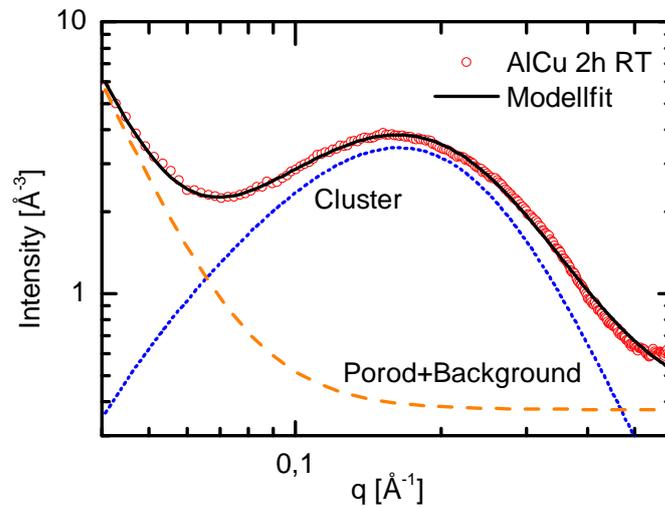


Abbildung 3.6: Streukurve einer raumtemperaturausgelagerten Al-Cu Probe mit korrespondierendem Modellfit.

berechnet sich durch $(f_i - f_{Al}) / f_{Al}$. Im Falle eines binären Al-Cu Legierungssystems lässt sich $\overline{\eta^2}$ schreiben als:

$$\overline{\eta^2} = \frac{(f_{Cu} - f_{Al})^2}{\Omega^2} \overline{\Delta c_{Cu}^2} \quad (3.18)$$

mit dem atomaren Volumen Ω und der mittleren quadratischen Konzentrationsfluktuation $\overline{\Delta c_{Cu}^2}$.

Häufig nutzt man zur Quantifizierung von Ausscheidungen in Legierungen den Volumenanteil dieser. Bei Clustern ist es jedoch sinnvoll die Anzahl der involvierten Atome als Messgröße zu betrachten. Mit der Annahme, dass für $q = 0$ alle Sekundärwellen phasengleich sind, lässt sich die Intensität als Summe der mittleren quadratischen Anzahl an Überschuss-Elektronen beschreiben. Dies ermöglicht die Definition der mittleren quadratischen Anzahl an Überschuss-Legierungsatomen $\overline{n_{Cu}^2}$, also der Anzahl der Legierungsatome in den Clustern pro Einheitsvolumen, aus Gleichung 3.18, durch Weglassen des Kontrastterms $(f_{Cu} - f_{Al})^2$:

$$\overline{\Delta n_{Cu}^2} = \frac{\overline{\Delta c_{Cu}^2}}{\Omega^2} v_c. \quad (3.19)$$

Mit dem Korrelationsvolumen $v_c = 8\pi\zeta^3$ aus Gleichung 3.16 ergibt sich schließlich:

$$\overline{\Delta n_{\text{Cu}}^2} = \frac{8\pi\zeta^3}{\Omega^2} \overline{\Delta c_{\text{Cu}}^2}. \quad (3.20)$$

Diese Größe lässt sich direkt aus dem Streuexperiment bestimmen und gibt einen greifbareren Parameter als die mittlere Konzentrationsfluktuation an. Je mehr Atome in den Clustern enthalten sind, desto größer wird $\overline{\Delta n_{\text{Cu}}^2}$.

Erweitertes Guinier-Porod Modell für nicht-sphärische Objekte

Die meisten Ausscheidungen in Al-Cu-Legierungen sind, wie schon in Kapitel 2.3 erwähnt, nicht sphärisch sondern plättchenförmig. Eine Modellierung der Streukurven mit Form- und Strukturfaktor ist zwar möglich (siehe beispielsweise [Tsa13; Dor14]), doch aufgrund der meist breiten Größenverteilung in Dicke und Radius dieser Plättchen ist es durchaus sinnvoll ein allgemeineres Modell zur Anpassung der Daten zu verwenden. Hierfür bietet sich ein von Boualem Hammouda entwickeltes, erweitertes Guinier-Porod Modell an [Ham10].

Um auch nicht-sphärische, elongierte Objekte analysieren zu können, erweitert man das Modell durch das generalisierte Guinier-Gesetz [Gla82] mit zwei Guinier-Regionen:

$$\begin{aligned} I(q) &= \frac{G_2}{q^{s_2}} \exp\left(\frac{-q^2 R_{g2}^2}{3-s_2}\right) && \text{für } q \leq q_2 \\ I(q) &= \frac{G_1}{q^{s_1}} \exp\left(\frac{-q^2 R_{g1}^2}{3-s_1}\right) && \text{für } q_2 \leq q \leq q_1 \\ I(q) &= \frac{D}{q^d} && \text{für } q \geq q_1 \end{aligned} \quad (3.21)$$

$$q_1 = \frac{1}{R_{g1}} \left[\frac{(d-s_1)(3-s_1)}{2} \right]$$

$$q_2 = \left[(s_1 - s_2) / \left(\frac{2}{3-s_2} R_{g2}^2 - \frac{2}{3-s_1} R_{g1}^2 \right) \right]^{1/2}$$

dabei beschreiben R_{g1} und R_{g2} die Gyrationradien des Objekts. Im Falle eines Plättchens sind diese abhängig von dessen Dicke t ($R_{g1} = \frac{t}{\sqrt{12}}$ bzw. Radius R ($R_{g2} = \sqrt{\frac{t^2}{12+R^2/2}}$). Die

Parameter s_1 und s_2 sind Dimensions-Parameter für die Modellierung und d der Porod-Exponent. Für Plättchen setzt man $s_1 = 2$ sowie $s_2 = 0$. G_1, G_2 bzw. D stellen die Guinier- bzw. Porod-Faktoren dar. Sie lassen sich berechnen als:

$$G_2 = G_1 \exp \left[-q_2 \left(\frac{R_{g1}^2}{3 - s_1} - \frac{R_{g2}^2}{3 - s_2} \right) \right] q_2^{s_2 - s_1} \quad (3.22)$$

$$D = G_1 \exp \left(\frac{-q_1^2 R_{g1}^2}{3 - s_1} \right).$$

Abbildung 3.7 zeigt das Modell für ein Plättchen mit $R = 100 \text{ \AA}$ und $t = 10 \text{ \AA}$. Im Bereich kleiner q ist das Signal proportional zu q^0 gefolgt von der ersten Guinier-Region. Darauf folgt ein mittlerer q -Bereich ($\propto q^{-2}$) mit der zweiten Guinier-Region und die Porod-Region ($\propto q^{-4}$) für hohe q . Die Übergänge der einzelnen Regionen definiert durch q_1 und q_2 in Gleichung 3.21 sind proportional zum Radius R bzw. zur Dicke t des Plättchens.

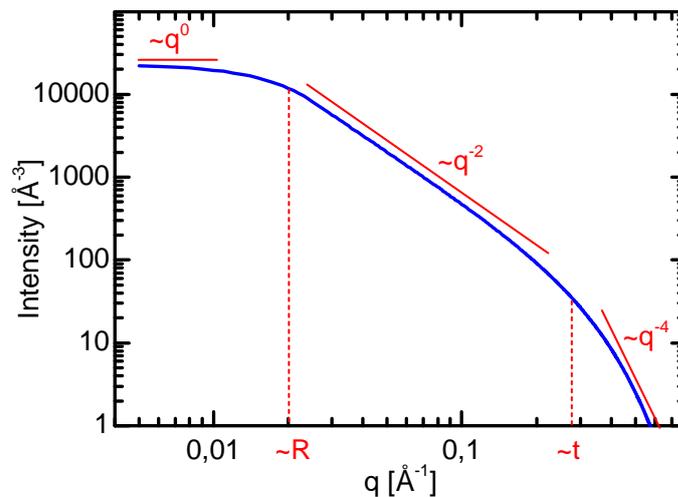


Abbildung 3.7: Guinier-Porod Modell für ein Plättchen mit $R = 100 \text{ \AA}$ und $t = 10 \text{ \AA}$.

3.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Wie schon in Kapitel 3.2.1 erläutert, geht die Bestrahlung von Materie mit Röntgenstrahlung immer mit einigen Interaktionsprozessen einher. Einer von diesen stellt die Absorption dar. Im Allgemeinen wird immer ein gewisser Teil der Photonen, abhängig von deren

Energie E , im Material absorbiert. Dies wird durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben:

$$I(d) = I_0 e^{-\mu(E) \cdot d}. \quad (3.23)$$

Die Intensität der transmittierten Strahlung ist also abhängig von der Intensität der einfallenden Strahlung I_0 , der Dicke d des durchstrahlten Materials sowie dem energieabhängigen Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ [Bee52].

Abbildung 3.8 zeigt die Energieabhängigkeit der verschiedenen Interaktionsprozesse von Photonen mit Materie am Beispiel von Cu. Für niedrige Energien (< 1 MeV) wird deutlich, dass die Photoabsorption der vorherrschende Prozess ist. Ab Energien > 1 MeV lässt sich zudem die Paarbildung beobachten. Für kohärente sowie inkohärente Streuung liegt der Wirkungsquerschnitt einige Größenordnungen unter dem der Photoabsorption. Auffällig ist der stufenartige Anstieg der Absorption im Bereich von ca. 9 keV, welchen man als Absorptionskante bezeichnet.

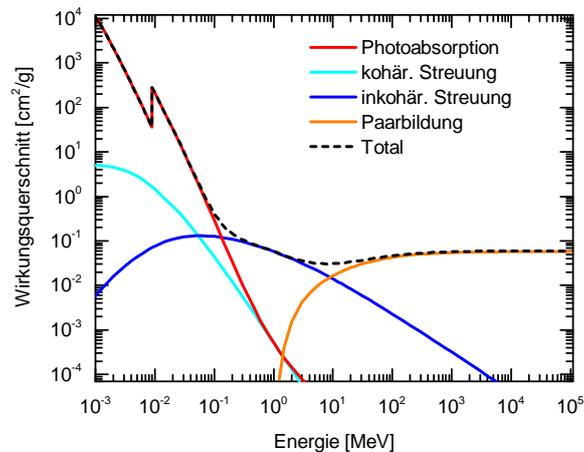


Abbildung 3.8: Wirkungsquerschnitt von Cu für die einzelnen Interaktionsprozesse in Abhängigkeit der Photonenenergie. Entnommen aus der XCOM Datenbank [Ber10].

Die Absorptionskante ist elementspezifisch und lässt sich durch Erzeugung eines Photoelektrons erklären. Liegt die Energie des einfallenden Photons über der Bindungsenergie des jeweiligen Elektrons wird dieses in einen freien, ungebundenen Zustand angehoben. Das so entstandene Loch kann nun wieder durch ein Elektron aus einer höheren Schale besetzt werden. Die dabei freiwerdende Energie wird entweder auf ein Elektron der gleichen Schale übertragen und löst so ein sogenanntes Auger-Elektron aus, oder der Übergang erfolgt

unter Ausstrahlung eines Fluoreszenz-Photons. Die Benennung der Absorptionskanten richtet sich nach der Hauptquantenzahl des ausgelösten Photoelektrons und somit spricht man oft von der K-, L-, M-, etc. Kante. Die einzelnen Prozesse sind in Abbildung 3.9 nochmals veranschaulicht.

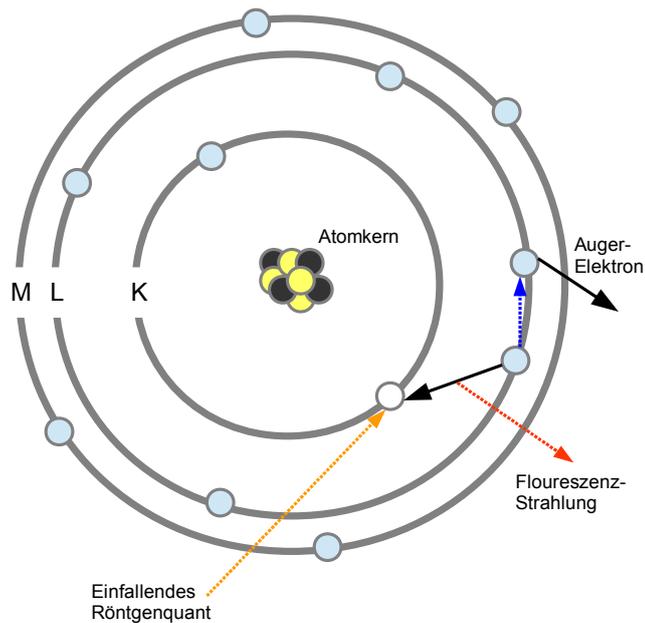


Abbildung 3.9: Relaxionsprozesse im angeregten Atom: das einfallende Photon löst ein kernnahes Elektron aus. Das entstandene Loch wird durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt. Dabei kommt es zur Fluoreszenzstrahlung oder ein weiteres Elektron wird durch den Auger-Effekt ausgelöst.

3.3.1 Nah- und Fernkantenbereich

Grundsätzlich unterscheidet man bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie (*engl. X-ray absorption spectroscopy (fine structure)*), XA(F)S zwischen Nahkantenbereich (*X-ray absorption near edge structure*, XANES) und dem Fernkantenbereich (*engl. extended X-ray absorption fine structure*, EXAFS) [Stu89]. In Abbildung 3.10 sind die beiden Bereiche anhand eines simulierten XAFS Spektrum von Cu gekennzeichnet.

Man spricht vom XANES Bereich typischerweise bis ca. 50 eV hinter die Absorptionskante [Gau13]. Der Nahkantenbereich wird hauptsächlich durch Anregung eines kernnahen Elektrons in höherenergetische Zustände bzw. in freie Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus geprägt [Alp90]. Dabei spielt die Lage der sogenannten „white line“, das Maximum der

Absorption, eine entscheidende Rolle, denn diese gibt Aufschluss über chemische Bindung, Valenz oder Oxidationsstufe des absorbierenden Atoms. Die Feinstruktur der Nahkante wird durch Mehrfachstreuung der ausgelösten Photoelektronen an benachbarten Atomen bestimmt und enthält beispielsweise Informationen über interatomare Abstände und Bindungswinkel. Die Analyse von XANES Spektren erfolgt meist durch Vergleich der experimentellen Kurven mit ab-initio simulierten Spektren („fingerprint-Analyse“). Die Simulation der theoretischen XAFS Spektren wird in Kapitel 3.3.2 im Detail behandelt.

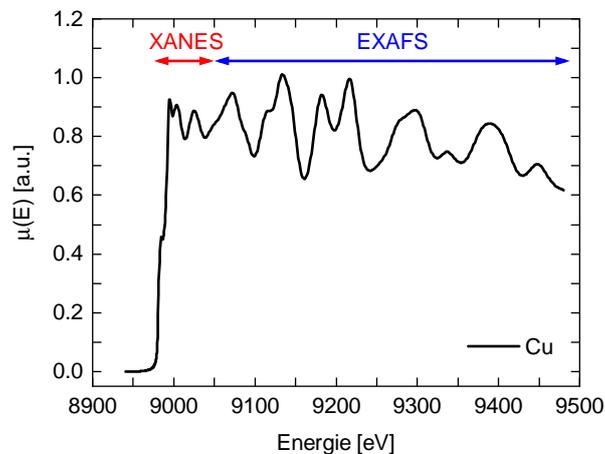


Abbildung 3.10: Simuliertes XAFS Spektrum von Cu. Man spricht typischerweise vom XANES Bereich bis ca. 50 eV hinter die Absorptionskante. Danach beginnt der EXAFS Bereich.

Der Bereich der Fernkante kennzeichnet sich durch die oszillierende Modulation des Spektrums (siehe Abbildung 3.10). Im Gegensatz zum XANES Bereich überwiegen im höherenergetischen Teil des Spektrums Einzelstreuereignisse. Das ausgelöste Photoelektron wechselwirkt mit den Elektronenhüllen der benachbarten Atome und wird so an diesen gestreut. Im Wellenbild kommt es so zur Interferenz der auslaufenden und zurück gestreuten Elektronenwelle, wie in Abbildung 3.11 illustriert. Die so entstehenden Oszillationen enthalten sowohl strukturelle als auch chemische Informationen über die atomare Umgebung des Absorberatoms [Gau13].

Aufgrund der vernachlässigbaren Vielteilcheneffekte ist eine analytische Beschreibung der EXAFS $\chi(k)$, basierend auf der allgemeinen Streutheorie, möglich. Dieser Ansatz wurde Anfang der 70er Jahre von Sayers et al. entwickelt und ist heute als EXAFS-Formel bekannt [Say71]:

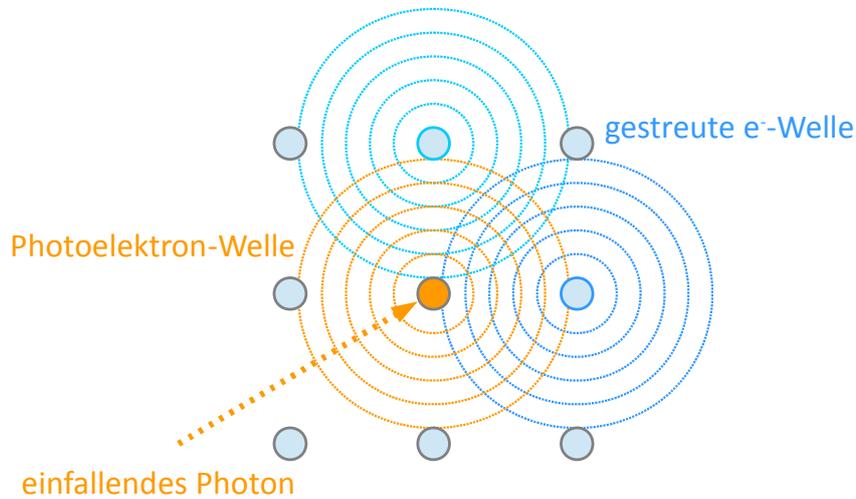


Abbildung 3.11: Das einfallende Röntgenquant löst ein Photoelektron im absorbierenden Atom aus. Dieses wird damit Ausgangspunkt einer Kugel-Elektronenwelle, welche an den benachbarten Atomen gestreut wird. Die konstruktive bzw. destruktive Interferenz der auslaufenden und gestreuten Welle ist für die Modulation des EXAFS-Bereichs verantwortlich.

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j F_j(k)}{k r_j^2} S_0^2 e^{-2k^2 \sigma_j^2} e^{-2r_j / \Lambda(k)} \sin(2kr_j + \Phi_j). \quad (3.24)$$

Dabei beschreibt N_j die Koordinationszahl der j -ten Koordinationsschale, r_j den Abstand zwischen Absorberatom und Rückstreuatome, F_j die sogenannte Amplitudenfunktion des Rückstreuatoms und Φ_j die Phasenverschiebung des Elektrons. σ_j stellt den Debye-Waller Faktor zur Berücksichtigung thermischer Fluktuationen dar. Durch den Amplitudenfaktor S_0 werden intrinsische Verluste durch inelastische Effekte einbezogen. Die mittlere freie Weglänge des Photoelektrons wird durch $\Lambda(k)$ beschrieben. Durch Fouriertransformation von $\chi(k)$ lässt sich die Feinstruktur in den Ortsraum überführen. Man erhält somit eine radiale Verteilungsfunktion, aus welcher man die Abstände der Nachbaratome in Abhängigkeit der Koordinationszahl extrahieren kann. In der Praxis erfolgt dies meist durch Fitten der EXAFS-Formel an die experimentellen Daten [Kel08].

3.3.2 Experiment und Auswertung

Synchrotronstrahlung

Aufgrund der besonderen Anforderung an die Qualität der Röntgenstrahlung werden XAFS Experimente bis auf wenige Ausnahmen ausschließlich an Synchrotroneinrichtungen durchgeführt. Entscheidend dabei ist die hohe Intensität und Brillianz der durchstimmbaren, monochromatischen Strahlungsquelle. Synchrotronstrahlung entsteht durch Ablenkung hochbeschleunigter, geladener Teilchen. Die Strahlungsleistung wird dabei tangential zur Bahnkurve der Teilchen abgestrahlt und stellt somit eine besondere Art der Bremsstrahlung dar. Abbildung 3.12 zeigt den schematischen Aufbau eines Synchrotrons der 2. Generation. Der Elektronenstrahl wird zunächst in einem Linearbeschleuniger (*engl. linear accelerator, LINAC*) vorbeschleunigt und anschließend in das Synchrotron, einen Ringbeschleuniger, injiziert. Hier erfolgt die Beschleunigung der Elektronen auf nahezu Lichtgeschwindigkeit bevor sie im sogenannten Speicherring gesammelt werden. Über zwischengeschaltete Beschleunigungsstrecken wird die Energie der Elektronen aufrechterhalten. Die Ablenkmagnete halten die Teilchen auf ihrer Kreisbahn und erzeugen so das tangential abgestrahlte Synchrotronlicht. Mittels Wiggler bzw. Undulatoren kann das Röntgenlicht in Energie und Brillianz noch weiter modifiziert werden, bevor es zu den experimentellen Endstationen, den sogenannten Beamlines gelangt [Hin08].

Beamlines und Probenpräparation

Die in dieser Arbeit diskutierten Messdaten wurden im Rahmen zweier Messzeiten an der ESRF, Grenoble an der Beamline ID24-L, am HZB BESSY II, Berlin an der Beamline KMC-2 und am DESY PETRA III, Hamburg an der Beamline P65 aufgenommen. Die Messungen wurden jeweils an der Cu K-Kante (8979 eV [Tho01]) durchgeführt.

Die Beamline ID24-L an der ESRF ist ausgelegt für energiedispersive Röntgenabsorptionsspektroskopie. Dabei wird, im Gegensatz zu konventioneller XAS, mit einem Polychromator-Kristall ein Energiespektrum auf die Probe fokussiert und das Absorptionsspektrum mit einem energieselektiven Detektor ausgelesen. Dieses Verfahren ermöglicht deutlich schnellere Messzeiten für ein Spektrum und ist so perfekt für in-situ Experimente geeignet. Die technischen Gegebenheiten an der ID24-L erlaubten die Aufnahmen eines Spektrums in einem Energiebereich von 8827 bis 9492 eV mit einer Schrittweite von 0,3535 eV und einer Energieauflösung von $E/\Delta E \approx 1,4 \times 10^{-4}$. Die Messzeit für ein Spektrum in Transmission betrug ca. 2 s bei 1000 Detektor-Akkumulationen für jeweils 2 ms mit einer Strahlgröße von ca. $200 \mu\text{m}^2$ [Pet18].

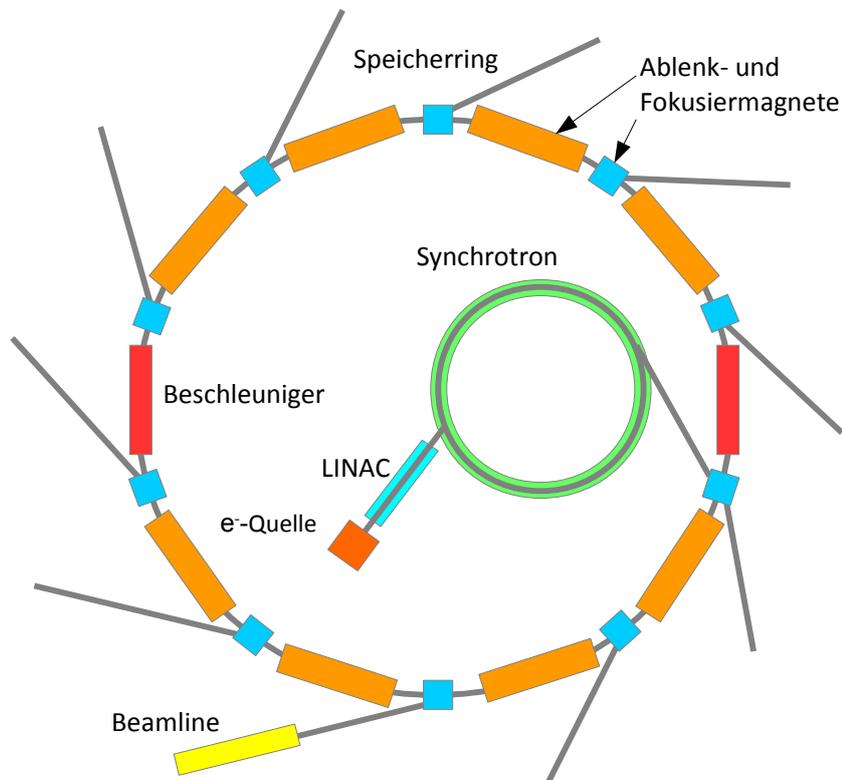


Abbildung 3.12: Schematischer Aufbau einer Synchrotron-Einrichtung. Elektronen werden in einer Quelle erzeugt und in einem Linearbeschleuniger vorbeschleunigt, bis sie im eigentlichen Synchrotron auf ihre Endgeschwindigkeit gebracht werden. Im sogenannten Speicherring werden die hochenergetischen Elektronen auf einer Kreisbahn gehalten und strahlen so kontinuierlich hochbrilliantes Röntgenlicht ab.

Die Messungen an der KMC-2 Beamline wurden in einem konventionellen Aufbau in Transmission durchgeführt. Der Strahldurchmesser betrug $500 \mu\text{m}$. Als Monochromator dient ein SiGe Kristall mit einer Energieauflösung von $E/\Delta E \approx 2,5 \times 10^{-4}$. Die Aufnahme des Vorkantenbereichs (*engl. pre-edge*) erfolgte von 8829 eV mit einer Schrittweite von 6,81 eV. Der XANES-Bereich wurde mit einer Schrittweite von 0,5 eV in einem Energiefenster von 8949 eV bis 9013 eV gescannt. Die Integrationszeit pro Energieschritt betrug 4 s. Für den EXAFS Bereich ist es sinnvoll, die Messparameter im Impulsraum darzustellen. Der Scan erfolgte von 3 \AA^{-1} bis 8 \AA^{-1} mit einer Auflösung von 0.05 \AA^{-1} und einer quadratisch inkrementierten Integrationszeit von 4-10 s. Für die Aufnahme des gesamten Spektrums bedeutet das eine Zeit von ca. 45 min [Pet18].

Der Transmissionsaufbau der Beamline P65 am PETRA III ist mit einem *Double Crystal Monochromator* (DCM) mit Si(111)-Kristallen ausgestattet. Die Energieauflösung beträgt $E/\Delta E \approx 1,4 \times 10^{-4}$. Durch die schnelle Scangeschwindigkeit des Monochromators und einer temperaturgesteuerten Probenumgebung konnten auch hier in-situ Messungen durchgeführt werden. Die Messzeit für ein Spektrum im Energiebereich von 8930 bis 9180 eV betrug ca. 90 s bei einer Strahlgröße von $0,5 \times 1 \text{ mm}^2$.

Die Probenpräparation der Legierungen erfolgte analog zu Kapitel 3.2.2. Zur Unterdrückung von Diffusionsprozessen bei Raumtemperatur wurden die Proben auf Trockeneis transportiert und vor Ort in flüssigem Stickstoff gelagert [Røy06]. Für die Messung thermisch sensibler Zustände wurde auf eine möglichst geringe Transferzeit bis zum Einbau in die Messvorrichtung geachtet.

Simulation der XAFS Spektren

Zur Simulation der XAFS Spektren wurde das vom Néel Institut entwickelte Tool FDMNES genutzt [Jol01]. Dieses verwendet zwei Methoden zur Berechnung der Absorption: die sogenannte *finite difference method* (FDM) zur Lösung der Schrödingergleichung sowie den Green Formalismus (*multiple scattering method*), welcher das Atomgitter durch *muffin-tin potentials* darstellt. Letztere erfordert deutlich weniger Rechenzeit und erzielt, für die in dieser Arbeit untersuchten Strukturen, Ergebnisse mit ausreichender Genauigkeit. Zudem wurden die Spektren der einzelnen Absorptionszentren linearkombiniert und mit einer energieabhängigen Verbreiterungsfunktion (repräsentiert durch eine arctan-Funktion) gefaltet. Der Simulationsradius um das zentrale Streuatom wurde mit 900 pm so gewählt, dass sich durch Erhöhung keine Änderungen im simulierten Referenz-Spektrum zeigten.

Als Input für die XAFS Simulationen dienten teils atomar relaxierte Strukturen. Diese wurden mit dem ab-initio code SIESTA berechnet [Sol02]. SIESTA nutzt die Dichtefunktionaltheorie (DFT) in der lokalen Dichtenäherung (LDA) zur Näherung der Austausch-Korrelations-Energie.

Die ab-initio Berechnung sämtlicher Strukturen sowie ein Teil der gezeigten FDMNES-Simulationen erfolgte im Rahmen der Masterarbeit von Elischa Bläss [Blä17]. Eine detaillierte Beschreibung der Theorie und Simulationsparameter findet sich in [Blä17] und [Pet18; Pet19b]. Zusätzlich befindet sich in Tabelle A.1 im Anhang der Arbeit eine Übersicht der simulierten Strukturen.

Strukturanalyse mit XAFS

XAFS eignet sich hervorragend zur Analyse und Verifikation von Kristallstrukturen bzw. Phasen in Aluminiumlegierungen. In [Pet18] und [Pet19b] wurde dies für die einzelnen Phasen der Ausscheidungssequenz des Legierungssystems Al-Cu sowie für die S-Phase in Al-Cu-Mg gezeigt. Die Verifikation der einzelnen Strukturen erfolgte durch Vergleich der experimentellen Daten mit simulierten Spektren. Um sicher zu gehen, dass die Proben den größtmöglichen Anteil der untersuchten Phase enthielten, tasteten sich die Autoren durch sukzessive Änderung der Auslagerungszeit und -temperatur und anschließender Überprüfung im DSC an den idealen Probenzustand heran.

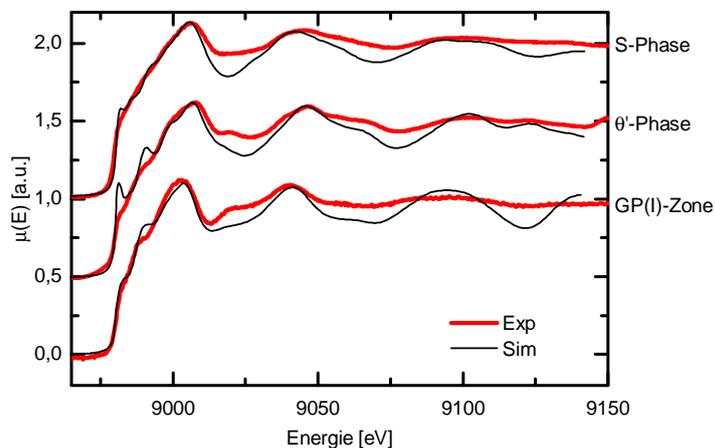


Abbildung 3.13: Vergleich der experimentellen und simulierten XAFS-Spektren von Al-Cu und Al-Cu-Mg. Mittels DSC-Referenzmessungen wurde sichergestellt, dass die vermessenen Probenzustände die gewünschte Phase zu einem dominierenden Anteil enthalten [Pet18; Pet19b].

Abbildung 3.13 zeigt die experimentellen XAFS-Spektren der für diese Arbeit relevanten Ausscheidungsphasen im Vergleich zu den mit FDMNES simulierten Spektren. Als Referenzzustand für die GP-Zone bzw. θ' -Phase diente eine Al-1,7 at.% Cu-Legierung, welche für 24 h bei 100 °C bzw. für 3 h bei 300 °C ausgelagert wurde [Pet18]. Für die S-Phase wurde eine für 48 h bei 200 °C gealterte Al-1,0 at.% Cu-1,8 at.% Mg-Legierung herangezogen [Pet19b]. Wie zu erkennen bilden die simulierten Daten das Experiment qualitativ sehr gut ab. Entscheidend sind die Positionen der einzelnen Peaks im Spektrum, welche sehr gut übereinstimmen. Die Peakamplituden der simulierten Daten sind meist etwas zu groß, was sich vor allem bei höheren Energien bemerkbar macht. Dies liegt an der stärkeren Dämpfung des Messsignals im Experiment.

3.4 Positronenlebensdauerspektroskopie

3.4.1 Positronenerzeugung

Das Positron – das Antiteilchen des Elektrons – wurde erstmals 1928 von Paul Dirac [Dir30] postuliert und 1932 in der kosmischen Strahlung von Carl Anderson experimentell nachgewiesen [And33]. Im Gegensatz zum Elektron besitzt das Positron eine positive elektrische Ladung und magnetisches Moment, ist aber sonst in allen Eigenschaften identisch.

Die Erzeugung von Positronen geschieht typischerweise auf drei verschiedene Arten:

- Paarbildung aus hochenergetischen Photonen: $\gamma + \gamma \rightarrow e^- + e^+$
- Zerfall eines Anti-Myons: $\mu^+ \rightarrow e^+ + \nu_e + \bar{\nu}_\mu$
- β^+ -Zerfall radioaktiver Isotope

Für die Labornutzung ist letztere die gängigste Art der Positronenerzeugung. Das am häufigsten genutzte Isotop ist ^{22}Na , aufgrund seiner langen Halbwertszeit $T_{1/2} = 2,602$ a. Das Zerfallsschema von ^{22}Na ist in Abbildung 3.14 illustriert. Hierbei wird das Positron durch einen β^+ -Zerfall (90,4% Übergangswahrscheinlichkeit) erzeugt: ein Proton des Kerns wird zu einem Neutron umgewandelt und das Atom geht, unter Aussendung eines Positrons (mit maximaler kinetischer Energie $E_{\text{kin,max}} = 544$ keV) sowie eines Elektron-Neutrinos, in den angeregten Zustand von ^{22}Ne über. Die Relaxation ^{22}Ne erfolgt sehr schnell ($t_{1/2} = 3,7$ ps) durch Emission eines γ -Quants mit einer Energie von 1,274 MeV. Dieses sogenannte Prompt-Quant stellt das Startsignal für die Lebensdauer messung des Positrons dar. Im Falle von ^{22}Na besteht zudem noch die Wahrscheinlichkeit des Elektroneneinfangs (9,5%), wobei ein kernnahes Elektron mit einem Proton in ein Neutron sowie ein Elektron-Neutrino umgewandelt wird. Der direkte Übergang in den ^{22}Ne Grundzustand tritt nur mit einer sehr geringen Wahrscheinlichkeit von 0,06% auf.

In der Dopplerspektroskopie, genauer gesagt in der Analyse des Hochimpuls-Teils des Spektrums (*engl. high momentum analysis, HMA*), kommen anstelle von ^{22}Na wegen ihres geringeren Untergrunds meist ^{68}Ge -Quellen zum Einsatz. Abbildung 3.14 zeigt das Zerfallsschema von ^{68}Ge . Durch Elektroneneinfang zerfällt ^{68}Ge zu ^{68}Ga , welches wiederum durch β^+ -Zerfall in den Grundzustand von ^{68}Zn übergeht. Dies geschieht unter Emission eines Positrons mit einer maximalen Energie von 1,89 MeV.

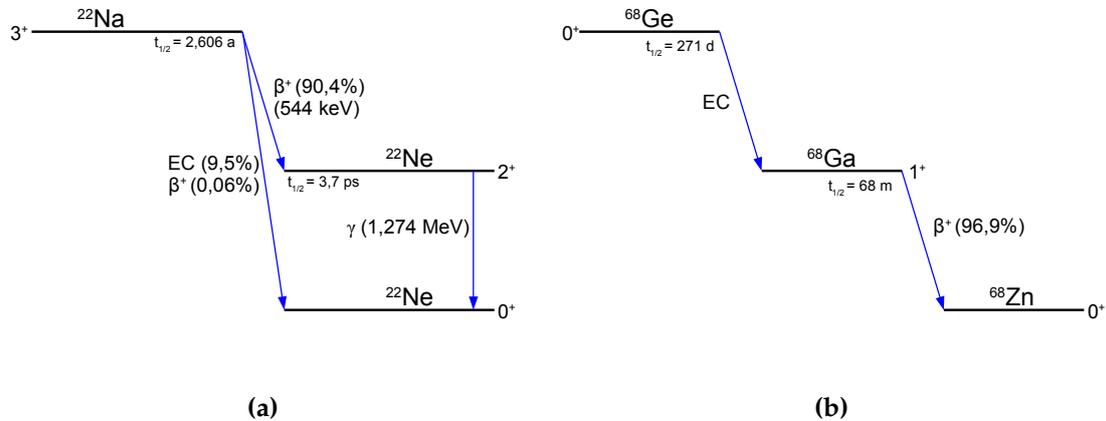


Abbildung 3.14: (a): Zerfallsschema von ^{22}Na : das Positron wird durch den β^+ -Zerfall zu ^{22}Ne erzeugt. Ein weiterer Prozess ist der Elektroneneinfang (EC) sowie der direkte Übergang in den ^{22}Ne Grundzustand. (b): Zerfallsschema von ^{68}Ge : Durch EC erfolgt der Übergang zu ^{68}Ga . Von diesem Zustand werden die Positronen durch β^+ -Zerfall zu ^{68}Zn erzeugt.

3.4.2 Positronen in Materie

Beim Eindringen in einen Festkörper „thermalisieren“ die Positronen, das heißt sie werden durch verschiedene Prozesse abgebremst und verlieren den Großteil ihrer kinetischen Energie bis zum thermischen Gleichgewicht. Der Thermalisationsprozess ist temperaturabhängig, erfolgt aber in einem weiten Bereich um Raumtemperatur mit ca. 3 ps sehr schnell [Lee55]. Auf seinem Thermalisationsweg tragen verschiedene Prozesse zum Energieverlust des Positrons bei (siehe Tabelle 3.1). Bis das Positron mit dem Festkörper im thermodynamischen Gleichgewicht ist, legt es ca. 1 – 100 μm zurück. Die Eindringtiefe hängt dabei von der maximalen Energie der Positronen sowie der Dichte des Materials ab [Pus94].

vorherrschender Prozess	Energiebereich
Bremsstrahlung	>1 MeV
inelastische Elektronenstreuung	1 keV - 1 MeV
Plasmonenanregung	1 - 1000 eV
Phononenanregung	<1 eV

Tabelle 3.1: Energieabhängigkeit der verschiedenen Prozesse zur Thermalisation des Positrons [Haa09].

Nach der Thermalisierung diffundiert das Positron ähnlich zu einem Elektron im Elektrogas durch den Festkörper. Aufgrund seiner gegensätzlichen Ladung ist die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Zwischengitter. Diese Diffusionsbewegung lässt sich durch einen 3-dimensionalen „random walk“ beschreiben [Hüb95]. Die mittlere Diffusionslänge L berechnet sich durch [Pus94]:

$$L = \sqrt{6 \cdot D_+ \cdot \tau} \quad (3.25)$$

mit der materialabhängigen Diffusionskonstante D_+ und der Positronenlebensdauer τ . Für Metalle liegt D_+ in der Größenordnung von $10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$, was mittlere Diffusionslängen von bis zu 500 nm zur Folge hat. So ist es einem einzelnen Positron innerhalb seiner Lebensdauer möglich ca. $10^6 - 10^7$ Gitterplätze abzurastern.

Während des Diffusionswegs kann das Positron in Defekten, man spricht auch von Positronenfallen, lokalisiert werden. Aus Sicht der Positronen stellt ein Gitterfehler, wie z.B. eine Leerstelle, eine lokale Verringerung des allgemein abstoßenden Potentials der Atomrümpfe dar. Anhand der Bindungsenergie der Positronen zum Defekt unterscheidet man häufig zwischen tiefen und flachen Positronenfallen. Bei tiefen Fallen, wie Leerstellen in Metallen, liegt diese im Bereich von bis zu einigen eV, also deutlich höher als die thermische Energie des Positrons (ca. 40 meV bei RT) [Pus94]. Als flache Falle bezeichnet man beispielsweise eine Versetzung mit $E_b = 50 - 100$ eV [Sme80]. Abbildung 3.15 veranschaulicht das Bild der Positronenfallen nochmals anhand von Ausscheidungen in einer Festkörpermatrix. Nach seiner Lebensdauer τ annihiliert das Positron, unabhängig von seiner Umgebung im Festkörper, mit einem Elektron unter Ausstrahlung zweier antiparalleler Photonen mit einer Energie von jeweils 511 keV.

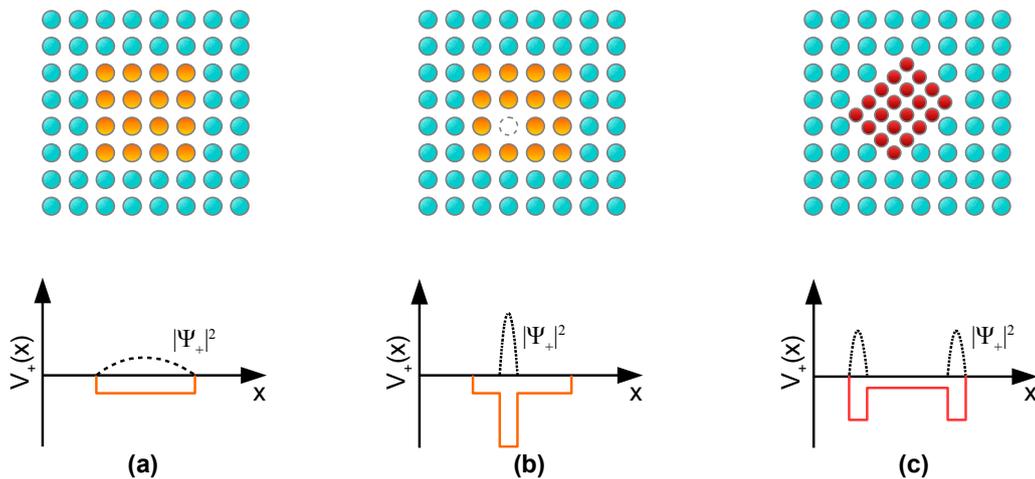


Abbildung 3.15: (a): Eine kohärente Ausscheidung (beispielsweise GP(I)-Zonen in Al-Cu) stellt eine flache Falle dar. (b): Eine Leerstelle in einer solchen Ausscheidung lokalisiert das Positron aufgrund der hohen Bindungsenergie. (c): Ein ähnlicher Typ tiefer Fallen kann auch an Grenzflächen inkohärenter Ausscheidungen (z.B. θ' in Al-Cu) beobachtet werden. Abbildung nach [Kra99]

3.4.3 Lebensdauerspektroskopie

Durch Messung der Positronenlebensdauer (*positron annihilation lifetime spectroscopy, PALS*) können spezifische Aussagen über Art und Beschaffenheit von Defekten in Festkörpern getroffen werden. Die Lebensdauer τ , bzw. Annihilationsrate λ , des Positrons ist dabei abhängig von der Elektronendichte $n_-(\mathbf{r})$ am Annihilationsort und ist definiert durch den Überlapp mit der Positronendichte $n_+(\mathbf{r})$.

$$\lambda = \tau^{-1} = \int n_+(\mathbf{r})n_-(\mathbf{r})\gamma d\mathbf{r} \quad (3.26)$$

Der sogenannte Enhancement-Faktor γ beschreibt die lokale Veränderung der Elektronendichte durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Positron [Pus94].

Je nach Annihilationsort, also z.B. im Zwischengitter (höhere Elektronendichte) oder in einem Defekt (erniedrigte Elektronendichte), zerstrahlt das Positron mit einer entsprechend höheren (niedrigeren) bzw. niedrigeren (höheren) Annihilationsrate (Lebensdauer). Das resultierende Lebensdauerspektrum $L(t)$ enthält alle dieser j verschiedenen Lebensdauerkomponenten τ_i und lässt sich beschreiben als:

$$L(t) = \sum_{i=0}^j \frac{I_i}{\tau_i} e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (3.27)$$

Die Intensität I_i des jeweiligen Defekttyps ist abhängig von Einfangrate η der Positronen und ermöglicht in vielen Fällen eine Bestimmung der Defektkonzentration. Im Experiment muss noch die Auflösungsfunktion des Messaufbaus sowie ein konstanter Untergrund berücksichtigt werden. Die Auflösungsfunktion wird dabei meist durch eine Gaußfunktion angenähert und mit dem Spektrum (Gleichung 3.27) gefaltet. Zur Extraktion der Lebensdauerkomponenten kommen meist Fitroutinen beruhend auf dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus oder der Bayesischen Statistik zum Einsatz. Eine detaillierte Beschreibung der Positronenlebensdauerauswertung findet sich in [Pet19a].

Zur Bestimmung der Defektkonzentrationen kommt das sogenannte Trapping-Modell, welches die gefitteten Parameter mit Ratengleichungen kombiniert, zum Einsatz. Für dessen Gültigkeit müssen einige Modellannahmen herangezogen werden:

- Ausschließlich thermalisierte Positronen werden von Defekten eingefangen
- keine Wechselwirkung der Positronen untereinander
- homogene Defektverteilung

- Positronen können nicht mehr aus Fallen entweichen

Auf die Herleitung der Ratengleichungen wird an dieser Stelle verzichtet und der Leser sei auf [Kra99; Sta99] bzw. den Appendix in [Lot18a] verwiesen.

3.4.4 Experimenteller Aufbau

Zur experimentellen Bestimmung der Positronenlebensdauer misst man die Zeitdifferenz zwischen dem beim β^+ -Zerfall entstehenden Gamma-Quant, also der „Geburt“ des Positrons, und der beiden Annihilationsquanten. Die Detektion der Gamma-Quanten erfolgt durch Szintillatoren. Dabei ist die ^{22}Na -Quelle in einem sogenannten Probe-Quelle-Sandwich zwischen zwei identischen Probenstücken angeordnet, so dass möglichst alle erzeugten Positronen das Probenmaterial erreichen und dort annihilieren können. Trifft das Annihilations-Quant auf den Szintillator, wird dort ein Lichtblitz erzeugt. Die Anzahl der emittierten Photonen ist dabei proportional zur deponierten Energie im Szintillatorkristall. Das Szintillatorlicht wird anschließend mit einem Photomultiplier verstärkt und in eine elektrische Spannung umgewandelt. Um zwischen Start- und Stoppsignal zu unterscheiden erfolgt eine Energieselektierung der Pulse. Dafür nimmt man ein sogenanntes Impulshöhenspektrum auf. Zu sehen sind die Compton-Kanten des Start- (1,28 MeV) und Stop-Gammas (511 keV). Durch Einstellung von Fenstern kann so zwischen Start- und Stoppsignal unterschieden werden (siehe Abbildung 3.16).

Zur Ermittlung eines Timing-Signals eines Pulses wird klassischerweise das Constant-Fraction-Prinzip genutzt, um ein konsistentes Timing für alle Pulse zu erhalten. Durch die konstanten Anstiegszeiten der Szintillatortpulse ist es so möglich bei ähnlichen Signalformen einen von der Amplitude unabhängigen Auslösezeitpunkt zu generieren. Analog wird dies mit einem Constant-Fraction Discriminator (CFD) realisiert. Der CFD wandelt das Eingangssignal in ein bipolares Signal um, dessen Nulldurchgang den Auslösezeitpunkt bestimmt. Zur Erzeugung dieses bipolaren Signals wird der Eingangspuls über einen Spannungsteiler in zwei Pulse geteilt. Mit dem Spannungsteiler kann dabei das Verhältnis der beiden Pulshöhen eingestellt werden (*CFD-Level*, meist ca. 25%). Im nächsten Schritt erfährt einer der beiden Pulse eine konstante Verzögerung und der andere wird invertiert. Anschließend können beide Signale addiert werden, um den bipolaren Puls zu generieren [Mun83].

Die eigentliche Zeitbestimmung erfolgte im analogen Setup durch einen Time-to-Amplitude Converter (TAC), in dem zeitabhängige Spannungspulse erzeugt werden, die darauf in einen Vielkanal-Analysator (MCA) einsortiert werden können, um so das eigentliche Lebensdauer-spektrum zu erhalten. In Abbildung 3.17 ist ein schematischer Aufbau eines analogen Setups dargestellt.

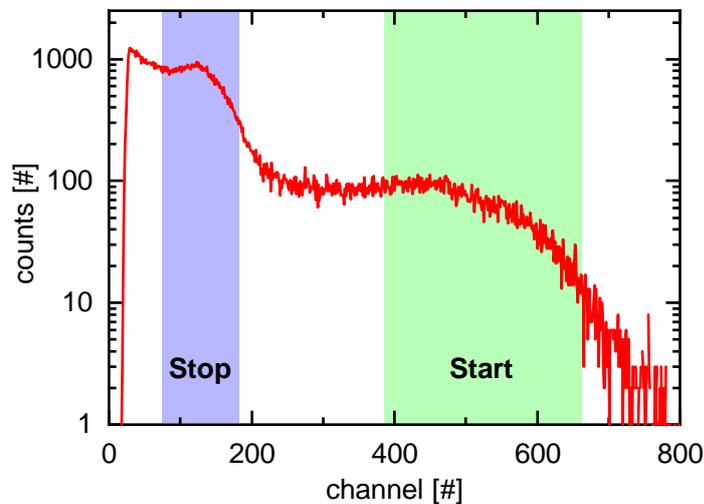


Abbildung 3.16: Impulshöhenspektrum einer Lebensdauerapparatur mit ^{22}Na -Quelle und Plastikszintillator. Aufgetragen sind die Anzahl der Annihilationsergebnisse pro Kanal. Die Kanalnummer skaliert dabei mit der gemessenen Pulshöhe am Photomultiplier. Durch die Dominanz der Compton-Streuung im Szintillator sind statt der Photopeaks die Compton-Kanten der 1,28 MeV und 511 keV Gamma-Quanten zu sehen. Die Unterscheidung zwischen Start- und Stoppsignal erfolgt durch Setzen von zwei Energie-Fenstern (grün, blau).

Heutzutage nutzt man jedoch meist digitale oder semi-digitale Aufbauten. Über einen Digitizer-Chip können eingehende Pulse direkt digitalisiert werden und sowohl Energiediskriminierung als auch das Timing softwareseitig verarbeitet werden. Für eine detaillierte Darstellung eines solchen Aufbaus sei der Leser auf [Pet19a] verwiesen.

3.5 Probenpräparation und Wärmebehandlung

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss von sehr geringen Konzentrationen (~ 100 ppm) einiger ausgewählter Elemente auf das Ausscheidungsverhalten von Al-Cu basierten Legierungssystemen zu untersuchen. Um mögliche Einflüsse von Verunreinigungen in den Proben zu vermeiden, werden ausschließlich hochreine Laborlegierungen verwendet. Deren Zusammensetzungen der Hauptlegierungselemente sind jedoch nahe an die von technisch relevanten Legierungssystemen angelehnt, so dass eine Vergleichbarkeit gewährleistet ist.

Die Herstellung der Legierungen erfolgte durch den Projektpartner Fraunhofer IFAM in Dresden. Als Basis der Proben dient Aluminium der Reinheit 5N5. Die Reinheit der Hauptlegierungs-

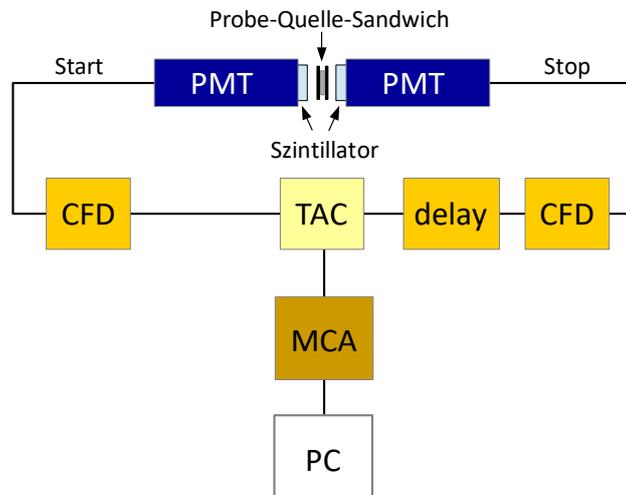


Abbildung 3.17: Klassischer Aufbau einer analogen PALS-Apparatur. Das Setup besteht aus zwei kollinearen Photomultipliern zur Detektion der Pulse. Die Timings des Start- und Stoppsignals werden mit 2 CFDs bestimmt. Die Zeitabstände der beiden Pulse werden im TAC in ein Spannungssignal umgewandelt und in die Kanäle des MCAs einsortiert. Zum Auslesen des MCAs wird ein PC verwendet.

sowie Spurenelemente beträgt 4N. Die einzelnen Elemente wurden entsprechend der gewünschten Legierungszusammensetzung eingewogen und in einem Aluminiumoxidtiegel bei 800 °C unter Argonatmosphäre erschmolzen. Als Gussformen dienten ausgebohrte Kupferblöcke, um Probenstangen mit einer Länge von 10 cm und einem Durchmesser von ca. 11 mm herzustellen. Um Verunreinigungen aus dem Gußprozess zu vermeiden, wurde 1 mm der Probenoberfläche mit einer Drehmaschine entfernt und Proben anschließend mit Ethanol gereinigt.

Zur gleichmäßigen Verteilung der Legierungselemente wurden die Proben einer Homogenisierungsglühung bei 530 °C für 4 h unterzogen. Als Apparatur diente ein 2-Zonen-Ofen vom *Typ F* der Firma GERO mit einem Quarzglasrohr, welcher unter Argonatmosphäre betrieben wird (siehe Abbildung 3.18). Das PID-Regelsystem wurde entsprechend kalibriert, um signifikante Überschwinger bei der Aufheizrampe zu vermeiden sowie eine um $\pm 2^\circ\text{C}$ stabile Solltemperatur zu gewährleisten. Zudem wurde die Diskrepanz zwischen Soll-Temperatur und tatsächlichem Temperaturprofil in der Quarzglasröhre mit einem Thermoelement überprüft.

Nach der Homogenisierung wurden die Proben für die entsprechenden Charakterisierungsmethoden präpariert (siehe Kapitel 3.1.1, 3.2.2, 3.3.2). Zum Zurechtschneiden und zur Oberflächenbehandlung der Proben standen eine wassergekühlte SiC-Säge Minitom sowie eine Tellerschleifmaschine *Knuth-Rotor-3* der Firma Struers zur Verfügung.



Abbildung 3.18: GERO Zwei-Zonen mit Quarzglasrohr. Um Temperaturverluste in der Ofenmitte zu vermeiden wurden die beiden Ofenteile mit Drahseilen verspannt.

Die Lösungsglühung zur Erzeugung des übersättigten Mischkristalls erfolgte nach der mechanischen Präparation der Proben im 2-Zonen-Ofen für 1 h, ebenfalls unter Argonatmosphäre. Die Glühtemperaturen für die binären Al-X-Legierungen wurden auf die Löslichkeiten der Legierungselemente angepasst und sind an den entsprechenden Stellen in Kapitel 4.2 aufgeführt. Für die ternären bzw. quarternären Legierungssysteme betrug die Lösungsglühtemperatur, falls nicht explizit erwähnt, 520 °C. Anschließend wurden die Legierungen binnen wenigen Sekunden in Eiswasser abschreckt. Die abgeschreckten Proben wurden daraufhin innerhalb von maximal 2 min vermessen (z.B. im DSC), deren Zustand in einem Gefrierschrank bei –80 °C stabilisiert [Røy06] oder zur weiteren Wärmebehandlung bei Raumtemperatur bzw. erhöhter Temperatur in einem Trockenschrank *Serie FD* der Firma Binder ausgelagert. Eine Übersicht aller Proben der verschiedenen Legierungssysteme ist in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Legierungssystem	Zusammensetzung	Kürzel
binäre Al-X-Legierungen		
Al-In	Al-0,005 at.% In	Al50In
	Al-0,025 at.% In	Al250In
Al-Sn	Al-0,005 at.% Sn	Al50Sn
	Al-0,025 at.% Sn	Al250Sn
Al-Sb	Al-0,025 at.% Sb	Al250Sb
Al-Pb	Al-0,025 at.% Pb	Al250Pb
Al-Bi	Al-0,025 at.% Bi	Al250Bi
Al-Cu-X-Legierungen		
Al-Cu	Al-1,7 at.% Cu	AlCu
Al-Cu-In	Al-1,7 at.% Cu-0,01 at.% In	AlCuIn
Al-Cu-Sn	Al-1,7 at.% Cu-0,01 at.% Sn	AlCuSn
Al-Cu-Sb	Al-1,7 at.% Cu-0,01 at.% Sb	AlCuSb
Al-Cu-Pb	Al-1,7 at.% Cu -0,01 at.% Pb	AlCuPb
Al-Cu-Mg-X-Legierungen		
Al-Cu-Mg	Al-1,7 at.% Cu-1,3 at.% Mg	AlCuMg
Al-Cu-Mg-In	Al-1,7 at.% Cu-1,3 at.% Mg-0,01 at.% In	AlCuMgIn
Al-Cu-Mg-Sn	Al-1,7 at.% Cu-1,3 at.% Mg-0,01 at.% Sn	AlCuMgSn

Tabelle 3.2: Übersicht aller in dieser Arbeit untersuchten Legierungen mit ihrer nominalen Zusammensetzung in Atomprozent.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Beiträge der Projektpartner

Die hier vorgestellten Ergebnisse entstanden im Rahmen eines gemeinsamen DFG-Forschungsprojekts der Universität Würzburg, der technischen Universität Dresden sowie der Universität Halle-Wittenberg. Der Fokus in Würzburg, und damit auch dieser Arbeit, lag auf der Charakterisierung der Ausscheidungen und Ausscheidungssequenz mithilfe dynamischer und spektroskopischer Methoden, respektive DSC, (in-situ)-SAXS und (in-situ)-XAFS. Die SAXS- und XAFS-Messungen wurden im Rahmen von fünf unabhängigen Strahlzeiten an den Synchrotroneinrichtungen BESSY II in Berlin (1x SAXS, 1x XAFS), DESY in Hamburg (1x XAFS) und ESRF in Grenoble (1x SAXS, 1x XAFS) durchgeführt. Die Interpretation und Diskussion der experimentellen Ergebnisse erfolgte in enger Zusammenarbeit aller Projektpartner mit dem Ziel ein kongruentes und umfassendes Bild der komplexen Thematik zu generieren. Deshalb werden im Folgenden auch einige Ergebnisse der beiden Projektpartner gezeigt und diskutiert. Dabei handelt es sich um Elektronenmikroskopieaufnahmen aus Dresden, welche dem Leser einen visuellen Eindruck der Mikrostruktur vermitteln sollen. Positronenlebensdauer- und Dopplerspektroskopiemessungen aus Halle dienen – mit ihrer Defektempfindlichkeit – unterstützend in der Interpretation der interaktiven Prozesse zwischen Spurenelementen, Ausscheidungen und Leerstellen. Auf die Zugehörigkeit der Daten ist in den jeweiligen Abbildungsunterschriften nochmals ausdrücklich hingewiesen.

4.2 Binäre Al-X-Legierungen

4.2.1 Mikrostruktur und Löslichkeit

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss von Spurenelementen auf die Ausscheidungsbildung in Al-Cu basierten Legierungssystemen zu untersuchen. Dabei spielt die Interaktion der Spurenelemente mit Leerstellen sowie gelösten Legierungsatomen eine zentrale Rolle. Um mit diesen wechselwirken zu können, müssen die Begleitelemente selbst gelöst in der Matrix vorliegen.

Es ist bekannt, dass die untersuchten Elemente teils sehr geringe maximale Löslichkeiten in Aluminium vorweisen. Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht der maximalen Löslichkeiten (d. h. bei der eutektischen Temperatur) aus der Literatur. Für einige Elemente (Sb, Pb, Bi) kann nur eine obere Grenze der Löslichkeit abgeschätzt werden.

Legierungsatom	Löslichkeit in wt. %	Löslichkeit in at. %
Cu	5,65	2,48
Cd	0,38	0,091 [McA82]
In	0,19	0,045 [Mur83]
Sn	0,11	0,026 [McA83]
Sb	$\leq 0,09$	$\leq 0,020$ [McA84c]
Pb	$\leq 0,19$	$\leq 0,026$ [McA84b]
Bi	$\leq 0,23$	$\leq 0,030$ [McA84a]

Tabelle 4.1: Maximale Löslichkeiten der verschiedenen Spurenelemente. Die existierende Literatur für Al-Sb, Al-Pb und Al-Bi erlaubt nur eine Abschätzung der oberen Löslichkeitsgrenze [Vil04].

Für eine experimentelle Validierung der vollständigen Lösung der Legierungsatome wurde eine Kombination aus Transmissions- (TEM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowie DSC herangezogen. Abbildung 4.1 zeigt die DSC-Thermogramme der binären Al250X-Legierungen abgeschreckt von 520 °C zu Eiswasser. Wie zu erwarten, zeigen die DSC-Kurven keine nennenswerten exo- oder endothermen Peaks, welche auf die Bildung oder Auflösung intermetallischer Phasen hinweisen. Allerdings zeigen alle Legierungen einen kleinen, jedoch scharfen, endothermen Peak bei der exakten Schmelztemperatur des jeweils zulegierten Elements. Für Sb ist der Peak aufgrund der hohen Schmelztemperatur (630,6 °C) außerhalb des Messbereichs. Das Auftreten der Schmelzreaktionen lässt einen ungelösten Anteil der 250 ppm Legierungsatome vermuten. Der ungelöste Anteil aus dem Schmelz- und Gießprozess bleibt dabei als geschmolzene Tröpfchen, fortan Primärausscheidungen genannt, in der Matrix zurück. Eine REM-Aufnahme dieser Primärausscheidungen für Al250Bi ist in Abbildung 4.2 (a) dargestellt. Die Ausscheidungen konnten mittels EDX den jeweiligen Elementen zugeordnet werden (siehe Abbildung 4.2 (b)).

Um die Löslichkeitsgrenzen der Spurenelemente zu analysieren, wurden sowohl geringere Konzentrationen (50 ppm In und Sn) sowie erhöhte Lösungsglühtemperaturen untersucht. Zum besseren Verständnis ist in Abbildung 4.3 ein berechnetes Phasendiagramm des Legierungssystems Al-In gezeigt. Aus dem Phasendiagramm wird deutlich, dass entweder durch Erhöhen der Glüh Temperatur oder durch Absenken der In-Konzentration eine vollständige Lösung der Indiumatome möglich sein sollte. Dies wurde sowohl für In als auch für Sn als Spurenelement durchgeführt. Abbildung 4.4 (a) zeigt die DSC-Kurven für Al250In und Al250Sn

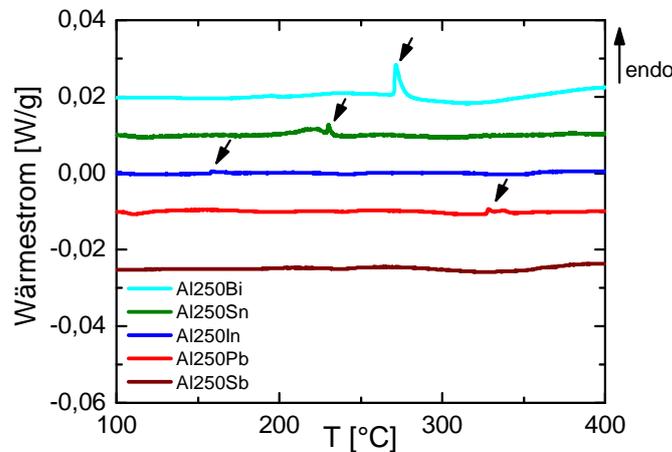


Abbildung 4.1: DSC-Thermogramme (Heizrate 20 K/min) für binäre Al250X-Legierungen (Bi, Sn, In, Pb, Sb). Die Proben wurden von 520 °C zu Eiswasser abgeschreckt. Die Pfeile markieren die Schmelzpeaks des jeweiligen Spurenelements. Für Sb liegt der Schmelzpunkt außerhalb des Messbereichs [Lot18a].

abgeschreckt von 620 °C. Der fehlende Schmelzpeak ist ein Anzeichen für die vollständige Lösung der 250 ppm Legierungsatome, wie auch im Phasendiagramm vorhergesagt [Mur83; McA83]. Erniedrigt man die Konzentration der Spurenelemente auf 50 ppm bei einer Lösungsglüh­temperatur von 520 °C, beobachtet man ebenfalls keinen Schmelzpeak in der DSC-Kurve (siehe Abbildung 4.4 (b)). Dies passt gut zum Phasendiagramm (siehe Abbildung 4.3), jedoch ist anzumerken, dass man sich mit einer Spurenelementkonzentration von 50 ppm an der Grenze der experimentellen Auflösung des DSC befindet.

Durch Erhöhen der Lösungsglüh­temperatur bzw. Absenken der Spurenelementkonzentration konnten auch keine Primärausscheidungen im μm -Bereich in der Mikrostruktur vorgefunden werden. Eine weitere Auslagerung der Legierungen bei 150 °C für 1 h führte jedoch zu kleinen Ausscheidungen der Spurenelementatome im nm-Bereich, wie in Abbildung 4.5 (a), (b) zu erkennen. Eine Auswertung der Partikelgröße für Al250Sn führt zu einem mittleren Ausscheidungs­durchmesser von 15,5 nm bei einem mittleren Abstand der Ausscheidungen von 122 nm. Die Sn-Ausscheidungen konnten als β -Sn identifiziert werden und liegen inkohärent in der Matrix [Rin95; Bou06].

Auffällig ist, dass Indium in deutlich kleineren Partikeln ausscheidet als Sn (siehe Abbildung 4.5 (b)). Jedoch konnten auch die nur ca. 5 nm großen Teilchen durch mikro-EDX als Indiumaus­scheidungen identifiziert werden (siehe Abbildung 4.6). Im hochauflösenden TEM (HRTEM) in Abbildung 4.7 (a) ist erkennbar, dass die Partikel vollkohärent in die Al-Matrix eingebettet

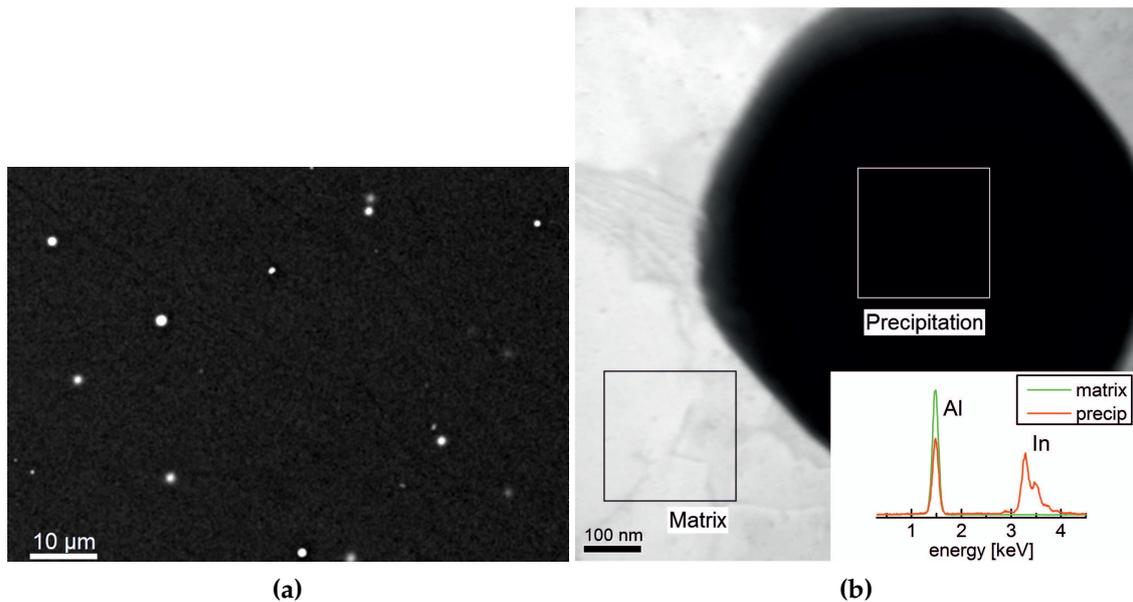


Abbildung 4.2: (a): REM-Bild der Mikrostruktur der Al250Bi-Legierung. Die Probe wurde von 520 °C abgeschreckt und nach wenigen Minuten an Raumtemperatur vermessen. Die hellen Punkte stellen Bi-Primärausscheidungen mit einer Größe von 0,5 μm bis 2 μm dar. (b): Vergrößerte TEM-Aufnahme einer In-Primärausscheidung in Al250In. Das Inset zeigt das EDX-Spektrum von Ausscheidung und Matrix. Abbildung adaptiert von [Lot18a]. Aufnahmen: U. Mühle (Projektpartner TU Dresden) (persönliche Kommunikation, 28. Februar, 2018).

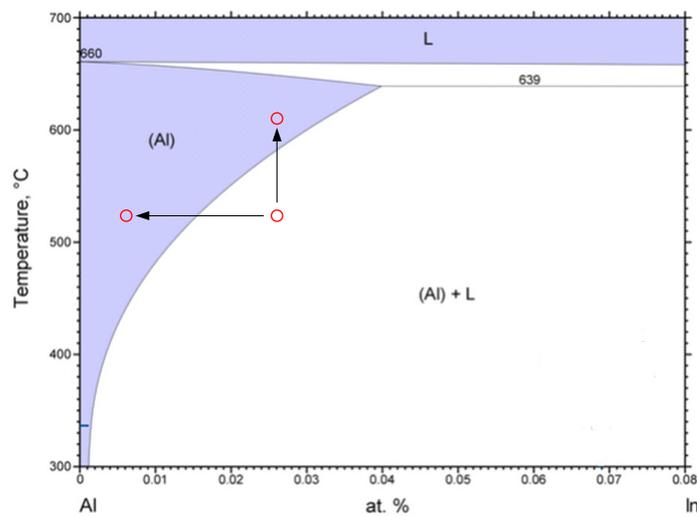


Abbildung 4.3: Phasendiagramm von Al-In. Bei den ursprünglichen Bedingungen (250 ppm In, 520 °C Abschrecktemperatur) konnten Primärausscheidungen in der Matrix gefunden werden, da man sich außerhalb des Löslichkeitsbereichs befindet. Die weiteren Experimente, angedeutet durch die Pfeile, sollten nun die vollständige Lösung des legierten In gewährleisten [Vil12].

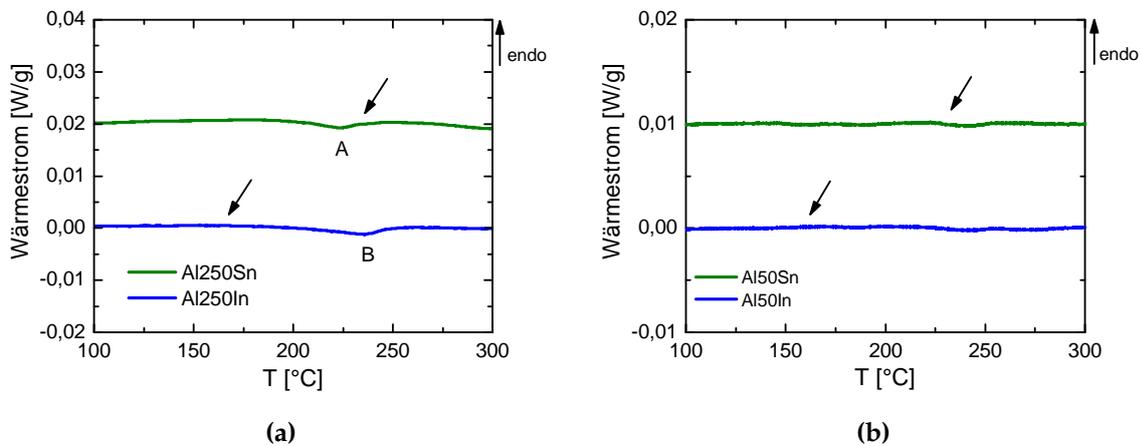


Abbildung 4.4: (a): DSC-Kurve für Al250In und Al250Sn abgeschreckt von 620 °C. Die Pfeile markieren die Position der nun fehlenden Schmelzpeaks, was ein Indiz für die vollständige Lösung der In/Sn-Atome ist. A und B kennzeichnen eine exotherme Reaktion, welche möglicherweise der Bildung von nanoskopischen In/Sn-Ausscheidungen zugeordnet werden kann. (b): DSC-Kurve für Al50In und Al50Sn abgeschreckt von 520 °C. Ähnlich wie in (a) treten auch hier keine Schmelzreaktionen auf, was für vollständig gelöstes In/Sn spricht [Lot18a]. Die Heizrate betrug jeweils 20 K/min)

sind, was mit deutlichen Gitterverzerrungen einhergeht. Bei den etwas größeren inkohärenten β -Sn Ausscheidungen in Al250Sn konnte sogar eine Behinderung der Versetzungsbewegung beobachtet werden (siehe Abbildung 4.7 (b)).

Während für In und Sn die maximalen Löslichkeiten anhand der Experimente zwischen 250 ppm und 50 ppm, bei einer Lösungsglüh-temperatur von 520 °C, abgeschätzt werden konnten, zeigen Sb, Pb und Bi keine eindeutigen Ergebnisse. Sowohl bei der Variation der Spurenelementkonzentration (bis hinunter zu 50 ppm) als auch der Glüh-temperaturen (420 °C-620 °C) zeigen die Proben weiterhin Primärausscheidungen im REM bzw. TEM und auch in den DSC-Kurven findet man die Schmelzpeaks der ungelösten Anteile. Somit ist zwar nicht auszuschließen, dass ein geringer Teil an Sb, Pb oder Bi in Lösung geht, jedoch muss dieser deutlich unter 50 ppm liegen. Konzentrationen dieser Größenordnung sind aber mit herkömmlichen mikroskopischen oder kalorimetrischen Methoden nicht mehr oder nur noch sehr schwer aufzulösen.

4.2.2 Interaktion der Spurenelemente mit eingeschreckten Leerstellen

Die ersten Untersuchungen von zusätzlichen Legierungselementen mit geringer Konzentration aus der fünften Hauptgruppe des Periodensystems (In, Sn, Cd) gehen in die 50er Jahre

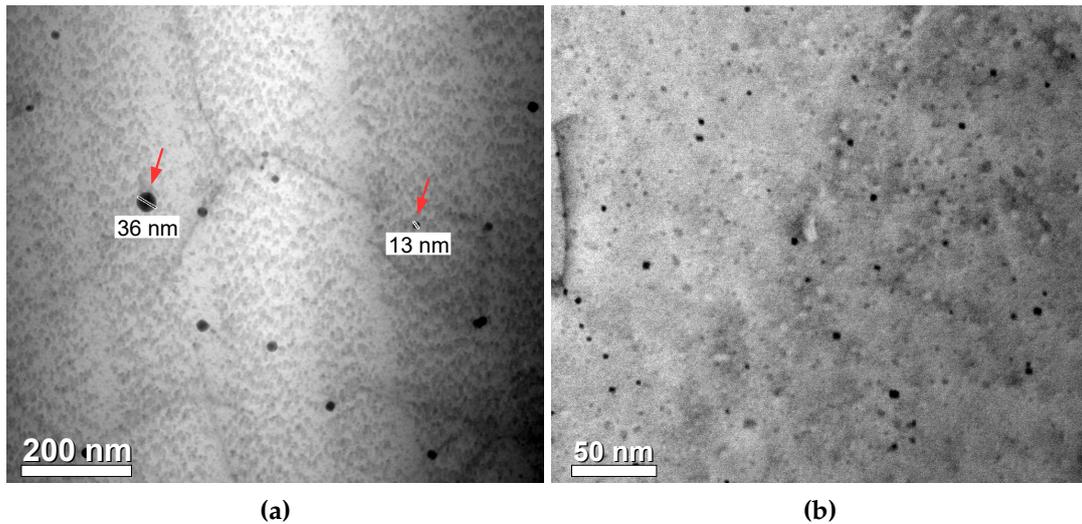


Abbildung 4.5: (a): TEM-Aufnahme einer Al₂₅₀Sn-Probe ausgelagert für 1 h bei 150 °C. Durch die Alterung formen sich sphärische β -Sn Ausscheidungen im nm-Bereich (siehe Pfeile). (b): STEM-Hellfeld-Mikrograph der Al₂₅₀In-Legierung 1 h bei 150 °C gealtert. Es zeigen sich ebenfalls sphärische In-Ausscheidungen, jedoch mit deutlich kleinerem Durchmesser als in Al₂₅₀Sn (2-5 nm). Abbildung adaptiert von [Lot18a]. Aufnahmen: U. Mühle (Projektpartner TU Dresden) (persönliche Kommunikation, 28. Februar, 2018).

zurück [Sul49; Pol52; Pol54; Sil55]. Dabei wurde im Legierungssystem Al-Cu eine erhöhte Festigkeit der Legierung nach Warmauslagerung festgestellt. Zudem konnte man beobachten, dass die natürliche Alterung bei Raumtemperatur im Beisein dieser Elemente unterdrückt wird. Es ist allgemein akzeptiert, dass eingeschreckte thermische Leerstellen für den Transport der Legierungsatome bei Raumtemperatur- oder Warmauslagerung verantwortlich sind. Zudem weisen Elemente wie In, Sn, Cd, Pb, Sb oder Bi hohe Bindungsenergien zu Leerstellen in Aluminium auf. Dies ist vor allem aus ab-initio Berechnungen bekannt (siehe Tabelle 4.2) [Wol07]. Experimentell ist es äußerst schwer, Interaktionen mit Leerstellen direkt nachzuweisen. Die Positronen-Annihilations-Spektroskopie stellt hier prinzipiell die einzige Methode mit direkter Sensitivität auf Kristalldefekte in Metallen, respektive Leerstellen, dar. Neben der im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Publikation [Lot18a], existiert nur eine weitere experimentelle Publikation, welche sich mit der Interaktion von Spurenelementen und eingeschreckten Leerstellen befasst [Hut09]. Jedoch wurden in dieser Publikation Proben geringerer Reinheit verwendet, weshalb der Einfluss von Verunreinigungen auf die Messergebnisse nicht ausgeschlossen werden kann.

Zur Untersuchung der Wechselwirkung der verschiedenen Legierungselemente mit den eingeschreckten Leerstellen, wurden die Proben einem bestimmten Temperaturprogramm unterzogen (man spricht auch oft von Ausheilkurven) und währenddessen die Positronenle-

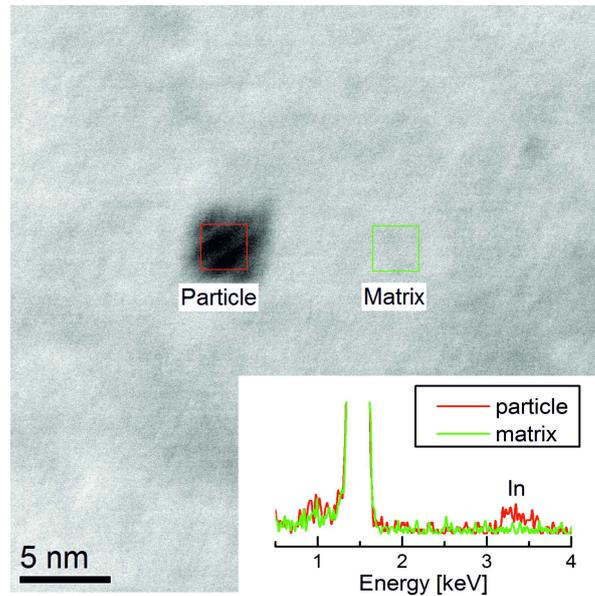


Abbildung 4.6: HR-TEM Aufnahme einer Ausscheidung in Al₂₅₀In. Das EDX-Spektrum der Ausscheidung zeigt ein klares In-Signal. Abbildung adaptiert von [Lot18a]. Aufnahmen: U. Mühle (Projektpartner TU Dresden) (persönliche Kommunikation, 28. Februar, 2018).

bensdauer gemessen. Dabei wurden die Proben direkt nach dem Abschrecken isochron für 30 min in Schritten von 10 K bis zu einer Temperatur von 327 °C ausgeheilt. Zur Messung der Positronenlebensdauer wurden die Proben nach jedem Temperaturschritt auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Messung erfolgte mit einer digitalen PALS-Anlage mit einer Zeitauflösung von 170 ps (FWHM) und einer 25 μ Ci ²²Na-Quelle [Hau17]. Die Spektren wurden einer Quell- sowie Untergrundkorrektur unterzogen und mit einem nicht-linearen least-square-Fit in ein bzw. zwei Lebensdauerkomponenten zerlegt. Für Aluminium gelten zwei wichtige Kenngrößen zur Interpretation der Lebensdauerdaten. Zum einen die Bulklebensdauer von Aluminium

Legierungsatom	Leerstellenbindungsenergie [eV]
Cu	0,02
Cd	0,14
In	0,20
Sn	0,25
Sb	0,30
Pb	0,41
Bi	0,44

Tabelle 4.2: Berechnete Werte für die Leerstellenbindungsenergien der Spurenelemente nach Wolverton mit dem ab-initio code VASP [Wol07].

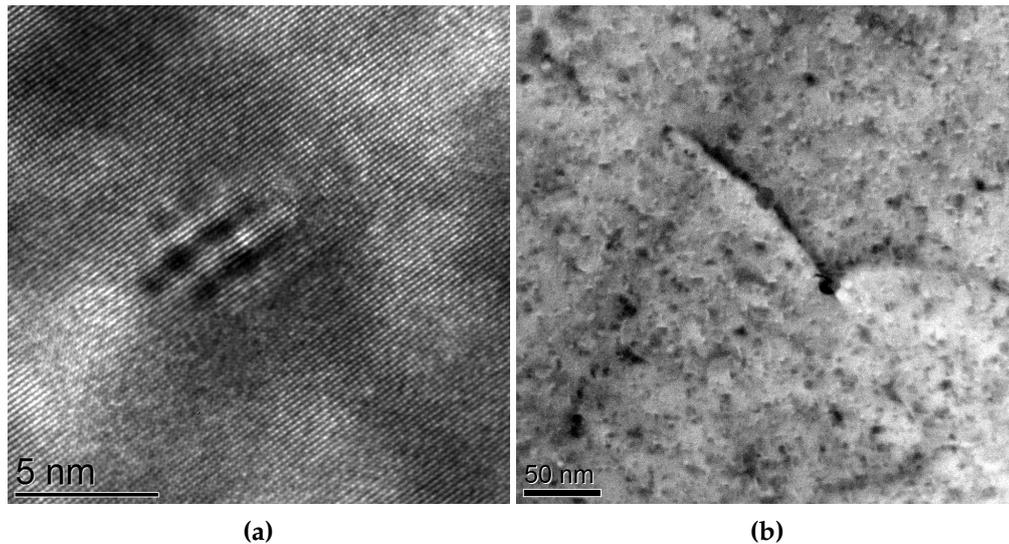


Abbildung 4.7: (a): HRTEM-Aufnahme einer In-Ausscheidung. Durch die Gitterverzerrung, welche die kohärente Ausscheidung mit sich bringt, kommt es zu einem sogenannten Moiré-Kontrast in der Aufnahme. (b): Sn-Ausscheidungen fungieren als Hindernis für eine Versetzung. Abbildung adaptiert von [Lot18a]. Aufnahmen: U. Mühle (Projektpartner TU Dresden) (persönliche Kommunikation, 28. Februar, 2018).

$\tau_b \approx 158$ ps [Sta96; Sta00], zum anderen die Positronenlebensdauer in einer Einzelleerstelle in der Al-Matrix $\tau_{1V} \approx 240$ ps [Dup98; Flu78]. Die Nachweiskonzentration für Leerstellen C_{1V} in Aluminium lässt sich nach [Sta99] aus dem Trapping-Modell (siehe auch Kapitel 3.4.3) berechnen:

$$0,05 \leq I_{1V} \leq 0,95 \quad (4.1)$$

$$2,3 \times 10^{-7} \leq C_{1V} \leq 8,2 \times 10^{-5} \quad (4.2)$$

I_{1V} gibt dabei die „Intensität“ des Defekts nach dem Trapping-Modell an. An dieser Stelle ist anzumerken, dass in der Literatur oft der Parameter I als Anteil der eingefangenen Positronen angegeben wird. Der tatsächliche Anteil η ist jedoch noch abhängig von der Positronenlebensdauer des Defektes sowie der Lebensdauer des Bulkmaterials (siehe Kapitel 3.4.3). Anhand Gleichung 4.2 erkennt man die hohe Sensitivität der Messmethode in Aluminium. Theoretisch können Leerstellenkonzentrationen bis in den ppb-Bereich detektiert werden.

In Abbildung 4.8 sind die mittleren Positronenlebensdauern der Al250X-Legierungen (Sb, Bi, Pb, Cu) in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. All diese Elemente haben nach Wolverson

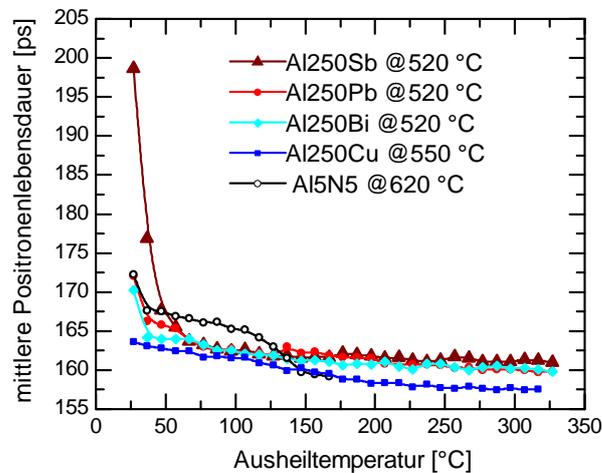


Abbildung 4.8: Mittlere Positronenlebensdauern der Al250X-Legierungen (Sb, Bi, Pb, Cu) abgeschreckt von 520 °C bzw. 550 °C im Vergleich mit Reinstaluminium. Alle Proben zeigen ähnliche Ergebnisse. Lediglich bei Al250Sb erkennt man Unterschiede im niedrigen Temperaturbereich. Abbildung adaptiert von [Lot18a]. Messdaten: M. Elsayed (Projektpartner Universität Halle) (persönliche Kommunikation, 28. Februar, 2018).

[Wol07] entweder deutlich geringere (Cu) oder deutlich höhere Leerstellenbindungsenergien als die drei herausragenden Elemente (Cd, In, Sn). Die Al5N5-Probe zeigt im abgeschreckten Zustand (erster Messpunkt bei 25 °C) eine, mit ca. 170 ps, nur leicht über dem Bulkwert (158 ps) liegende Lebensdauer. Dies deutet eine nur relativ geringe Zahl an leerstellenartigen Defekten an, welche den Abschreckprozess überlebt haben. Erniedrigt man die Abschrecktemperatur von 620 °C auf 420 °C (hier nicht gezeigt), sinkt die mittlere Lebensdauer noch weiter in Richtung Bulkwert, was diese Aussage zudem bekräftigt.

Betrachtet man die Ergebnisse in Abbildung 4.8, stellt man eine deutliche Ähnlichkeit der Kurven fest. Lediglich die Al250Sb-Legierung zeigt eine erhöhte mittlere Positronenlebensdauer im niedrigen Temperatursegment, was ein Indiz für eine erhöhte Leerstellenkonzentration ist und damit auf eine Interaktion von Sb-Atomen mit diesen hinweist. Für alle anderen Elemente bleibt diese Interaktion aus. Verglichen mit den, in Tabelle 4.2 aufgeführten, berechneten Bindungsenergien ist dieses Ergebnis besonders interessant, da man eine starke Bindung der Spurenelemente an die Leerstellen erwarten würde. Hier spielt die extrem geringe Löslichkeit von Pb und Bi eine Rolle, so dass eine nicht ausreichende Anzahl an gelösten Atomen in der Matrix vorliegt, um eine Leerstellenkonzentration oberhalb der Empfindlichkeitsschwelle der Positronen zu binden (siehe Gleichung 4.2).

Deutlich anders sehen die Ergebnisse für die mit In und Sn legierten Proben aus. Abbildung

4.9 zeigt die Zerlegung der PALS-Spektren in zwei Lebensdauerkomponenten für Al250In und Al250Sn. Beobachtet man zunächst die mittlere Lebensdauer τ_{av} , fallen im unteren Temperaturbereich deutlich höhere Werte als für beispielsweise Al250Sb ins Auge. Dies lässt auf eine signifikant erhöhte Konzentration eingeschreckter Leerstellen schließen. Im Bereich von ca. 50 °C bis 100 °C erkennt man einen ersten Abfall von τ_{av} von ca. 240 ps auf 220 ps für Al250Sn und von 220 ps auf 210 ps für Al250In, während I_2 konstant bleibt (der Anteil der eingefangenen Positronen beträgt in diesem Bereich $\eta_2 \approx 66 - 68\%$ für Al250Sn und $\eta_2 \approx 57 - 65\%$ für Al250In). Ab einer Temperatur von 150 °C kommt es zum weiteren Abfall der mittlerer Lebensdauer, welche sich schließlich dem Aluminium-Bulkwert von 158 ps annähert. Der gleiche Verlauf ist auch für I_2 zu beobachten. Das bedeutet, die Leerstellenkonzentration fällt langsam in Richtung des Detektionslimits ab (siehe Gleichung 4.2). Bemerkenswert ist der leicht verzögerte Abfall von τ_{av} und I_2 in Al250In im Vergleich zu Al250Sn. In Tabelle 4.3 sind die nach dem Trapping-Modell berechneten Leerstellenkonzentrationen für die verschiedenen Temperaturschritte in Al250In und Al250Sn angegeben. Aufgrund der TEM- und DSC-Experimente kann man zumindest am Anfang der Ausheilkurve davon ausgehen, dass ein Großteil der 250 ppm (entspricht einer Konzentration von $2,5 \times 10^{-4}$) In- bzw. Sn-Atome gelöst in der Al-Matrix vorliegen. Die Leerstellenkonzentrationen liegen ca. eine Größenordnung darunter, das heißt auf etwa zehn Spurenelementatome käme eine gebundene Leerstelle. Beim Lösungsglühen, also bei Temperaturen knapp unter dem Schmelzpunkt von Al, geht man von Leerstellenkonzentrationen in der Größenordnung 10^{-4} aus (siehe beispielsweise [Khe02]). Ein Teil dieser hochmobilen thermischen Leerstellen geht schon während des Abschreckvorgangs verloren. Danach müssen die Leerstellen auf ihrem Diffusionsweg auf ein bindendes Spurenelementatom treffen, bevor sie eine Senke (z. B. Versetzung, Korngrenze) erreichen. Die Wahrscheinlichkeit hängt natürlich von der Menge und Verteilung der gelösten Atome ab.

Betrachtet man die defektspezifische Lebensdauerkomponente τ_2 direkt nach dem Abschrecken der Proben, so liegen die Messdaten über dem erwarteten Wert von $\tau_2 = 240$ ps für einzelne Leerstellen im Aluminiumgitter. Es ist anzumerken, dass τ_2 invers proportional zur Elektronendichte des Gitterdefekts ist. Ein Wert von $\tau_2 = 262$ ps, wie für Al250Sn, lässt also auf eine geringere Elektronendichte als eine Einzelleerstelle schließen. Intuitiv zu erwarten wären Spurenelement-Leerstellen-Paare, aufgrund der hohen Bindungsenergie der ausgewählten Elemente. Jedoch sind Atome wie Sn oder In deutlich größer als Al. Typischerweise relaxieren größere Atome in den freien Gitterplatz hinein, was zu einer erhöhten Elektronendichte und damit zu $\tau_2 < 240$ ps führen würde. Ein ähnlicher Effekt konnte auch für Te-dotiertes GaAs gezeigt werden [Geb99]. Eine mögliche Interpretation wäre die Bildung eines Spurenelement-Leerstellen-Komplexes, sprich eine Verbindung aus einem Spurenelementatom und zwei oder mehr Leerstellen. Dies könnte zu $\tau_2 = 262$ ps bzw. $\tau_2 = 250$ ps für Al250Sn und Al250In

Legierungsatom	Temperatur [°C]	Leerstellenkonzentration
Sn	37	$2,30 \times 10^{-5}$
Sn	57	$2,42 \times 10^{-5}$
Sn	107	$2,18 \times 10^{-5}$
Sn	157	$7,19 \times 10^{-6}$
Sn	207	$1,78 \times 10^{-6}$
In	37	$3,80 \times 10^{-5}$
In	57	$3,96 \times 10^{-5}$
In	107	$3,30 \times 10^{-5}$
In	157	$1,40 \times 10^{-5}$
In	207	$1,56 \times 10^{-5}$

Tabelle 4.3: Leerstellenkonzentration in Abhängigkeit der Ausheiltemperatur. Die Konzentrationen wurden nach dem Trapping-Modell berechnet. Es wurde ein Trapping-Koeffizient $\mu_{1V} = 5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ nach [Hal74; Flu78] angenommen.

führen. Der Abfall von τ_2 im Bereich von 75 °C bis 100 °C auf 238 ps für Al250Sn bzw. 231 ps für Al250In kann als Ablösen der schwächer gebundenen Leerstellen und Bildung von In/Sn-Leerstellen-Paaren interpretiert werden. Ab einer Temperatur von ca. 150 °C beobachtet man einen deutlichen Anstieg von τ_2 , was durch Agglomeration der nun freigewordenen Leerstellen zu Leerstellen-Clustern erklärt werden kann. Gleichzeitig sinkt I_2 (und damit auch η_2), da die hochmobilen Leerstellen-Cluster schnell von sogenannten Leerstellen-Senken, wie beispielsweise Korngrenzen oder Versetzungen, konsumiert werden. Auch hier ist der verzögerte Abfall von Al250In im Vergleich zu Al250Sn zu erkennen. Dies lässt auf eine leicht höhere thermische Stabilität der In-Leerstellen-Paare schließen, was zunächst nicht zu erwarten wäre, aufgrund der geringeren berechneten Leerstellenbindungsenergie von In im Vergleich zu Sn (siehe Tabelle 4.2). Die erhöhte Defektkonzentration in Al250In (siehe Tabelle 4.3) spricht zudem für mehr gelöstes In bzw. länger isolierte In-Atome. Gegebenenfalls besteht hier ein Zusammenhang mit den Beobachtungen aus den Mikroskopieaufnahmen, in denen man deutlich kleinere und feinverteilte In-Ausscheidungen erkennt (siehe Abbildung 4.5).

PALS ist zwar hochsensitiv auf Elektronendichteänderungen in den Defekten, jedoch lässt sich keine genaue Aussage zur lokalen atomaren Umgebung (auch chemische Umgebung genannt) des Defektes treffen. Hier kommt die Doppler-Spektroskopie (*engl. doppler broadening spectroscopy, DBS*) zum Einsatz. Dabei wird die Dopplerverschiebung der beiden Annihilationsquanten im Laborsystem gemessen und es können Rückschlüsse auf den Impuls des Elektrons mit dem das Positron annihiliert ist, getroffen werden. Der Hochimpulsteil enthält nun Informationen über die chemische Umgebung des Annihilationsortes. In Abbildung 4.10 ist die Impulsverteilung einer abgeschreckten Al250In-Probe im Vergleich zu reinem In dargestellt. Die Signale

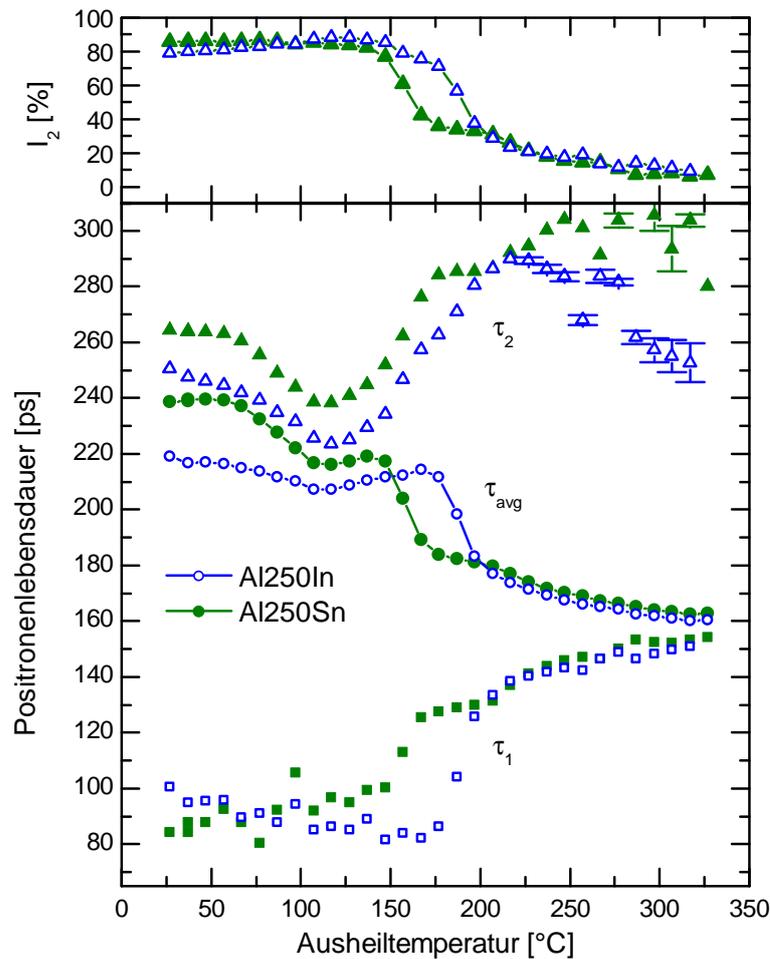


Abbildung 4.9: PALS-Messungen für Al250In und Al250Sn abgeschreckt von 620 °C. Gezeigt ist die 2-komponentige Zerlegung der Lebensdauerspektren. τ_2 gibt die sogenannte defektspezifische Lebensdauer an mit der zugehörigen Intensität I_2 . τ_1 stellt die reduzierte Bulklebensdauer dar. Abbildung adaptiert von [Lot18a]. Messdaten: M. Elsayed (Projektpartner Universität Halle) (persönliche Kommunikation, 28. Februar, 2018).

sind zur besseren Vergleichbarkeit ins Verhältnis zu reinem Aluminium gesetzt. Man erkennt deutlich die Signatur der 4d-Elektronen von In im Hochimpulsbereich ($15 - 30 \times 10^{-3} m_0 c$). Dies bestätigt die zuvor getätigte Annahme von In-Atomen in direkter Nachbarschaft zu Leerstellen.

Zusätzlich wurde am Beispiel von Al250In der Einfluss der Abschrecktemperatur untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.11 dargestellt. In Abbildung 4.11 (a) erkennt man einen Anstieg der mittleren Lebensdauer bei Abschrecktemperaturen von 320 °C bis 470 °C. Dies spricht für eine erhöhte Konzentration an eingeschreckten Leerstellen, was sich auch im Anteil

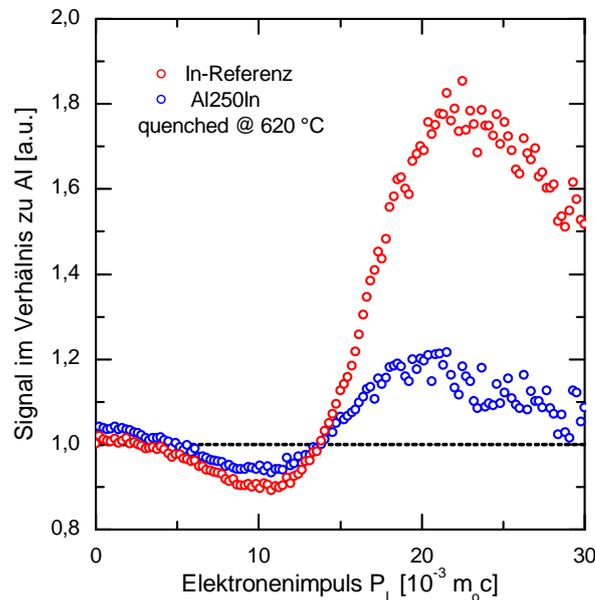


Abbildung 4.10: DBS-Messung von Al250In abgeschreckt von 620 °C. Die Signale sind im Verhältnis zu Al dargestellt. Die Signatur von In ist deutlich in der Al250In-Probe zu erkennen. Abbildung adaptiert von [Lot18a]. Messdaten: M. Elsayed (Projektpartner Universität Halle) (persönliche Kommunikation, 28. Februar, 2018).

der eingefangenen Positronen, dargestellt in Abbildung 4.11 (b), widerspiegelt. Allgemein lässt sich der Effekt von In als „Leerstellenfänger“ in Abbildung 4.11 (b) gut erkennen. Für reines Al erreicht man einen Anteil der eingefangenen Positronen von gerade einmal 5% im abgeschreckten Zustand (untere Grenze des Detektionslimits).

Bei einer Abschrecktemperatur von 520 °C erkennt man erneut ein Plateau in der mittleren Lebensdauer um 150 °C, ähnlich wie in Abbildung 4.9. Womöglich hängt das Fehlen dieses Plateaus bei niedrigeren Temperaturen, erklärt durch die Ablösung der schwächer gebundenen Leerstelle im Indium-Leerstellen-Komplex, mit der Löslichkeit von In zusammen. Für Temperaturen < 520 °C ist die gelöste In-Konzentration zu gering (siehe auch Phasendiagramm Al-In in Abbildung 4.3), um genügend stabile In-Leerstellen-Paare zu bilden. Vergleicht man die mittleren Lebensdauern im abgeschreckten Zustand für die Abschrecktemperaturen 520 °C (Abbildung 4.11 (a)) und 620 °C (Abbildung 4.9), fällt auf, dass τ_{avg} für 620 °C geringer ist. Dies ist ein neues und zunächst unerwartetes Ergebnis, da man typischerweise eine höhere Konzentration an thermischen und damit eingeschreckten Leerstellen erwarten würde. Eine mögliche Erklärung ist eine erhöhte Konzentration an Versetzungen, jedoch immer noch unter dem Detektionslimit der PALS, erzeugt durch die größere Spannung beim Abschrecken von

620 °C. Die Versetzungen dienen dann als Leerstellensenken und führen entsprechend zum Verlust von Leerstellen. Eine weitere Erklärung liegt erneut in der Löslichkeit. Durch den höheren Anteil an gelöstem In bei 620 °C ist es denkbar, dass sich auch größere In-Leerstellen-Komplexe mit mehreren Leerstellen und somit geringerer Elektronendichte bilden, was die Positronenlebensdauer weiter absenkt.

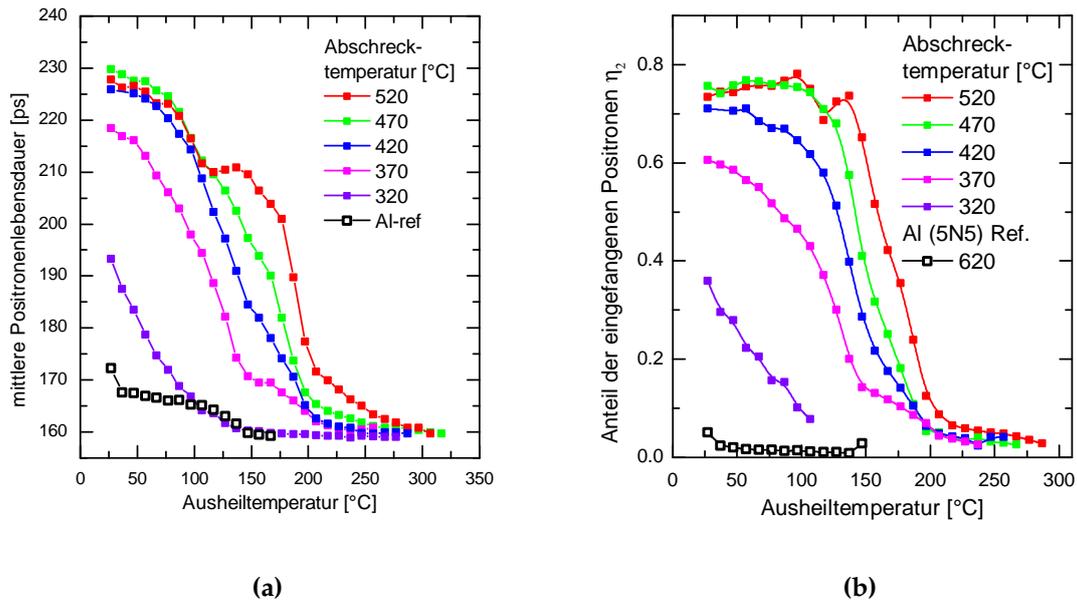


Abbildung 4.11: Untersuchung der Abschrecktemperatur für Al₂₅₀In. (a): Darstellung der mittleren Lebensdauer τ_{avg} . (b): Anteil der eingefangenen Positronen in Abhängigkeit der Ausheiltemperatur. Abbildung adaptiert von [Lot18a]. Messdaten: M. Elsayed (Projektpartner Universität Halle) (persönliche Kommunikation, 28. Februar, 2018).

4.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Durch Kombination von Mikrostrukturanalyse, DSC und PALS konnte der Effekt von Elementen, wie In oder Sn, auf die Konzentration und Diffusion eingeschreckter thermischer Leerstellen untersucht werden. Besondere Rollen spielen hier die Löslichkeit sowie Leerstellenbindungsenergie der Spurenelemente.

Die weiteren untersuchten Elemente Sb, Bi und Pb, welche nach Wolverson [Wol07] eine deutlich höhere Bindungsenergie zu Leerstellen besitzen, zeigten keine oder, im Fall von Sb, nur eine schwache Interaktion mit Leerstellen. Dies führt zu zwei Szenarien: Zum einen könnte die Löslichkeit der genannten Elemente so gering sein, dass die Konzentration nicht ausreicht, um eine Leerstellenkonzentration über dem Detektionslimit von PALS zu binden. Nach

Gleichung 4.2 kann das untere Detektionslimit zu $\approx 2,3 \times 10^{-7}$ abgeschätzt werden. Geht man nun, ähnlich wie bei Al250In und Al250Sn, von einem Verhältnis von Leerstellen zu gelösten Spurenelementatomen von 1 : 10 aus, wäre die Löslichkeit der Spurenelemente im einstelligen ppm-Bereich Voraussetzung zur Detektion gebundener Leerstellen. Widersprüchlich sind hier die Untersuchungen an Al250Sb. Zum einen liegt man hier scheinbar über der zuvor beschriebenen minimalen Löslichkeit, zum anderen beobachtet man jedoch einen raschen Abfall der mittleren Lebensdauer, was für eher schwächer gebundene Leerstellen und damit gegen die hohe berechnete Bindungsenergie spricht.

Das zweite Szenario wäre eine Ungenauigkeit in den Berechnungen von Wolverton [Wol07]. Die in den ab-initio Rechnungen verwendeten Superzellen sind mit 64 Atomen (dies führt zu einer Kantenlänge von 810 pm) verhältnismäßig klein gewählt. Das bedeutet, der Abstand der Spurenelement-Leerstellen-Paare beträgt nur ca. zwei Gitterkonstanten und langreichweitige Korrelationen, durch den sogenannten *finite size effect*, sind nicht zwangsläufig auszuschließen. Verglichen mit den experimentellen Bedingungen beträgt der mittlere Abstand der Spurenelementatome (ausgehend von einer homogenen Verteilung der 250 ppm auf dem Al-Gitter) ca. 8 nm, also ungefähr das zehnfache. Für Sb, Pb und Bi, deren Löslichkeit (falls vorhanden) noch deutlich geringer ist als die von In oder Sn, spricht man hier sogar von Abständen > 40 nm (ausgehend von einer großzügig abgeschätzten maximalen Löslichkeit von 10 ppm).

Um dem Problem der sehr geringen Löslichkeit von Sb, Pb und Bi sowie dem hohen Verlust der eingeschreckten Leerstellen während des Abschreckens und des Experimentes bei RT entgegenzuwirken, wurden Experimente durchgeführt, bei denen die Proben zu -110°C abgeschreckt und gemessen werden (unpublizierte Daten, siehe Anhang A.1). Bei solch niedriger Temperatur ist die Diffusionsbewegung und damit der Verlust der eingeschreckten Leerstellen stark reduziert. In diesen Experimenten zeigen die mit Sb, Pb und Bi legierten Proben eine, gegenüber der Al-Referenz, leicht erhöhte defektspezifische Lebensdauer ($\tau_{2\text{Al}} \approx 240$ ps vs. $\tau_{2\text{AlBi}} \approx 252$ ps). Dies spricht für die Existenz von Spurenelement-Leerstellen-Komplexen ähnlich wie in Al250In/Sn, jedoch mit einer deutlich geringeren thermischen Stabilität (bis ca. 0°C für Al250Bi, 20°C für Al250Pb und 30°C für Al250Sb). Zur exakten Verifikation der chemischen Umgebung der Defekte müssten aber auch hier noch Dopplerspektroskopie-Messung unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden.

Die Bildung von Sn- und In-Leerstellen-Komplexen und die anschließende Freisetzung der Leerstellen erklärt den Effekt auf die Ausscheidungssequenz in Al-Cu-Legierungen. Bei Temperaturen von $20 - 100^\circ\text{C}$ ist die Diffusion der gebundenen, eingeschreckten Leerstellen weitestgehend behindert, bis es zur Ablösung schwächer gebundener Leerstellen kommt. Ab Temperaturen von ca. 150°C kommt es zur vollständigen Emission aller konservierten Leerstellen und so zur Aktivierung des Transports von Legierungsatomen. Auch an dieser Stelle lassen sich Diskrepanzen zu den Berechnungen nach Wolverton [Wol07] finden. Denn anhand der

Messergebnisse (siehe Abbildung 4.9) zeigt In eine leicht höhere Leerstellenbindungsenergie als Sn.

Abschließend lässt sich sagen, dass durch die Untersuchung der binären Legierungssysteme ein Teil der Frage nach der Rolle der Spurenelemente in komplexeren Legierungssystemen isoliert werden konnte. Vor allem im Hinblick auf die Interaktion mit eingeschreckten Leerstellen, erweist sich die Spektroskopie mit Positronen als sehr mächtige Methode. Gleichzeitig sollten an dieser Stelle jedoch auch die Grenzen als alleinstehende Messmethodik aufgezeigt werden. Die in diesem Kapitel vorgestellte Interpretation und Diskussion der Messergebnisse beruht an vielen Stellen auf (sehr plausiblen) Vermutungen im Rahmen des Trapping-Modells. In Kapitel 4.3 wird im Detail auf den Einfluss von In und Sn auf das Legierungssystem Al-Cu eingegangen. Hierbei stehen vor allem komplementäre Methoden wie DSC, SAXS und XAFS im Fokus, mit welchen solche Interpretationsmodelle in komplexen Legierungssystemen untermauert werden.

4.3 Ternäre Al-Cu-X-Legierungen

4.3.1 Charakterisierung der Ausscheidungssequenz von Al-Cu

Um die Einflüsse von Spurenelementen auf das Ausscheidungsverhalten von Al-Cu Legierungen zu untersuchen, ist es zunächst entscheidend die Ausscheidungssequenz des binären Legierungssystems vollständig zu verstehen. Die Grundlagen hierfür wurden bereits in Kapitel 2.3 angesprochen und sollen hier durch experimentelle Daten gestützt werden.

Die Ausscheidungssequenz von Al-Cu ist in vielen Lehrbüchern und Publikationen zu finden und ist allgemein akzeptiert als $GP(I) \rightarrow \theta''(GP(II)) \rightarrow \theta' \rightarrow \theta$. Blickt man auf die DSC-Kurve von AlCu im abgeschreckten Zustand in Abbildung 4.12, lässt sich diese vereinfachte Darstellung der Ausscheidungssequenz weitaus detaillierter beschreiben. Das Thermogramm zeigt eine Reihe von exo- und endothermen Peaks, welche der Bildung und Auflösung der jeweiligen Phasen zugeordnet werden können. Die exotherme Reaktion **A** stellt die Bildung der GP-Zonen während der Aufheizrampe des DSC dar. Die Peaks **B** und **C** bestehen aus mehreren überlagerten Reaktionen, was durch die Koexistenz von GP(I) und GP(II)-Zonen erklärt werden kann. Der endotherme Reaktionspeak **B** kann dabei der Auflösung der zuvor gebildeten GP(I) zugeordnet werden. Der eigentliche exotherme Bildungspeak der GP(II)/ θ'' -Ausscheidungen ist hier, durch die Überlagerung von **B** und **C**, nur als schmales Minimum zwischen den beiden Peaks zu erkennen. Peak **C** beschreibt die Auflösung der GP(II)-Zonen.

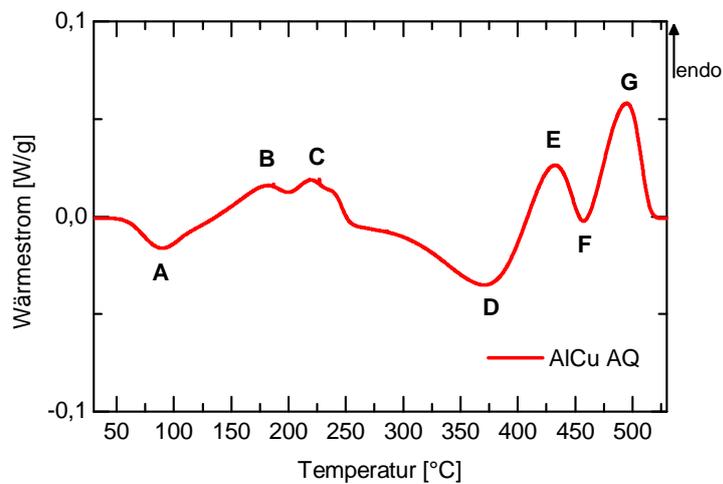


Abbildung 4.12: DSC-Kurve (Heizrate 20 K/min) von AlCu im abgeschreckten Zustand (AQ). Es zeigen sich eine Reihe von exo- und endothermen Reaktionen, welche der Bildung und Auflösung der verschiedenen Ausscheidungsphasen in einer Al-Cu-Legierung zugeordnet werden.

Die Schulter in Peak C im Bereich von 200 °C bis 220 °C spricht für die Existenz einer thermisch stabileren Population an mehrschichtigen θ'' -Ausscheidungen [Son05]. Die Bildung bzw. Auflösung der metastabilen θ' -Phase ist durch die Peaks D und E repräsentiert. Die Ausscheidungssequenz wird durch die Bildung der thermodynamisch stabilen θ -Phase abgeschlossen (Peak F), bevor sich diese bei ca. 500 °C auflöst und die Legierung in den SSSS-Zustand übergeht.

Zur weiteren strukturellen Charakterisierung der Ausscheidungssequenz wurde die nicht-isotherme Alterung im DSC durch ein in-situ XAFS-Experiment mit einer Heizrate von 10 K/min nachgeahmt. Abbildung 4.13 zeigt die Entwicklung der XAFS-Spektren während der Heizrampe. Vor allem in Abbildung 4.13 (rechts) erkennt man die Veränderung der Spektren anhand des white line-Shifts (Verschiebung des Absorptionsmaximums) und dem Rückgang des Minimums bei 9010 eV. In Abbildung 4.14 sind einige ausgewählte Zustände im Vergleich zu den Simulationen der GP(I)-Zone sowie der θ' -Phase dargestellt. Bis ca. 300 °C sehen die Spektren, bis auf einen leichten Shift in der white line und einen leichten Rückgang des Minimums bei 9010 eV, prinzipiell identisch aus. Vergleicht man den Verlauf der Spektren mit dem dargestellten simuliertem Spektrum der GP(I)-Zone, stimmt dieser sowohl anhand der Peakpositionen als auch anhand des generellen Verlaufs gut überein. Man spricht hier oft von Kurvensignatur, das heißt die Spektren im Temperaturbereich bis 300 °C weisen eine klare GP-Signatur auf. In der DSC-Kurve (Abbildung 4.12) ist dies repräsentiert durch die Peaks

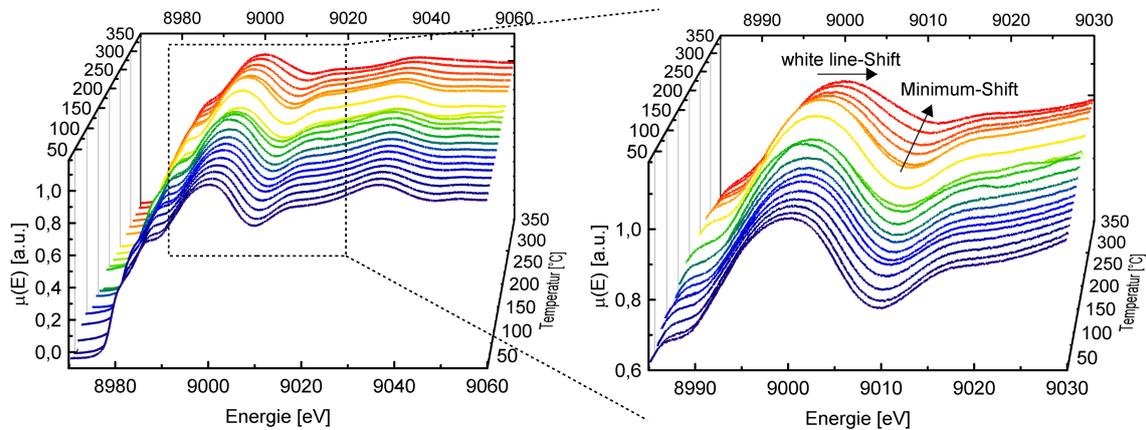


Abbildung 4.13: Links: In-situ XAFS-Spektren von AlCu während einer Heizrampe von 10 K/min, aufgenommen an der Cu-K-Kante. Die Messdaten geben Aufschluss über die Struktur der Cu-haltigen Ausscheidungen. Rechts: Vergrößerte Ansicht der auffälligen Features in den Spektren. Man erkennt ab Temperaturen von ca. 340 °C einen deutlichen Shift in der white line und einen Rückgang des Minimums bei 9010 eV, was ein Anzeichen für die Bildung der θ' -Phase ist.

A bis C. Jedoch kann im Absorptionsspektrum, aufgrund der nur lokalen Sensitivität um das absorbierende Cu-Atom, strukturell nicht zwischen GP(I) und GP(II)/ θ'' unterschieden werden [Pet18]. Allgemein machen sich bereits kleine Änderungen in den Gitterabständen zu den benachbarten Atomen bemerkbar. Der hier beobachtete white line-Shift kann beispielsweise durch das Wachstum der GP-Zonen beschrieben werden. Die größere Anzahl an Cu-Atomen in der wachsenden GP-Zone sorgt für eine stärkere Relaxation der benachbarten Al-Ebenen in Richtung des Kupfers. Dies führt schließlich zu einer Verschiebung der white line zu höheren Energien. Für eine detaillierte Beschreibung des Phänomens sei der Leser auf [Pet18] verwiesen.

Für höhere Temperaturen ab ca. 340 °C befindet man sich im Bildungsbereich der θ' -Phase (Peak D). Durch die unterschiedliche Gitterstruktur der θ' -Phase zeigt das simulierte Spektrum eine andere Signatur als das der GP-Zone. Der Vorkantenbereich weist eine deutlich ausgeprägtere Struktur auf. Zudem beobachtet man eine Verschiebung des Absorptionsmaximums sowie einen Rückgang bzw. eine Verschiebung des Minimums bei 9010 eV. In den experimentellen Kurven ist der starke Rückgang des Minimums bei 9010 eV sowie eine Verschiebung und Verbreiterung der white line zu erkennen. Wie in Abbildung 4.12 zu sehen, ist die θ' -Bildung bei 350 °C noch nicht vollständig abgeschlossen, weshalb eine Koexistenz von θ'' - und θ' -Phasen vorliegt. Das bedeutet, man sieht hier eher eine Superposition aus GP- und θ' -Signatur. Die maximale Temperatur von 350 °C war durch den experimentellen Aufbau limitiert, weshalb der Abschluss der θ' -Bildung leider nicht dargestellt werden kann. Allgemein beobachtet man in Al-Legierungen fast immer koexistierende Phasen. Durch die hohe Empfindlichkeit auf

strukturelle Änderungen lassen sich jedoch schon geringe Änderungen durch gewisse Features im Spektrum erkennen. (Für ein sehr gutes, experimentelles Spektrum der dominierenden θ' -Phase siehe Kapitel 3.3.2, Abbildung 3.13.) Gerade dies ist ein herausragendes Merkmal der Röntgenabsorptionsspektroskopie gegenüber herkömmlicher Röntgenbeugung (XRD). Es können bereits sehr kleine Volumenanteile und strukturelle Änderungen detektiert werden. Eine Möglichkeit diese Limitation von XRD zu umgehen, wäre beispielsweise die Einkristallbeugung am Synchrotron. Man gibt dabei jedoch auch die elementspezifische Selektierung von XAFS auf. Leider war im Rahmen dieser Arbeit keine Strahlzeit für in-situ Einkristallbeugung verfügbar.

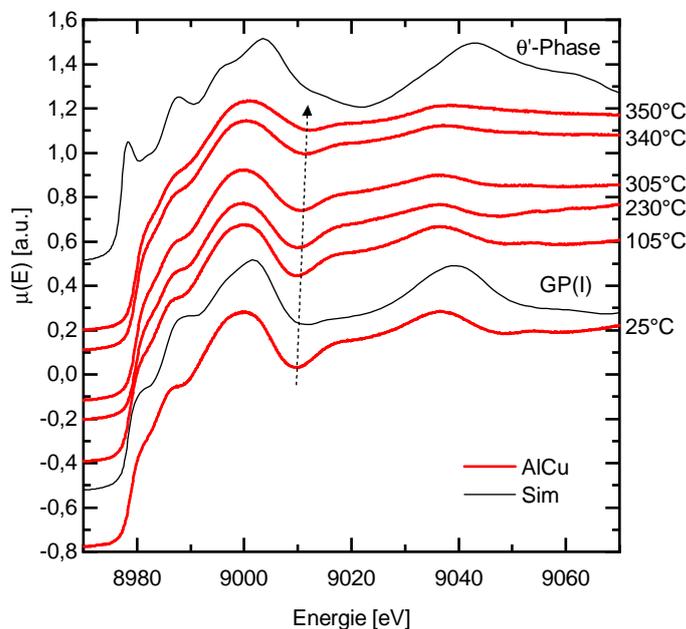


Abbildung 4.14: XAFS-Spektren ausgewählter Zustände im Vergleich mit den Simulationen der vorherrschenden Phasen (vgl. Kapitel 3.3.2). Die Spektren zeigen über den gesamten Temperaturbereich die Signatur der GP-Zone. Ab ca. 340 °C erkennt man einen wachsenden θ' -Anteil anhand des Shifts und der Verbreiterung der white line (Absorptionsmaximum) und dem Rückgang des ersten Minimums bei ca. 9010 eV (angedeutet durch den Pfeil). Die θ' -Bildung ist jedoch noch nicht abgeschlossen (vgl. Peak **D** in Abbildung 4.12). Für eine detaillierte Beschreibung der simulierten Spektren sei der Leser auf Kapitel 3.3.2 verwiesen.

Zur Untersuchung der Morphologie der Ausscheidungen beim Durchlaufen der Ausscheidungssequenz wurde ein ähnliches in-situ Experiment auch mittels SAXS durchgeführt (Heizrate wie im DSC 20 K/min). In Abbildung 4.15 ist die Entwicklung des Streuverhaltens von AlCu anhand einiger 2D-Detektorbilder dargestellt. Die Form des Streumusters liefert bereits

einige qualitative Hinweise, auf beispielsweise Morphologie sowie Größe der streuenden Objekte, bei welchen es sich in diesem Fall natürlich um kupferhaltige Ausscheidungen handelt. Es ist jedoch zu erwähnen, dass diese Art der Beobachtung in diesem Experiment nur gut funktioniert, da die Korngröße (ca. $100 \mu\text{m}$) sowie Probendicke in der Größenordnung des Strahldurchmessers ist. Somit werden teils nur einzelne Körner durchstrahlt und ein ausgezeichnetes Streumuster der kristallographisch streng orientierten Ausscheidungen wird sichtbar. Entscheidend ist auch die Orientierung des Kornes bzw. der gerichteten Ausscheidungen zum Röntgenstrahl. Leichte Verkippungen können z. B. zu Asymmetrie im Streubild führen. Eine exzellente und ausführliche Beschreibung dieser Phänomene findet sich zudem in [De 12].

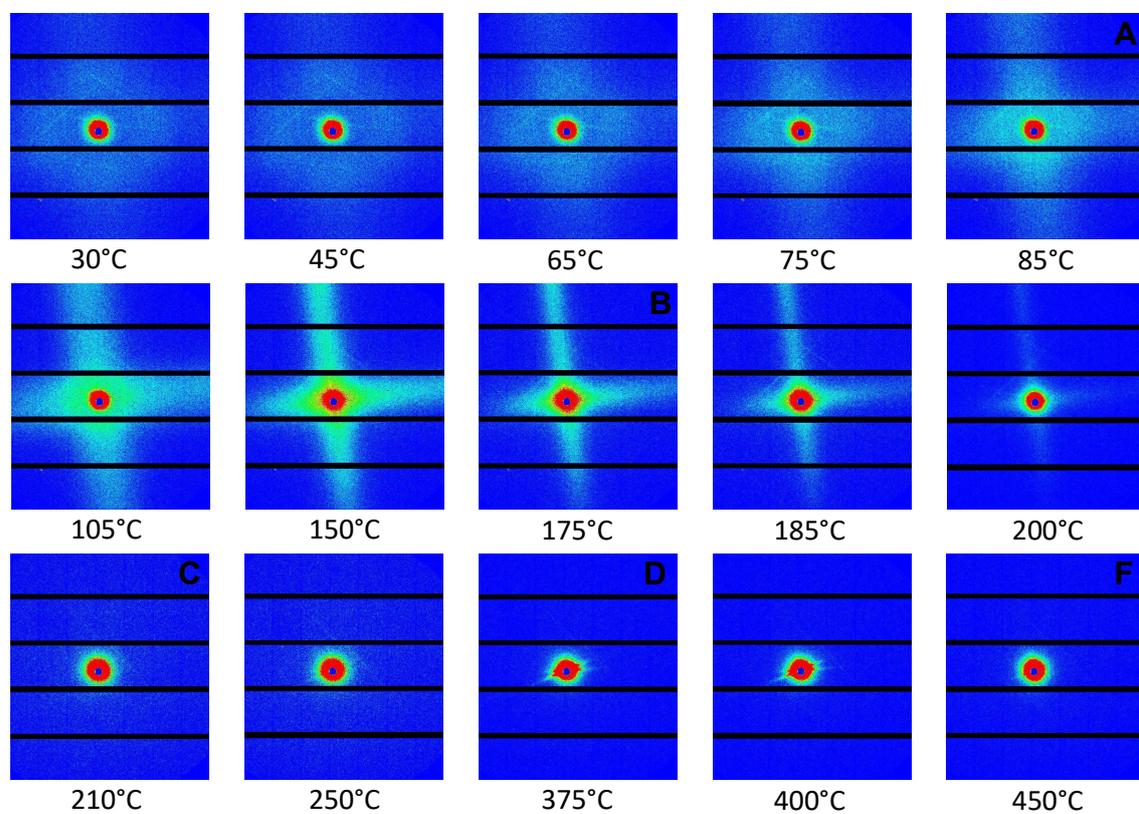


Abbildung 4.15: Temperaturabhängige SAXS-Messung von AlCu bei einer Heizrampe von 20 K/min . Die Integrationszeit pro Aufnahme betrug 10 s , wobei sich die angegebene Temperatur auf den Beginn der Aufnahme bezieht. Die Buchstaben markieren die entsprechenden DSC-Peaks in Abbildung 4.12. Anhand des Streumusters können Aussagen über die Morphologie der Ausscheidungen getroffen werden.

Zu Beginn der Heizrampe ($30^\circ\text{C} - 65^\circ\text{C}$) zeigt sich ein isotropes Streubild, eine Art Halo, um den Beamstop. Isotropie in der Kleinwinkelstreuung bedeutet meist Objekte ohne Vorzugs-

richtung. Vergleicht man die Daten mit der DSC-Kurve in Abbildung 4.12, befindet man sich noch vor dem ersten Peak **A**, welcher der Bildung von GP(I)-Zonen zugeordnet wurde. Die beobachtete Streuintensität stammt von ungeordneten Cu-Clustern, deren Bildung bereits direkt nach dem Abschrecken der Legierung voranschreitet. Dieser Entmischungsprozess ist vor allem bei Raumtemperaturlagerung dominant (genaue Erläuterung in Kapitel 4.3.3). Zwischen 65 °C und 85 °C erkennt man eine deutliche Veränderung des Streuverhaltens. Das vorher isotrope Streubild entwickelt sich langsam zu einem kreuzförmigen Muster, charakteristisch für ausgerichtete, plättchenförmige Ausscheidungen [De 12; Tsa13]. In Korrelation zur DSC-Messung (siehe Abbildung 4.12 Peak **A**) zeigt sich hier klar die Bildung erster GP(I)-Zonen. Die monoatomaren Kupferscheibchen auf den {100}-Ebenen der Al-Matrix erzeugen die sogenannten Streaks im Streubild. Die Position bzw. Anzahl der sichtbaren Streaks ist abhängig von der Orientierung der durchstrahlten Körner [De 12]. Zu höheren Temperaturen (105 °C - 185 °C) werden die Streaks immer schärfer und schmaler. Die Breite der Streaks ist dabei invers proportional zum Durchmesser der Ausscheidung [Des13], das heißt es lässt sich hier ein Wachstum der GP-Zonen beobachten. Die Länge der Streaks ist entsprechend invers proportional zur Dicke der plättchenförmigen Partikel. Durch Limitierung des Probe-Detektor-Abstands in diesem Experiment, können die langen Streaks der dünnen GP-Zonen nicht vollständig dargestellt werden. Zwischen 175 °C und 200 °C lässt sich jedoch ein Schrumpfen der Streaks erahnen, geschuldet durch den Beginn der Bildung von GP(II)-Zonen. In diesem Temperatursegment lässt sich zudem, anhand des deutlich schwächer werdenden Streakings, die Auflösung der GP(I)-Zonen beobachten. Die Bildung der GP(II)- und die gleichzeitige Auflösung der GP(I)-Zonen sorgen scheinbar für ein so rasches Wachstum der Ausscheidungen im Temperaturbereich zwischen 200 °C und 210 °C, dass die Features bereits im Beamstop verschwinden und aufgrund des Setups nicht mehr aufgelöst werden können (vgl. auch Abbildung 4.12 Peaks **B**, **C**). Bei genauerem Hinsehen erkennt man bei 375 °C die kleinen Streaks der metastabilen θ' -Ausscheidungen (Peak **D** in Abbildung 4.12). Das Ende der Heizrampe (450 °C) markiert die Auflösung der θ' -Phase und es zeigt sich nur noch die Korona um den Beamstop.

Im Folgenden wird das Ångström als Längeneinheit verwendet, welches die gängige Längeneinheit in der Literatur der Kleinwinkelstreuung ist. In Abbildung 4.16 sind die resultierenden Streukurven in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Die radiale Integration der 2D-Detektorbilder erfolgte, wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben. Jede Kurve stellt den Mittelwert aus jeweils vier verschiedenen Positionen auf der Probe dar, um verschiedene Kornorientierungen zum Röntgenstrahl zu berücksichtigen, aber gleichzeitig noch eine ausreichende Temperaturauflösung zu gewährleisten. Ähnlich wie schon in den Streubildern, lässt sich eine deutliche Änderung der Streukurven bis ca. 200 °C erkennen. Für höhere Temperaturen, also im Existenzbereich der GP(II)-Zonen und der θ' -Phase, werden die Ausscheidungen zu

groß, um die entsprechenden Features der plättchenförmigen Partikel mit dem verfügbaren q -Bereich aufzulösen.

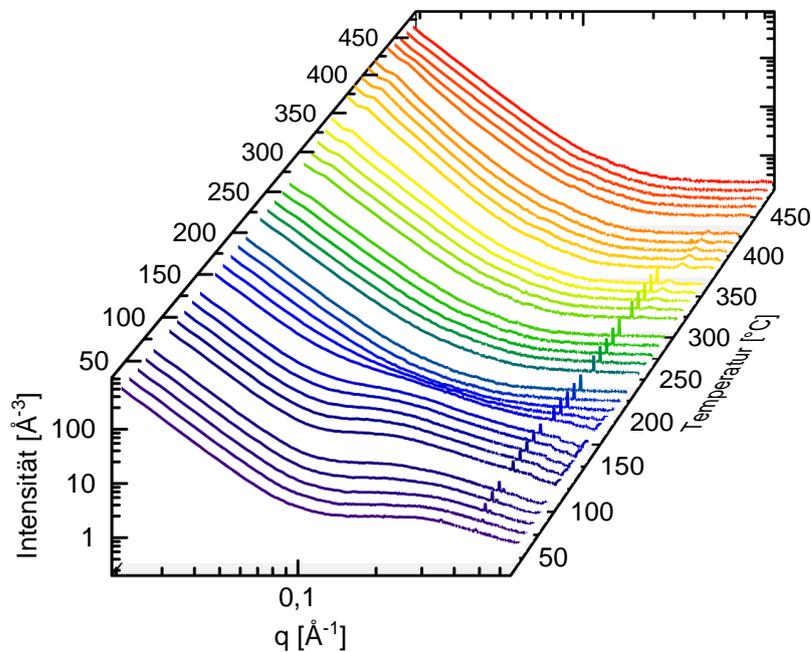


Abbildung 4.16: Temperaturabhängige in-situ SAXS-Messung an AlCu: Die dargestellten Streukurven wurden während einer Heizrampe von 20 K/min aufgenommen. Jede Streukurve wurde über vier Probenpositionen gemittelt zur Berücksichtigung verschiedener Orientierungen der Körner in der polykristallinen Probe im Vergleich zum einfallenden Röntgenstrahl. Die angegebene Temperatur bezieht sich jeweils auf den Beginn der Aufnahme an der dritten Probenposition.

Zur Bestimmung mikrostruktureller Parameter, wie Ausscheidungsradius R und Volumenanteil f_v , werden die Kurven nach einem erweitertem Guinier-Porod-Modell gefittet (siehe Kapitel 3.2.3). Das Modell ist ausgelegt auf plättchenförmige Objekte und es lässt sich theoretisch sowohl Radius als auch Dicke der Partikel anpassen. Durch den gegebenen Probe-Detektor-Abstand und damit verfügbaren q -Bereich, ist es in diesem Fall nur möglich den Radius der Ausscheidungen zu bestimmen, da der Übergang zur zweiten Guinier-Region bei deutlich größeren Winkeln liegt (vgl. hierzu Abbildung 3.7). Entsprechend der GP(I)-Zonen (monoatomare Cu-Scheibchen) wurde die Dicke der Ausscheidungen konstant mit 5 Å abgeschätzt. Des Weiteren kann der relative Volumenanteil der Ausscheidungen extrahiert werden, das heißt die im Folgenden angegebenen Zahlenwerte besitzen keine physikalische Bedeutung, sondern beschreiben nur die relative Änderung des Volumenanteils im Verlauf der jeweiligen Messreihe. Da, wie oben beschrieben, kein Zugang zu allen Features in der SAXS-Kurve besteht, ist es hier nicht möglich den absoluten Volumenanteil ohne eine externe Kalibriermethode zu bestimmen [Des13].

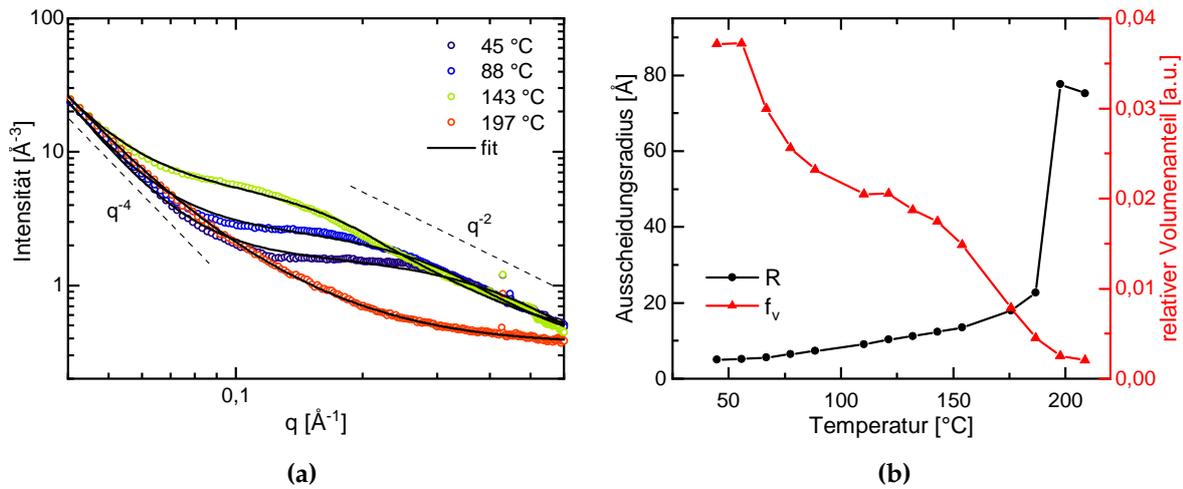


Abbildung 4.17: (a): Darstellung einiger ausgewählter Streukurven mit den zugehörigen Modellfits. Für den niedrigen q -Bereich erkennt man die q^{-4} -Abhängigkeit (Porodanteil) großer Objekte. Die q^{-2} -Steigung im großen q -Bereich ist charakteristisch für zylindrische Partikel. (b): Parameter aus der Modellierung in Abhängigkeit der Temperatur: Ausscheidungsradius R sowie der relative Volumenanteil der Ausscheidungen f_v .

Die Ergebnisse der Modellierung sind in Abbildung 4.17 gezeigt. Zu Beginn der Messung dominiert die Entmischung der Cu-Atome zu ungeordneten Clustern. Aufgrund der nicht scharf definierten Grenzfläche der Cluster zur Matrix, bietet die Auswertung mit ca. 5 \AA nur eine Abschätzung der Clusterradien. Diese Abschätzung ist aber durchaus vereinbar mit den in Kapitel 4.3.3 bestimmten Parametern, welche mit einem speziell für Cluster entwickelten Modell gefittet wurden. Ab $65 - 75 \text{ °C}$ beginnt, korrespondierend mit den DSC-Messungen in Abbildung 4.12, die Bildung der GP(I)-Zonen, was sich durch einen Anstieg der Ausscheidungsradien von ca. 6 \AA bis auf 22 \AA bei 187 °C zeigt. Mit dem Wachstum der GP-Zonen kann ein deutlicher Rückgang des relativen Volumenanteils beobachtet werden, da zwischen 50 °C und 100 °C (siehe auch Abbildung 4.25) die Auflösungsrate der Cu-Cluster der Bildungsrate der GP(I)-Zonen überwiegt. Im Temperaturbereich von 110 °C bis ca. 150 °C sinkt der Volumenanteil nur leicht, während die GP(I)-Zonen weiter wachsen. Dieser Bereich wird in der Literatur auch als „stabiler Existenzbereich von GP(I)“ bezeichnet [Tsa13]. Die darauf folgende Auflösungsregion überlappt wiederum mit der Bildung von GP(II)-Zonen. Der Radius der Ausscheidungen steigt in diesem Bereich schlagartig auf über 75 \AA , bis für Temperaturen $> 200 \text{ °C}$ die Features außerhalb des verfügbaren Winkelbereichs liegen. Auch hier sinkt der Volumenanteil der Ausscheidungen in Summe weiter.

4.3.2 Einfluss verschiedener Spurenelemente auf die Ausscheidungssequenz

Im vorhergehenden Kapitel wurde die Ausscheidungssequenz von Al-Cu detailliert mithilfe von DSC, XAFS und SAXS charakterisiert. Nun sollen die Auswirkungen unter Beigabe ausgewählter Elemente untersucht werden.

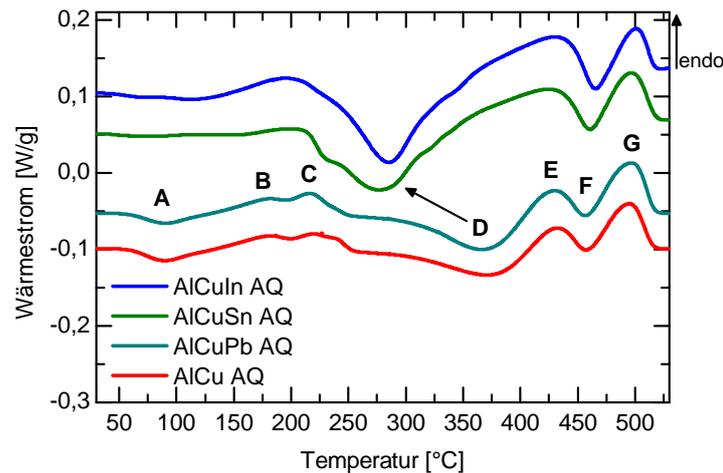


Abbildung 4.18: DSC-Kurven (Heizrate 20 K/min) von AlCuIn, AlCuSn und AlCuPb im Vergleich mit AlCu im abgeschreckten Zustand (AQ). Die Thermogramme von AlCuIn und AlCuSn unterscheiden sich deutlich von AlCuPb und AlCu.

In Abbildung 4.18 sind die DSC-Kurven von AlCu (rot) zusammen mit AlCuIn (blau), AlCuSn (grün) und AlCuPb (cyan) dargestellt. Die Proben wurden von 520 °C in Eiswasser abgeschreckt und binnen weniger Minuten in die DSC-Anlage eingebaut und die Messung gestartet. Auf den ersten Blick erkennt man die starke Ähnlichkeit des AlCuPb-Signals zur AlCu-Referenz. Die Probe zeigt die in Kapitel 4.3.1 beschriebenen exo- und endothermen Reaktionen korrespondierend zur Bildung und Auflösung der kupferhaltigen Ausscheidungsphasen. Der Einfluss von Pb auf die Ausscheidungssequenz scheint also sehr gering bzw. vernachlässigbar zu sein – trotz der hohen, berechneten Leerstellenbindungsenergie der Bleiatome (siehe Tabelle 4.2). Die Gründe hierfür könnten zum einen die geringe Löslichkeit von Pb in Al sein, so dass keine ausreichende Anzahl an isolierten Pb-Atomen existiert, um eingeschreckte Leerstellen effizient zu binden. Zum anderen könnte der in [Wol07] berechnete Wert der Bindungsenergie fehlerhaft sein und Pb weist tatsächlich eine wesentlich geringere Bindung zu Leerstellen auf (siehe Kapitel 4.2).

Vergleicht man die Thermogramme von AlCuIn und AlCuSn mit der AlCu-Referenzprobe, macht sich der signifikante Einfluss der beiden Spurenelemente auf das Ausscheidungsverhalten

ten bemerkbar. Die Bildung der GP(I)-Zonen (Peak A) im Bereich von 100 °C scheint sowohl in AlCuIn als auch in AlCuSn nahezu vollständig unterdrückt zu sein. Grund hierfür ist die gehemmte Cu-Diffusion durch die, an die Spurenelemente gebundenen, eingeschreckten Leerstellen. In den binären Legierungen konnte eine thermische Stabilität der Spurenelement-Leerstellen-Paare bis ca. 150 °C festgestellt werden (siehe Kapitel 4.2). Für höhere Temperaturen werden die gebundenen Leerstellen freigesetzt und stehen dem Transport von Legierungsatomen wieder zur Verfügung. Dies ist im Einklang mit dem reaktionsfreien Bereich bis 150 °C, welcher für AlCuIn und AlCuSn beobachtet werden kann. Die Bildung der GP(II)-Zonen bzw. θ' -Ausscheidungen (Peaks B und C) ist für AlCuSn deutlich unterdrückt und auch für AlCuIn zeigt sich ein eher verwaschener Bildungspik. Die Hemmung der Bildung von GP(II)-Zonen trotz ihres Existenzbereiches bei Temperaturen > 150 °C ist nicht verwunderlich, da deutlich weniger GP(I)-Zonen als Nukleationszentren verfügbar sind. Das wohl auffälligste Merkmal der DSC-Kurve ist die Verschiebung des θ' -Bildungspik (Peak D) um ca. 100 °C zu niedrigeren Temperaturen. Zudem erkennt man vor allem bei AlCuSn kleine Hügel im θ' -Bildungspik, welche möglicherweise diskreten stabilen Varianten der θ' -Ausscheidungen zugeordnet werden können. Bourgeois et al. [Bou12] berichten von ausgezeichneten „magischen Dicken“ der θ' -Ausscheidungen. Allgemein bestätigt die Verschiebung des Bildungspik der θ' die, vielerseits beobachtete, bevorzugte θ' -Bildung [Rin95; Sil02; Lot18b]. Auf den höheren Temperaturbereich (> 400 °C) scheinen die Spurenelemente keinen Einfluss zu nehmen, da sich bei der Auflösung der θ' -Phase (Peak E) und Bildung sowie Auflösung der stabilen θ -Phase (Peaks F und G) keine Unterschiede zeigen.

Um die Beobachtungen im DSC zu unterstützen, wurden für die mit In und Sn versetzten Legierungen ebenfalls in-situ XAFS-Experimente durchgeführt. Die Evolution des Spektrums von AlCuIn im Temperaturbereich von 25 °C bis 350 °C ist in Abbildung 4.19 dargestellt. Vor allem im rechten Teil von Abbildung 4.19 erkennt man die Verbreiterung und Verschiebung der white line sowie den deutlichen Rückgang des Minimums bei 9010 eV. Genau wie in der AlCu-Referenz werden diese Änderungen durch die Bildung der θ' -Phase hervorgerufen. Allerdings beobachtet man die Features bei ca. 100 °C niedrigeren Temperaturen (vergleiche Abbildung 4.13).

Zur besseren Vergleichbarkeit von AlCuIn und AlCuSn sind in Abbildung 4.20 einige Zustände in einer zweidimensionalen Darstellung aufgetragen. Im niedrigen Temperaturbereich bis 150 °C zeigen die Spektren den Verlauf der GP(I)-Zone, wobei die white line leicht zu geringeren Energien verschoben ist. Dies könnte ein Anzeichen für sehr kleine pre-GP(I)-Zonen (nur wenige Cu-Atome in {100}-Al-Ebene [Pet18]) bzw. Cu-Cluster mit ähnlicher Struktur sein, da das Wachstum durch die hohe Leerstellenbindung der Spurenelemente stark gehemmt ist. Ab ca. 245 °C befindet man sich bereits am Anfang der θ' -Bildung (vergleiche Abbildung 4.18), erkennbar durch den Shift und die Verbreiterung der white line sowie dem Rückgang des

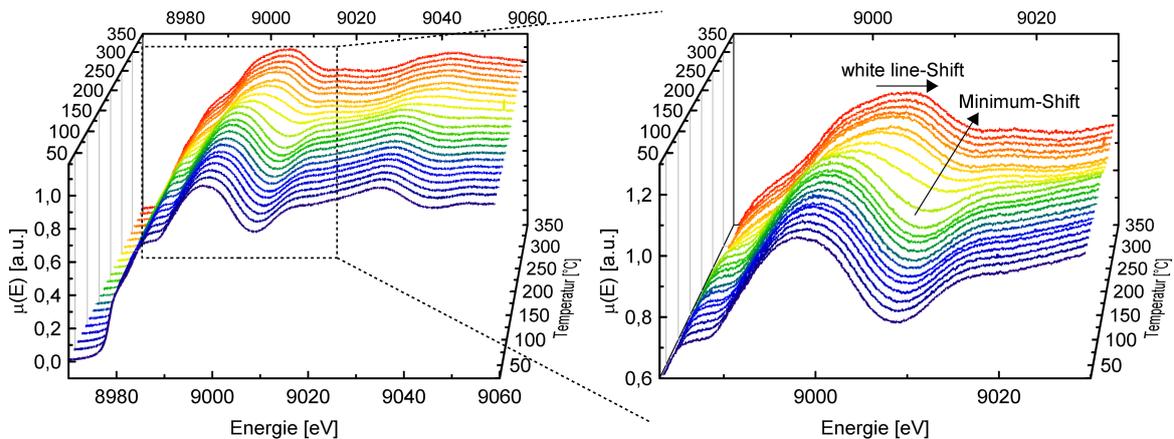


Abbildung 4.19: Links: In-situ XAFS-Spektren von AlCuIn während einer Heizrampe von 10K/min, aufgenommen an der Cu-K-Kante. Rechts: Vergrößerte Ansicht des Energiebereichs um die white line. Der deutliche white line-Shift und Rückgang des Minimums bei 9010 eV ist bereits ab Temperaturen von ca. 240 °C zu erkennen. Im Vergleich zur AlCu-Referenzlegierung (siehe Abbildung 4.13) beginnt die θ' -Bildung hier bei 100 °C geringeren Temperaturen. Aufgrund der starken Ähnlichkeit der Spektren wird hier auf die Darstellung von AlCuSn verzichtet.

Minimums bei 9010 eV (siehe Kapitel 4.3.1). Auch hier zeigt das XAFS-Spektrum noch einen gewissen GP(I)-Anteil, wobei dieser in AlCuSn etwas geringer ausfällt als in AlCuIn. Dies zeigt sich in der etwas schmalere white line und dem ausgeprägteren ersten Minimum. Das bedeutet die θ' -Bildung hinkt in AlCuIn etwas hinterher. Auch in den DSC-Kurven der beiden Legierungen erkennt man zu Beginn des exothermen Peaks **D** leichte Differenzen. An dieser Stelle sei nochmals auf die Beobachtungen in den binären Legierungen hingewiesen (Kapitel 4.2.2). Durch die möglicherweise höhere Leerstellenbindungsenergie von In im Vergleich zu Sn könnte die Nukleation der θ' -Phase in AlCuIn erst etwas später beginnen. Bei einer Temperatur von 275 °C schreitet die Bildung der θ' -Phase weiter fort und die Spektren der beiden Legierungen zeigen nur noch sehr geringe Unterschiede. Erreicht man 350 °C, ist die Bildung der θ' -Phase nahezu abgeschlossen und die Spektren von AlCuIn und AlCuSn sind identisch. Zum Vergleich ist nochmals das Spektrum der AlCu-Referenzlegierung (rot) bei 350 °C aufgetragen. Man erkennt den deutlichen Vorsprung von AlCuIn und AlCuSn in der Ausscheidungssequenz um ca. 100 °C.

Auch hier wurde mittels SAXS ein ähnliches in-situ Experiment an den Legierungen mit 100 ppm In bzw. Sn durchgeführt (Heizrate 20 K/min). Abbildung 4.21 zeigt die Entwicklung der 2D-Streubilder in Abhängigkeit der Temperatur. Wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben, können anhand des Streuverhaltens der Proben einige Aussagen über die Beschaffenheit der Ausscheidungen in der Legierung getroffen werden. Vergleicht man die Streubilder mit denen

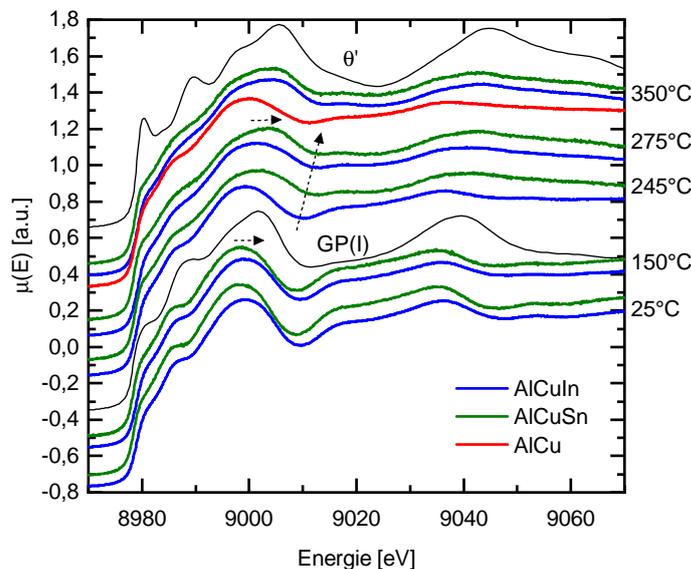


Abbildung 4.20: Entwicklung der XAFS-Spektren von AlCuIn und AlCuSn im Vergleich. Die simulierten Spektren der GP(I)-Zone und θ' -Phase dienen zur Veranschaulichung der Kurvensignatur. Bei beiden Legierungen erkennt man schon ab 245°C einen deutlichen θ' -Anteil (Verschiebung von white line und Minima angedeutet durch die Pfeile). Der Vergleich mit AlCu bei 350°C betont den immensen Einfluss der Spurenelemente. Die Bildung von θ' setzt durch die Zugabe von nur 100 ppm In oder Sn ca. 100°C früher ein.

der AlCu-Referenzlegierung (siehe Abbildung 4.15), fallen deutliche Unterschiede ins Auge. Die Bildung der GP(I)-Zonen, erkennbar durch breite, verwaschene Streaks, bleibt durch die Zugabe von In und Sn aus. Allgemein erkennt man keine Änderung des Streuverhaltens für Temperaturen $< 220^\circ\text{C}$, was für eine starke Unterdrückung der Ausscheidungsbildung spricht. Ab ungefähr 240°C zeigen sich erste Anzeichen von Streaks in den Streubildern. Sowohl in der DSC (siehe Abbildung 4.18) als auch bei der XAFS (siehe Abbildung 4.20) markiert dieser Temperaturbereich den Beginn der Bildung der θ' -Phase in den In- und Sn-haltigen Legierungen. Die, verglichen mit AlCu, deutlich längeren Streaks der θ' -Phase in AlCuIn und AlCuSn deuten auf dünnere Objekte in der Legierung hin. Bis hin zu 450°C ziehen sich die immer schärfer werdenden Streaks in Richtung Beamstop zusammen, was für ein Wachstum der Ausscheidungen spricht. Zwischen den beiden Proben AlCuIn und AlCuSn selbst, sind die Unterschiede im Streuverhalten anhand des Detektorbilds nur schwer auszumachen. In AlCuSn beobachtet man das Auftreten der Streaks ein wenig früher (240°C gegen 245°C). Außerdem sprechen die etwas längeren Streaks für dickere Ausscheidungen.

Abbildung 4.22 zeigt die resultierenden Streukurven in Abhängigkeit der Temperatur. Die

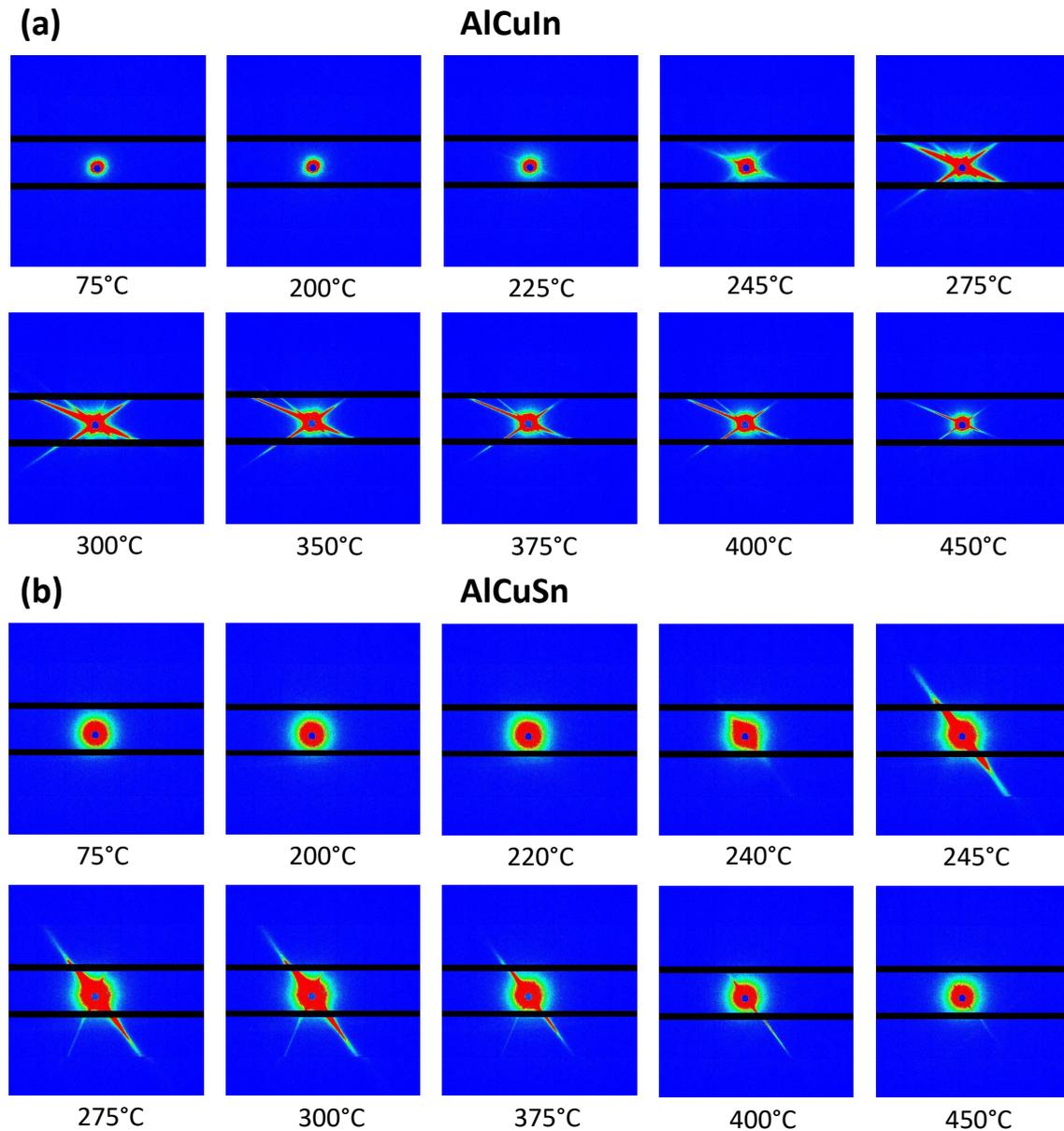


Abbildung 4.21: In-situ SAXS-Experiment an AlCuIn (a) und AlCuSn (b) während einer Heizrampe von 20 K/min. Die Integrationszeit pro Bild betrug 10 s, wobei sich die angegebene Temperatur auf den Beginn der Aufnahme bezieht. Die Ausscheidungsbildung ist für Temperaturen $< 220^\circ\text{C}$ weitestgehend unterdrückt. Ab ca. 240°C erkennt man die Entwicklung von scharfen Streaks, charakteristisch für plättchenförmige Ausscheidungen wie θ' .

Integration der Streubilder erfolgte analog zu Kapitel 4.3.1. Bei beiden Legierungen ist, wie auch schon in den 2D-Detektorbildern, bis ca. 220°C fast keine Änderung in der Streukurve zu erkennen. Zwischen 220°C und 400°C zeigt sich eine deutliche und rasche Entwicklung

im Streuverhalten. Im Gegensatz zu AlCu (siehe Abbildung 4.17) können hier, aufgrund des verfügbaren Winkelbereichs nur die Dicke t der Ausscheidungen ausgewertet werden. Die Ausscheidungsradien sind durch das rapide Wachstum bereits zu groß, um aufgelöst zu werden.

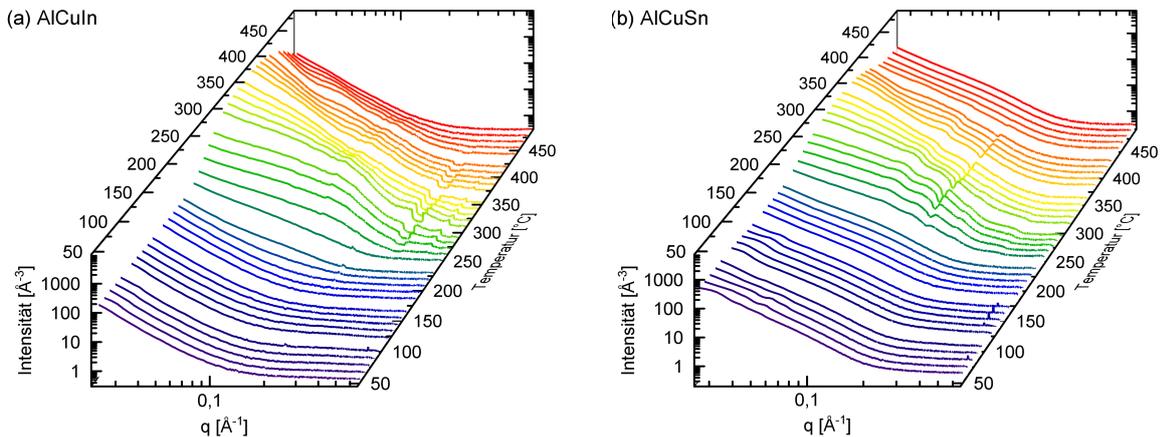


Abbildung 4.22: Temperaturabhängige in-situ SAXS-Messung an AlCuIn (a) und AlCuSn (b): Die dargestellten Streukurven wurden während einer Heizrampe von 20 K/min aufgenommen. Die Streukurven wurden über jeweils vier Probenpositionen gemittelt zur Berücksichtigung verschiedener Orientierungen der Körner in der polykristallinen Probe. Die angegebene Temperatur bezieht sich auf den Beginn der Aufnahme der an dritten Probenposition.

Die Ergebnisse aus der Modellierung nach dem erweitertem Guinier-Porod-Modell (siehe Kapitel 3.2.3) sind zusammen mit einigen gefitteten Streukurven in Abbildung 4.23 dargestellt. In Abbildung 4.23 (a) erkennt man vor allem bei AlCuIn den charakteristischen Übergang der q^{-2} - zur q^{-4} -Proportionalität. Der q -Wert dieses Übergangs ist proportional zur Dicke t der Ausscheidung (vgl. Abbildung 3.7). Der Verlauf von Ausscheidungsdicke und relativem Volumenanteil ist in Abbildung 4.23 (b) gezeigt. In AlCuIn erkennt man ein Wachstum der Plättchendicke ab ca. 250 °C. An diesem Punkt beobachtet man gleichzeitig einen Anstieg des Volumenanteils der Ausscheidungen. Dies ist sehr wahrscheinlich mit der Nukleation der θ' -Phase in Verbindung zu bringen, was exzellent mit den Ergebnissen aus XAFS (Abbildung 4.20) und DSC (Abbildung 4.18) korreliert. Die maximale Dicke von 28 Å bestätigt die Beobachtungen aus der Literatur von nur wenigen Einheitszellen dicken θ' -Ausscheidungen [Bou12]. Den maximalen Volumenanteil beobachtet man bei ca. 320 °C, gefolgt von einem raschen Abfall. Dies könnte zum einen mit einer Vergrößerung der Ausscheidungen zusammenhängen, oder aber auch für die zuvor erwähnten diskreten θ' -Varianten sprechen, wovon sich die thermisch instabileren hier bereits auflösen. Der Anstieg des Volumenanteils bei 220 °C zeigt sich in AlCuSn etwas früher als in AlCuIn, während die Dicke der Ausscheidungen zunächst mit ca. 25 Å nahezu konstant bleibt. Dieser leichte Vorsprung in der θ' -Bildung der Sn-haltigen

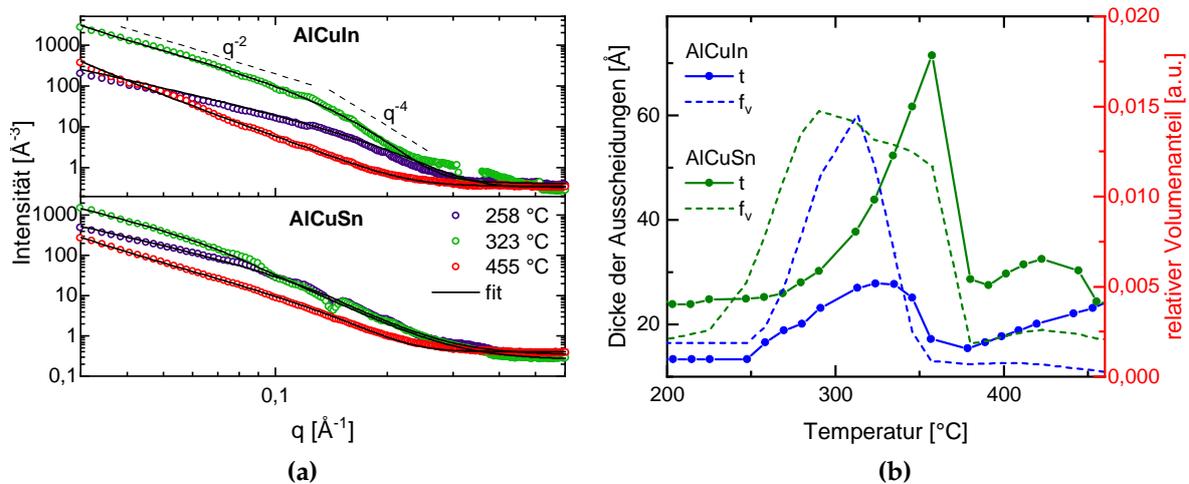


Abbildung 4.23: (a): Darstellung einiger ausgewählter Streukurven von AlCuIn und AlCuSn mit den zugehörigen Modellfits. Die q^{-2} -Steigung ist charakteristisch für zylindrische Partikel. Der Übergangspunkt in die anschließende Porod-Region (q^{-4} -Abhängigkeit) ist proportional zur Dicke t der Ausscheidungen (b): Parameter aus der Modellierung in Abhängigkeit der Temperatur: Dicke der Ausscheidungsplättchen t sowie der relative Volumenanteil der Ausscheidungen f_v .

Legierung konnte auch zuvor in der XAFS beobachtet werden (siehe Abbildung 4.20). Möglicherweise besteht hier ein Zusammenhang mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.2.2, in dem eine etwas höhere Stabilität der In-Leerstellen-Paare in den binären Legierungssystemen postuliert wurde. Die zunächst konstante Dicke der Ausscheidungen passt mit ca. 25 \AA auch zu den von Bourgeois et al. beobachteten „magischen Dicken“ zwischen zwei und vier Einheitszellen (12 – 24 \AA) [Bou12]. Zwischen 300 $^{\circ}\text{C}$ und 400 $^{\circ}\text{C}$ wachsen die Ausscheidungen in ihrer Dicke, während der Volumenanteil leicht abfällt. Dieser Temperaturbereich markiert das Ende der θ' -Bildung in der DSC-Kurve (Abbildung 4.18), was eine Vergrößerung der Ausscheidungen erklären würde. Für Temperaturen > 400 $^{\circ}\text{C}$ befindet man sich bereits im Auflösungsbereich der θ' -Phase, weshalb der Volumenanteil rapide abfällt.

4.3.3 Alterung der Legierungen an Raumtemperatur

Die Alterung von Aluminiumlegierungen an Raumtemperatur (RT), auch Kaltauslagerung genannt, wurde 1906 von Alfred Wilm an magnesiumhaltigen Legierungen zufällig entdeckt und 1909 als *Duraluminium* patentiert [Dup04]. Auch heute noch ist die Kaltauslagerung technologisch, vor allem für Al-Cu-Mg und Al-Mg-Si Legierungen, von hoher Bedeutung [Ost15]. Bereits in Kapitel 4.3.2 wurde die Unterdrückung der GP-Zonen-Bildung im Beisein der Spurenelemente In und Sn angesprochen. Im Folgenden soll der Einfluss der ver-

schiedenen Begleitelemente auf die Kupferdiffusion bei Raumtemperatur beleuchtet werden.

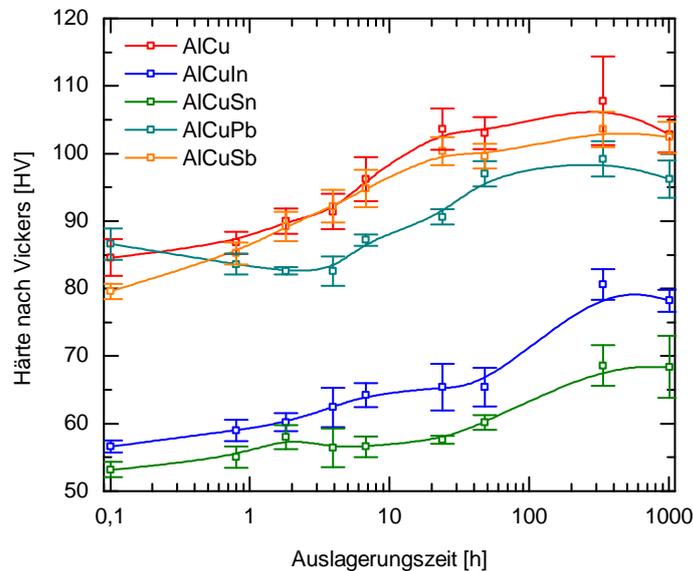


Abbildung 4.24: Härteverlauf nach Vickers für die verschiedenen ternären Legierungssysteme bei Auslagerung an Raumtemperatur. Die Prüfkraft betrug 500 gf bei einer Einwirkdauer von 30 s (HV 0,5/30). Dargestellt sind die Mittelwerte inklusive Standardabweichung aus jeweils fünf Einzelmessungen.

Die Härteentwicklung der bei RT untersuchten Legierungssysteme ist in Abbildung 4.24 aufgetragen. Korrespondierend zu den DSC-Kurven in Kapitel 4.3.2 lassen sich die Proben erneut in zwei Gruppen ähnlichen Verlaufs aufteilen. AlCu, AlCuPb und AlCuSb zeigen alle eine gleichartige Entwicklung der Härte über die Zeit. Kurz nach dem Abschrecken erhält man Härtewerte nach Vickers um 85 HV, welche in den ersten 24 h kontinuierlich auf ca. 100 HV ansteigen. Lediglich AlCuPb zeigt einen leicht verzögerten Härteanstieg in den ersten 7 h und erreicht im allgemeinen eine etwas geringere Härte. Ab 48 h Auslagerungszeit stagniert die Aushärtung für alle Legierungen und man erkennt nur noch einen leichten Härteanstieg. Bei 1000 h Kaltauslagerung zeigt sich sogar ein Abfall der Härte für alle Proben. Die Härtekurven für AlCuIn und AlCuSn hingegen liegen, mit Anfangswerten von ca. 55 HV bishin zu ca. 80 HV für AlCuIn und 70 HV für AlCuSn, deutlich unter denen der anderen drei untersuchten Legierungen. Hier macht sich erneut der immense Einfluss von In bzw. Sn auf die Leerstellenbeweglichkeit bemerkbar. Nichtsdestotrotz ist ein kontinuierlicher Härteanstieg für beide Proben zu beobachten. Dies spricht gegen ein vollständiges Blockieren des Cu-Transports, aufgrund der Leerstellenbindung durch In und Sn, und damit für die Bildung von zumindest wenigen bzw. kleinen Cu-Agglomerationen zur Behinderung der Versetzungsbewegung.

Zudem ist anzumerken, dass AlCuIn stets etwas höhere Härtewerte als AlCuSn über den gesamten Auslagerungszeitraum zeigt.

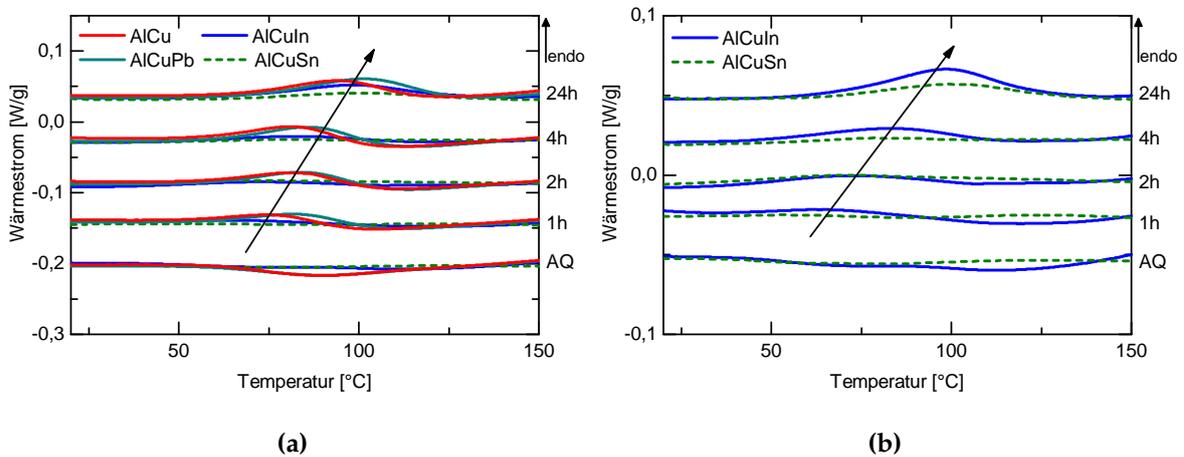


Abbildung 4.25: (a): DSC-Kurven (Heizrate 20 K/min) der AlCu-, AlCuPb-, AlCuIn- und AlCuSn-Legierungen nach Raumtemperaturlagerung. Die Auslagerungszeiten der Proben sind jeweils rechts neben den Kurven dargestellt. Der Fokus liegt hier auf dem Auflösungspeak der, während der RT-Auslagerung gebildeten, Cu-Cluster im Temperaturbereich von ca. 50 °C bis 100 °C. AlCu sowie AlCuPb zeigen bereits einen Reaktionspeak nach 1 h, während AlCuIn und AlCuSn eine deutlich verzögerte Clusterbildung aufweisen. (b): Vergrößerte Skala zur besseren Visualisierung des Reaktionspeaks für AlCuIn und AlCuSn.

Zum Verständnis des Härteanstiegs bei Raumtemperatur betrachtet man die Thermogramme in Abbildung 4.25. Aufgetragen ist der Temperaturbereich des ersten endothermen Peaks von ca. 50 °C bis 100 °C. Dieser Peak ist der Auflösung von Cu-Clustern zuzuordnen, d. h. der frühen Agglomeration von Cu-Atomen zu Bereichen erhöhter Konzentration (siehe auch Kapitel 3.2.3). Petschke et al. sprechen auch von „pre-GP(I)-zones“, also erste Anreicherungen weniger Cu-Atome auf den {100}-Ebenen der Al-Matrix [Pet18]. Entscheidend ist die Unterscheidung dieser Auflösungsreaktion von der Auflösung der GP(I)-Zonen, welche erst bei deutlich höheren Temperaturen stattfindet (siehe Abbildung 4.12). Wie auch in der Härteentwicklung zeigen die DSC-Kurven von AlCu und AlCuPb ähnliche Ergebnisse. Bereits nach 1 h Kaltauslagerung erkennt man die zuvor erwähnte endotherme Reaktion der Cu-Cluster-Auflösung. Mit steigender Auslagerungszeit bis zu 4 h erkennt man eine leichte Verschiebung des Peaks zu höheren Temperaturen sowie ein Wachstum der Peakfläche, was für Clusterwachstum bzw. Anstieg der Clusteranzahl spricht. Dies ist nach 24 h nochmals ausgeprägter zu beobachten, was sich auch im beträchtlichen Härteanstieg bemerkbar macht.

Für AlCuIn und AlCuSn erkennt man in Abbildung 4.25 (a) bis 24 h Auslagerungszeit nur eine leichte Andeutung des Auflösungspeaks der Cu-Cluster, aufgrund der Behinderung des Cu-Transportes durch die stark an Leerstellen bindenden In- und Sn-Atome. Wie schon

bei den Härtemessungen erwähnt (siehe auch Abbildung 4.24), ist jedoch kein vollständiges Ausfrieren der Cu-Diffusion zu erwarten. Deshalb sind in Abbildung 4.25 (b) die Ergebnisse der AlCuIn und AlCuSn-Proben zur besseren Erkennbarkeit der Reaktionen auf einer vergrößerten Skala dargestellt. Man erkennt, ähnlich wie bei AlCu und AlCuPb, ein kontinuierliches Wachstum des Peaks mit steigender Auslagerungszeit, jedoch mit deutlich geringeren Peakamplituden. Dies ist zunächst verwunderlich, da in Kapitel 4.2 von bis zu 150 °C stabilen Spurenelement-Leerstellen-Verbindungen gesprochen wurde. Hierbei ist anzufügen, dass das „Leerstellen-Trapping“ nicht als statischer, sondern dynamischer Prozess zu betrachten ist [Iva18a]. Das heißt, Leerstellen verbringen zwar die meiste Zeit in der Nähe eines In- oder Sn-Atoms, können sich aber mit statistisch geringer Wahrscheinlichkeit ablösen und ein Cu-Atom bei der Diffusion unterstützen.

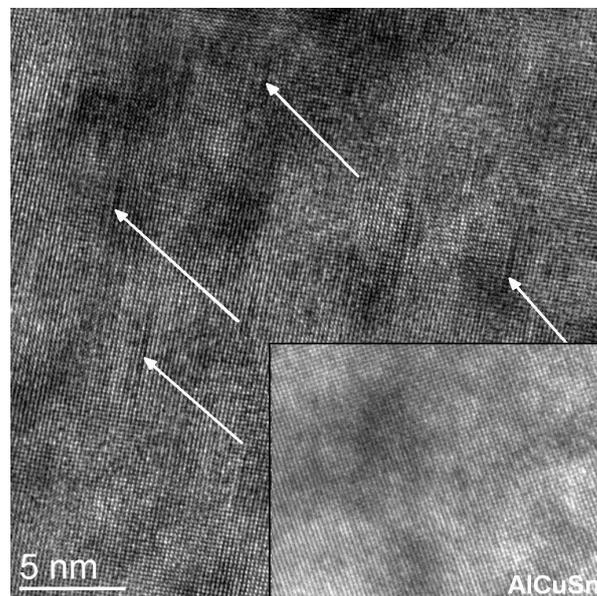


Abbildung 4.26: HRTEM-Aufnahme einer bei Raumtemperatur ausgelagerten (≈ 1000 h) AlCu-Probe. Man beobachtet bereits GP(I)-Zonen im Größenbereich von 3 – 5 nm, angezeigt durch die Pfeile. Das Inset zeigt die AlCuSn-Probe im selben Zustand. Hier können keine GP(I)-Zonen aufgelöst werden [Lot20]. Aufnahmen: U. Mühle (Projektpartner TU Dresden) (persönliche Kommunikation, 22. November, 2018).

Ein Blick auf die Mikrostruktur der Proben bestätigt die Beobachtungen aus den DSC-Messungen. In Abbildung 4.26 sind HRTEM-Aufnahmen von AlCu und AlCuSn im kaltausgelagerten Zustand (≈ 1000 h bei RT) dargestellt. Die Mikrostruktur von AlCu zeigt bereits kleine GP(I)-Zonen mit Durchmessern von ca. 3 – 5 nm auf den $\{100\}$ -Ebenen der Al-Matrix, erkennbar durch die leichten Schatten im HRTEM-Bild. In AlCuSn hingegen ist die Agglomeration der Cu-Atome durch die Beigabe von Sn stark retardiert, weshalb im TEM, selbst nach 1000 h

bei RT, keine Ausscheidungen oberhalb der Auflösungsgrenze sichtbar gemacht werden können.

4.3.4 Alterung der Legierungen bei 150 °C

Die Auswirkungen von Spurenelementen wie Sn in Al-Cu-Legierungen auf das Verhalten bei Warmauslagerung wurde in der Literatur bereits vielerseits untersucht [Rin95; Bou05; Bou06; Hom06; Hom12; Bou12]. Jedoch stützen sich diese Studien meist ausschließlich auf bildgebende Methoden und sind damit, aufgrund der oft aufwändigen Probenpräparation, auf stabile Auslagerungszustände limitiert. Ziel hier ist es, durch Kombination verschiedenster Messmethoden ein umfassendes Bild über den gesamten Ausscheidungsprozess zu bekommen.

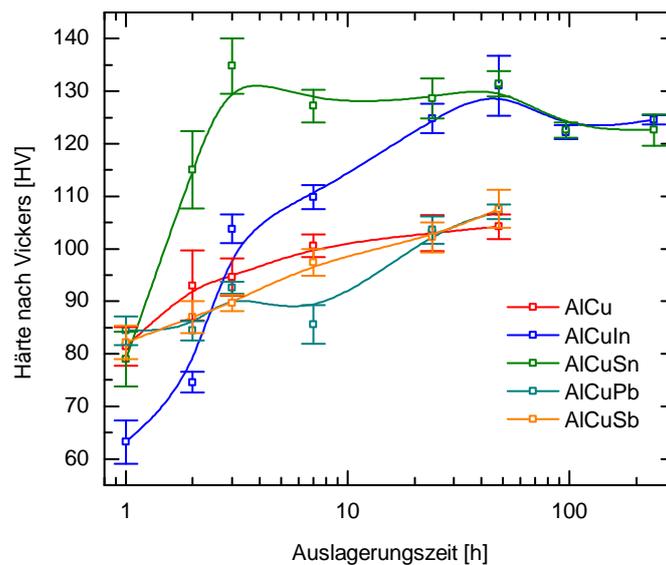


Abbildung 4.27: Härteverlauf nach Vickers (HV 0,5/30) für die verschiedenen ternären Legierungssysteme ausgelagert bei 150 °C. Dargestellt sind die Mittelwerte inklusive Standardabweichung aus jeweils fünf Einzelmessungen.

Abbildung 4.27 zeigt den Verlauf der Härte für AlCu mit und ohne beigesetzte Spurenelemente. Für AlCu, AlCuPb und AlCuSb ist ein ähnliches Verhalten, wie schon bei Raumtemperatur zu beobachten. Man erkennt einen geringen Härteanstieg innerhalb der ersten Stunden bis auf ca. 100 HV nach 48 h. Der Verlauf ist für die drei Legierungen nahezu identisch, lediglich AlCuPb zeigt erneut ein leicht verzögertes Verhalten bis zu 7 h bei 150 °C. Allgemein ist zu sagen, dass für AlCu/Pb/Sb bei gegebenen Auslagerungszeiten 150 °C nicht ausreicht, um eine effizienter

härtende Ausscheidungsstruktur als bei Raumtemperatur auszubilden.

Eine erneut deutlich verschiedene Härteentwicklung zeigen die beiden mit In bzw. Sn versetzten Proben. Sofort auffällig ist der immense Härteanstieg nach nur wenigen Stunden Auslagerung bei 150 °C auf Werte von bis zu 135 HV. Damit ergibt sich ein Härtezuwachs von über 100% im Vergleich zur Kaltauslagerung und von über 30% gegenüber der AlCu-Referenz. Ein Grund für dieses Verhalten muss in der Verfügbarkeit überschüssiger, durch die Spurenelemente konservierter Leerstellen liegen. Jedoch muss auch ein Prozess existieren, welcher bei der Bildung einer extrem effizient härtenden Ausscheidungsstruktur assistiert. Außerdem anzumerken ist das verzögerte Alterungsverhalten von AlCuIn gegenüber AlCuSn. AlCuSn erreicht bereits nach 4 h sein Härtemaximum und bleibt danach bis ca. 48 h bei 150 °C auf einem konstanten Niveau. AlCuIn hingegen passiert erst nach 4 h Auslagerung die Härtekurve von AlCu und erreicht das Härtemaximum nach 48 h.

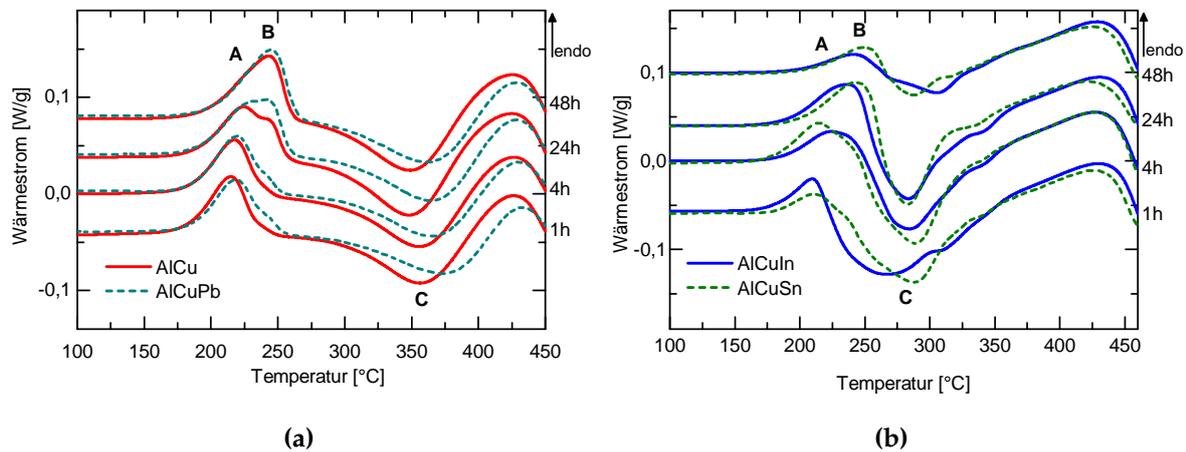


Abbildung 4.28: (a): DSC-Kurven von AlCu und AlCuPb ausgelagert für verschiedene Zeiten bei 150 °C. (b): Korrespondierende Thermogramme für AlCuIn und AlCuSn. A, B und C markieren die Auflösungs- bzw. Bildungspeaks der in der Legierung vorherrschenden Ausscheidungen. Die Heizrate betrug jeweils 20 K/min.

In Korrelation zu den Vickers-Härte-Messungen sind in Abbildung 4.28 die DSC-Kurven der Legierungen nach Auslagerung bei 150 °C dargestellt. AlCu und AlCuPb unterscheiden sich erneut nur gering voneinander (Abbildung 4.28 (a)). Für alle Kurven zeigt sich zunächst ein reaktionsfreier Bereich bis ca. 175 °C. Nach 1 h erkennt man einen endothermen Peak A, welcher der Auflösung von, bei der Auslagerung gebildeten, GP(I)-Zonen zuzuordnen ist. Für längere Auslagerungszeiten wächst Peak A und verschiebt sich zu höheren Temperaturen, was für ein Wachstum der Ausscheidungsgröße und des Volumenanteils spricht und sich entsprechend durch einen Härteanstieg bemerkbar macht. Nach 24 h bei 150 °C erkennt man die Ausbildung eines weiteren endothermen Peaks B. Die Überlagerung der beiden Reaktionen indiziert eine Koexistenz von GP(I)- und GP(II)-Zonen/ θ'' -Ausscheidungen. Weitere 24 h Auslagerungszeit

sorgen für einen ausgeprägten Reaktionspeak **B** und damit für eine zunehmende Bildung an θ'' -Ausscheidungen, was die Härte nur noch geringfügig erhöht. Der breite exotherme Peak **C** im Temperaturbereich von 250 °C bis 400 °C stellt den Bildungspeak der θ' -Phase dar, welcher über den gesamten Auslagerungszeitraum konstant bleibt.

Die Ergebnisse für AlCuSn und AlCuIn sind in Abbildung 4.28 (b) aufgetragen. Nach einer 1 h Auslagerung bei 150 °C zeigt sich für AlCuIn, ähnlich wie bei AlCu, eine endotherme Reaktion (Peak **A**) korrespondierend zur Bildung von GP-Zonen. Auffällig ist die etwas geringere Peakfläche und Amplitude im Vergleich zu AlCu, was sich gleichzeitig in der deutlich geringeren Härte (vgl. Abbildung 4.27) widerspiegelt. Bei AlCuSn hingegen erkennt man bereits nach 1 h eine sich andeutende Schulter in Peak **A**, die sich mit längeren Auslagerungszeiten weiter ausprägt. Die hier, während der Auslagerung, gebildete Ausscheidungsstruktur ist für den immensen Härteanstieg in AlCuSn verantwortlich. Es bilden sich zum einen θ'' -Strukturen und vermutlich bereits frühe Varianten der θ' -Ausscheidung [Bou12]. Aus der Literatur ist die bevorzugte Bildung von θ' im Beisein von Elementen wie Sn oder In bekannt [Sil02]. Dies macht sich auch in der Verschiebung des Bildungspeaks **C** zu niedrigeren Temperaturen bemerkbar. Für AlCuIn beobachtet man die Ausbildung von Peak **B** nach 4 h Auslagerungszeit, was auch der Zeitraum ist, an dem die Härtekurve die der AlCu-Referenzlegierung passiert. Nach 48 h ist die θ' -Bildung in beiden Legierungen schon deutlich fortgeschritten, erkennbar am Rückgang des Bildungspeaks **C**. Weiteres Auslagern führt bereits zu einer leichten Überalterung der Legierung, womöglich durch Vergrößern der Ausscheidungen.

Betrachtet man nun die Mikrostruktur der AlCu-Legierung in Abbildung 4.29, bestätigen sich die Beobachtungen aus den DSC-Ergebnissen. Es zeigen sich hauptsächlich θ'' -Ausscheidungen im Größenbereich von 20 – 40 nm. Die θ'' -Phase lässt sich durch die kleinen Spots auf den Linien zwischen den hellen Matrixreflexen im Beugungsbild identifizieren. Zudem sind einige isolierte θ' -Partikel (ca. 100 – 120 nm) zu erkennen. Die Umgebung der großen Ausscheidungen ist durch deren Wachstum kupferärmer, weshalb sich um diese sogenannte ausscheidungsfreie Zonen (*engl. precipitate free zones, PFZ*) bilden.

Abbildung 4.30 zeigt eine Zusammenstellung einiger TEM-Aufnahmen von AlCuIn und AlCuSn in verschiedenen Zuständen. Nach 1 h erkennt man größtenteils kleine, dicht gelegene GP(I)-Zonen in der Mikrostruktur. In AlCuSn zeigen sich zudem erste sphärische Sn-Ausscheidungen, ähnlich der binären AlSn-Legierung (siehe Kapitel 4.2). Die korrespondierenden In-Partikel finden sich in AlCuIn erst nach 4 h Auslagerungszeit. In Abbildung 4.30 (c) und (d) ist die Mikrostruktur durch dicht gepackte GP(II)-Zonen dominiert, welche letztendlich für den rapiden Härteanstieg verantwortlich sind. Vor allem in AlCuSn sind auch einige θ' -Ausscheidungen zu erkennen, was im Einklang mit den DSC-Daten ist. Für die schnelle Nukleation der Ausscheidungen ist der Überschuss an konservierten thermischen Leerstellen durch die Spuren an In und Sn in den Legierungen verantwortlich. Diese werden

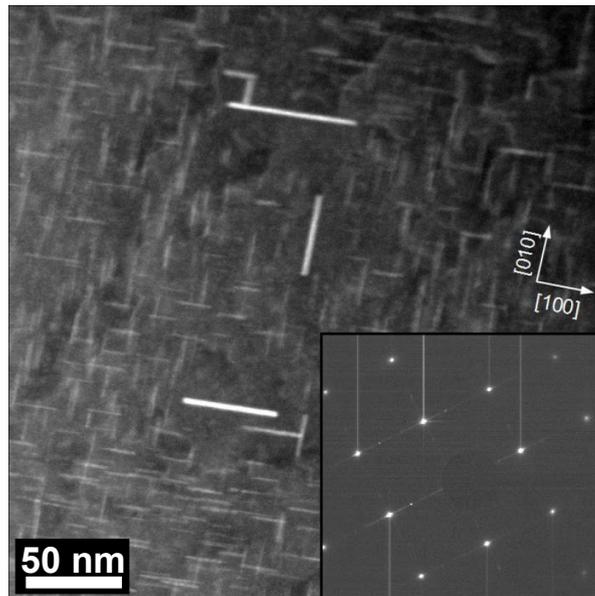


Abbildung 4.29: STEM-Dunkelfeld von AlCu ausgelagert bei 150 °C für 48 h. Die Mikrostruktur ist geprägt durch einen hohen Volumenanteil an GP-Zonen mit Durchmessern von ca. 20 nm bis 40 nm. Vereinzelt erkennt man größere θ' -Partikel (100 – 120 nm). Um die θ' -Ausscheidungen bilden sich dabei sogenannte PFZs. Der Bildeinsatz zeigt das Sekundärelektronen-Beugungsbild [Lot20]. Aufnahmen: U. Mühle (Projektpartner TU Dresden) (persönliche Kommunikation, 22. November, 2018).

vermutlich bei der Bildung der sphärischen In/Sn-Ausscheidungen freigesetzt, sobald die thermische Stabilität der Leerstellen-Spurenelement-Komplexe nicht mehr ausreicht. Nach 48 h bei 150 °C zeigt sich schließlich die schon erwähnte, bevorzugte Bildung von dünnen und gleichmäßig verteilten θ' -Ausscheidungen (siehe Abbildung 4.30 (e, f)). Die Mikrostruktur von AlCuIn und AlCuSn sieht nun nahezu identisch aus, was sich auch in der Härte der Legierungen widerspiegelt.

4.3.5 Alterung von Al-Cu-In und Al-Cu-Sn bei 200 °C

Erhöht man die Auslagerungstemperatur von 150 °C auf 200 °C, legen AlCuIn und AlCuSn ein etwas anderes Verhalten an den Tag. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 4.31 die Härtekurve der beiden Legierungen aufgetragen. Auffällig ist der, im Vergleich zu 150 °C, noch schnellere Härteanstieg bis zum Härtemaximum nach nur 2 h Auslagerungszeit. Zudem zeigen AlCuIn und AlCuSn im Rahmen des Fehlers einen nahezu identischen Verlauf und damit kaum Unterschiede in der Alterungskinetik.

Untersucht man die bei 200 °C ausgelagerten Proben im DSC, fällt zunächst ein reaktionsfreier

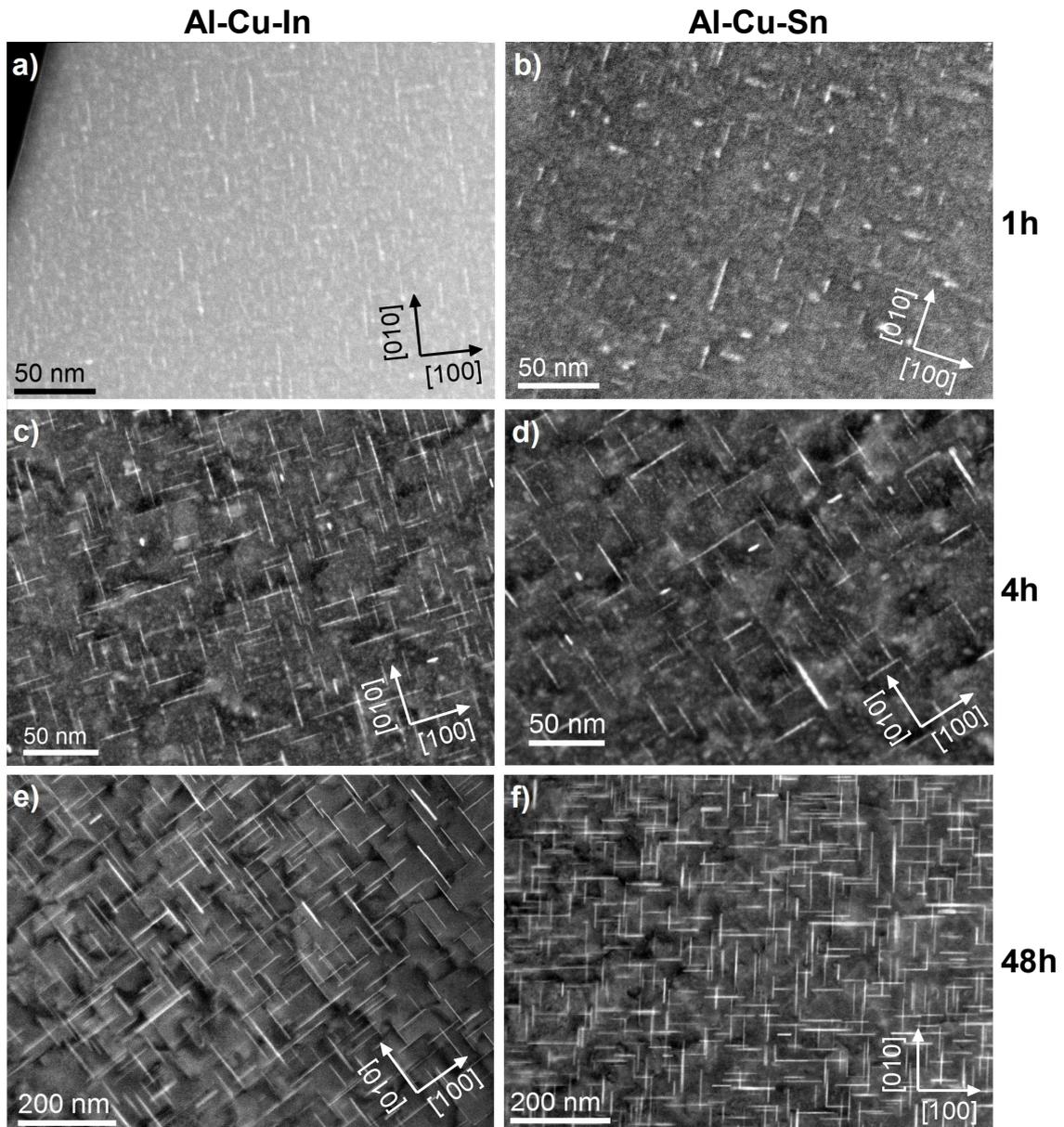


Abbildung 4.30: TEM-Aufnahmen von AlCuIn (a, c, e) und AlCuSn (b, d, f) ausgelagert bei 150 °C für 1 h (a, b), 4 h (c, d) und 48 h (e, f). In (a) und (b) ist die Mikrostruktur dominiert durch kleine GP(I)-Zonen. In AlCuSn können zudem kleine Sn-Ausscheidungen detektiert werden, welche in AlCuIn nicht zu finden sind. (c) und (d) zeigen vorwiegend GP(II)-Zonen mit Durchmessern von 20 – 40 nm. In beiden Legierungen erkennt man kleine globulare In bzw. Sn-Partikel getrennt von den Cu-haltigen Ausscheidungen. Die Mikrostruktur nach 48 h zeigt ein dichtes, fein verteiltes Netzwerk an dünnen θ' -Plättchen [Lot20]. Aufnahmen: U. Mühle (Projektpartner TU Dresden) (persönliche Kommunikation, 22. November, 2018).

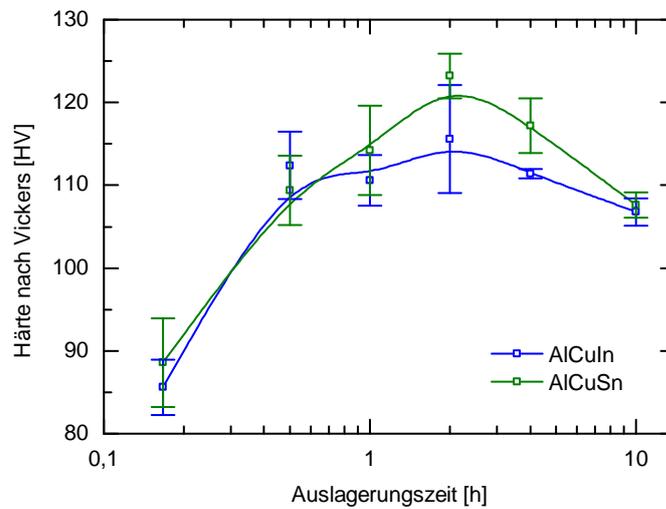


Abbildung 4.31: Vickers-Härte (HV 0,5/30) der bei 200 °C ausgelagerten AlCuIn und AlCuSn-Legierungen. Dargestellt sind die Mittelwerte inklusive Standardabweichung aus jeweils fünf Einzelmessungen.

Bereich bis ca. 250 °C ins Auge (siehe Abbildung 4.32 (a)). Das heißt, der Existenzbereich von GP-Zonen wird hier nahezu übersprungen und es sind hauptsächlich θ' -Ausscheidungen in den Proben zu erwarten. Dies bestätigt sich im starken Rückgang des θ' -Bildungspeaks **A** in den ersten 4 h der Auslagerung. Das Schrumpfen des Peaks kann als Minderung der θ' -Bildung in der Probe interpretiert werden, da ein Großteil des gelösten Cu bereits durch die Auslagerung als θ' ausgeschieden ist. Vergleicht man nun die Ergebnisse von AlCuIn und AlCuSn, lässt sich, im Einklang mit den Härtekurven, ein allgemein ähnlicher Verlauf im DSC erkennen. Vor allem nach 2 h Auslagerung, am Härtemaximum, sind die DSC-Kurven nahezu identisch. Die hier gebildete Mischung an Ausscheidungen scheint die Versetzungsbewegung besonders effektiv zu behindern. Für längere Auslagerungszeiten nimmt die Härte der Proben rapide ab. In Abbildung 4.32 (a) ist exemplarisch dafür die DSC-Kurve von AlCuSn nach 24 h bei 200 °C aufgetragen. Die θ' -Bildung (Peak **A**) scheint hier vollständig abgeschlossen zu sein und es zeigt sich lediglich eine endotherme Reaktion **B**. Dieser Peak ist vermutlich der Auflösung kleinerer Varianten von θ' zuzuordnen und konnte vorher durch die Überlagerung mit Peak **A** nicht erkannt werden. Zum Vergleich zeigt Abbildung 4.32 (b) das Verhalten der AlCu-Referenzlegierung bei 200 °C. Es zeigt sich ein dominanter endothermer Peak **A** für alle Auslagerungszustände, welcher der Auflösung von θ'' zuzuordnen ist. Erst nach ca. 12 h bei 200 °C erkennt man einen Rückgang im θ' -Bildungspeak **B**. Im Gegensatz zu den mit In oder Sn versetzten Legierungen, scheint es im binären AlCu energetisch äußerst aufwändig zu sein θ' -Ausscheidungen direkt, ohne vorher eingebrachte Nukleationsplätze, wie beispielsweise

Versetzungen durch Recken der Legierung, zu bilden. Zudem müssen für die Bildung und das Wachstum von θ' -Partikeln die bereits homogen gebildeten GP(I)- und GP(II)-Zonen aufgelöst werden, um eine ausreichende Menge an gelösten Cu-Atomen zur Verfügung zu stellen.

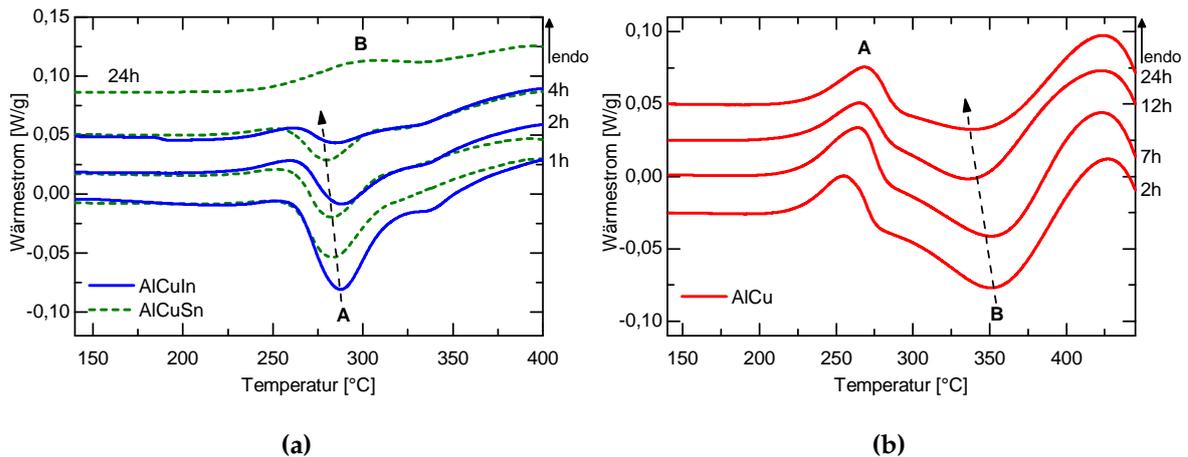


Abbildung 4.32: (a): DSC-Kurven der AlCuIn und AlCuSn-Legierungen ausgelagert für verschiedene Zeiten bei 200 °C. Für Auslagerungszeiten ≤ 4 h beobachtet man den Rückgang des exothermen Peaks A. Nach 24 h zeigt sich eine endotherme Reaktion B. (b): Auslagerung von AlCu bei 200 °C im Vergleich.

In Abbildung 4.33 sind Detailaufnahmen aus der Mikrostruktur von den peak-aged (2 h bei 200 °C) AlCuIn- und AlCuSn-Legierungen aufgetragen. Man erkennt einige größere (≈ 150 nm) θ' -Ausscheidungen. In diesem Fall ist es möglich ein Ausscheidungsplättchen „face-on“, also mit Blick auf die kohärenten Deckflächen, sichtbar zu machen (erkennbar durch den schattenartigen Kontrast in der TEM-Aufnahme). An vielen dieser Ausscheidungen findet man kleine, sphärische Partikel, welche sich im EDX als In- bzw. Sn-Ausscheidungen identifizieren lassen. Über die exakte Rolle dieser Spurenelementpartikel an den Grenzflächen der θ' -Ausscheidungen wird in der Literatur spekuliert. Zum einen wird über Sn-Ausscheidungen in AlCuSn als heterogene Nukleationszentren für die sonst nur schwer homogen nukleierende θ' -Phase diskutiert [Rin95; Hom06]. Dies wäre im Einklang mit den Beobachtungen aus der DSC, wo man bei 200 °C Auslagerungstemperatur in AlCu erst nach längerer Zeit eine Bildung von θ' beobachten kann. Andere Autoren sprechen sich für eine Herabsetzung der Grenzflächenenergie zwischen der Al-Matrix und den inkohärenten Kanten der θ' -Phase, im Beisein von Sn aus [Bou12].

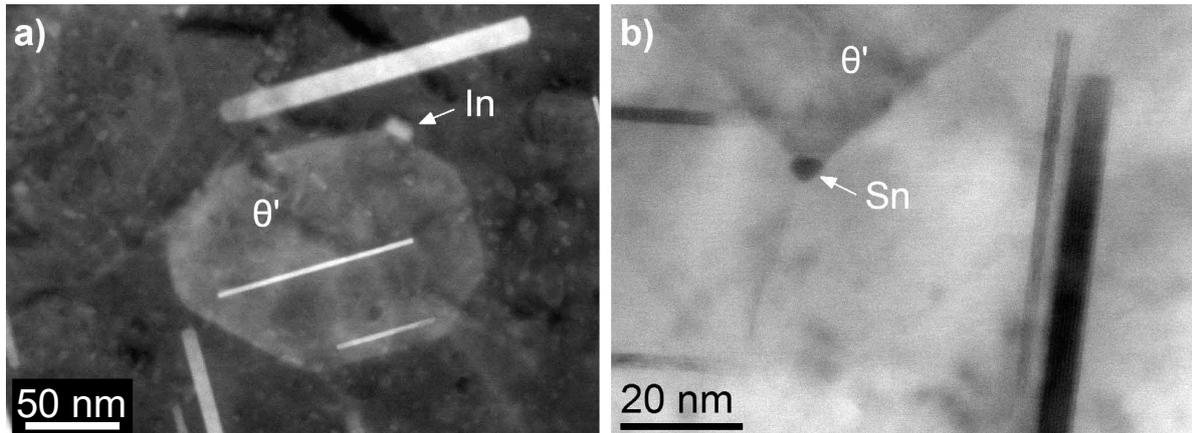


Abbildung 4.33: TEM-Aufnahme von AlCuIn und AlCuSn ausgelagert für 2 h bei 200 °C. Die Mikrostruktur zeigt vorwiegend große θ' -Ausscheidungen. Zudem sind ca. 5 – 10 nm große In- und Sn-Partikel an den θ' -Plättchen zu erkennen [Lot20]. Aufnahmen: U. Mühle (Projektpartner TU Dresden) (persönliche Kommunikation, 22. November, 2018).

4.3.6 Einfluss von In und Sn auf die Ausscheidungskinetik von Al-Cu

Die Ausscheidungs- bzw. Clusterbildung beginnt in AlCu-Legierungen bereits bei Raumtemperatur direkt nach dem Abschrecken der Proben. Die hochmobilen eingeschreckten Leerstellen sorgen für den Transport der gelösten Legierungsatome. Mit Methoden wie SAXS ist es möglich diese frühen Entmischungszustände zu quantifizieren. Dafür nutzt man das, in Kapitel 3.2.3 beschriebene, Cluster-Modell, welches Agglomerationen von Legierungsatomen über Konzentrationsfluktuationen beschreibt. Aus dem Modell lassen sich sowohl Größe der Cluster ξ als auch die mittlere Anzahl an Überschuss-Cu-Atomen $\overline{n_{Cu}^2}$ bestimmen. Letztere kann als Maß für die Anzahl der Cluster angesehen werden [Iva18b]. Die Bildung dieser Cluster sorgt für den Härteanstieg der Legierung schon nach kurzer Zeit bei RT. Zudem dienen sie als Nukleationskeime für GP(I) bzw. GP(II)-Zonen bei höheren Temperaturen. Um den signifikanten Einfluss von In und Sn auf die Leerstellenbeweglichkeit und damit auf die Bildung dieser Cluster zu verstehen, genügt ein Blick in Abbildung 4.34. Abbildungen 4.34 (a), (b) und (c) zeigen die Streukurven von AlCu, AlCuSn und AlCuIn zusammen mit einigen beispielhaften Modellfits. In Abbildung 4.34 (d) sind die Ergebnisse der Modellierung für AlCu im Vergleich zu AlCuSn und AlCuIn während der ersten Stunden der Entmischung bei Raumtemperatur dargestellt. Man erkennt sofort den immensen Unterschied zwischen der Referenzlegierung und den mit Spurenelementen versetzten Legierungen. Die Clustergröße in AlCu ist mit anfangs 4 Å bis ca. 5 Å am Ende, mehr als doppelt so groß wie in AlCuIn und AlCuSn. Für die Anzahl der Überschuss-Cu-Atome ergibt sich sogar ein Unterschied von mehr als einer Größenordnung. In Al-Cu beobachtet man mit $\overline{n_{Cu}^2} \approx 20 \text{ nm}^{-3}$ bereits direkt nach dem

Abschrecken signifikantes Clustering. Für AlCuIn und AlCuSn hingegen kann in den ersten 20 min nahezu keine Korrelation festgestellt werden, was zu Clustergrößen von $< 2 \text{ \AA}$ und einem Überschuss von $< 2 \text{ Cu-Atomen pro nm}^3$ führt. Zum Ende der Auslagerung misst man $\xi \approx 2.5 \text{ \AA}$ und $\overline{n_{\text{Cu}}} \approx 4 \text{ nm}^{-3}$. Diese Ergebnisse quantifizieren nochmals den signifikanten Einfluss von In und Sn auf die Clusterbildung bei Raumtemperatur. Es zeigt sich jedoch auch hier kein vollständig eingefrorener Prozess, sondern eher eine extreme Verlangsamung des Clusterings aufgrund des dynamischen Leerstellentrappings [Iva18a]. Im Einklang mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.3.3 zeigen AlCuIn und AlCuSn untereinander nur geringfügige Unterschiede bei Raumtemperatur.

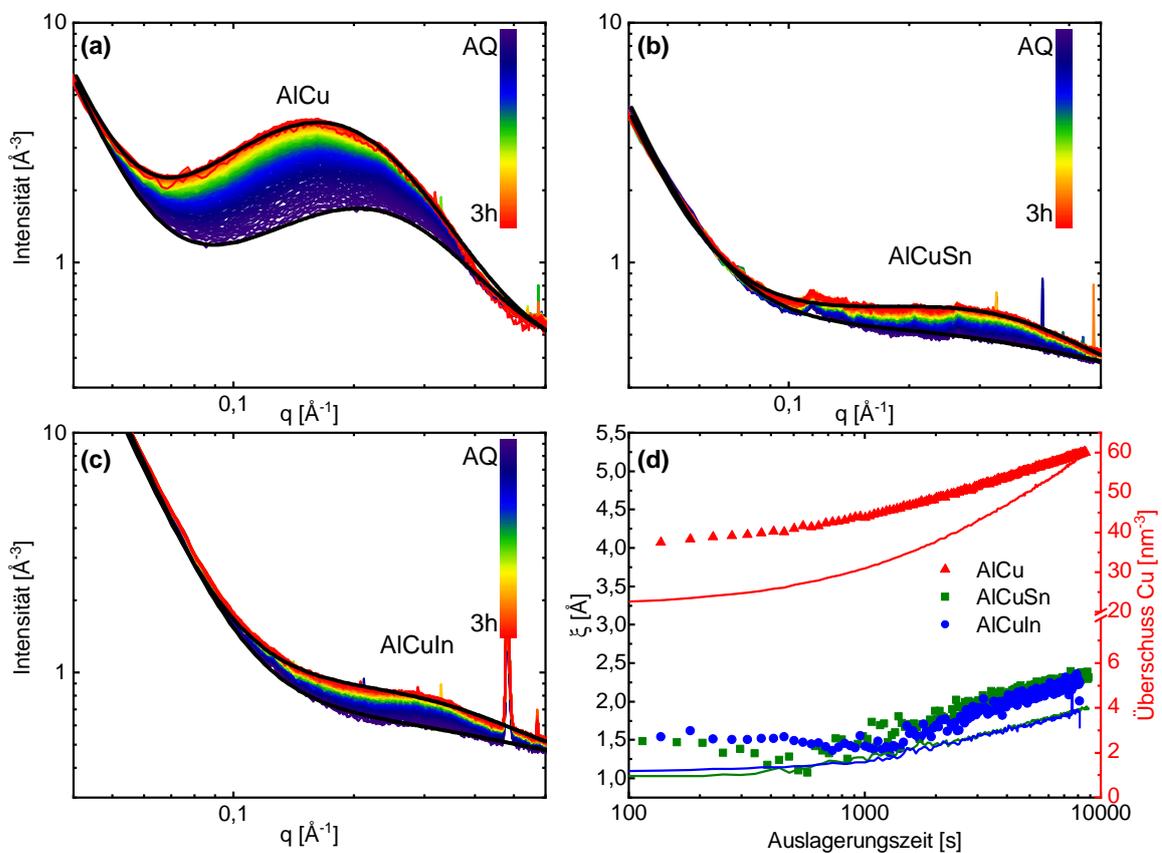


Abbildung 4.34: (a): Streukurven von AlCu (a), AlCuSn (b) und AlCuIn (c) während der frühen Entmischungszustände bei RT. Die Modellfits sind beispielhaft als schwarze Linien dargestellt. (d): Parameter aus Modellfit: Clustergröße ξ (Symbole) und Cu-Überschuss (Linien) [Lot19].

Um eine Idee von der Ausscheidungskinetik bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ zu bekommen, wurden in-situ SAXS-Experimente durchgeführt. Abbildung 4.35 zeigt eine Serie von 2D-Streubildern während der Auslagerung von AlCuIn und AlCuSn bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Man erkennt die Entwicklung eines

anisotropen Streuverhaltens, was typisch für orientierte Partikel ist [Des13]. Dieses stern- bzw. kreuzförmige Muster, man spricht auch oft von *streaking*, entsteht durch die auf den $\{100\}$ -Ebenen ausgerichteten GP-Zonen/ θ' -Ausscheidungen [De 12]. Die Evolution der Streaks gibt Aufschluss über die Größe sowie den Volumenanteil der Ausscheidungen. Für AlCuIn beobachtet man direkt nach dem Abschrecken lediglich eine Streuintensität um den Beamstop, welche zum einen vom Primärstrahl und zum anderen von großen Objekten in der Probe (z. B. Verunreinigungen, Dispersoide oder intermetallische Phasen an den Korngrenzen) herrührt. Nach 15 – 30 min erkennt man bei genauerem Hinsehen ein schwaches isotropes Halo im Streubild. Dies ist ein Indiz für erste Cu-Agglomerationen zu ungeordneten Clustern. Das Auftreten der Streaks, also die Bildung ausgerichteter Objekte, kann nach ca. 1 h beobachtet werden. Bis zu einer Auslagerungszeit von 8 h bei 150 °C steigt die Intensität in den Streaks, was für einen Anstieg des Volumenanteils der Ausscheidungen spricht. Vergleicht man die Ergebnisse mit AlCuSn, bestätigt das die, sowohl im DSC (siehe Abbildung 4.28) als auch in der Härte (siehe Abbildung 4.27) beobachtete, schnellere Ausscheidungskinetik von AlCuSn. In den Streubildern erkennt man bereits nach 5 min die Ausbildung der Streaks, welche bis zu einer Auslagerungszeit von 540 min immer intensiver werden.

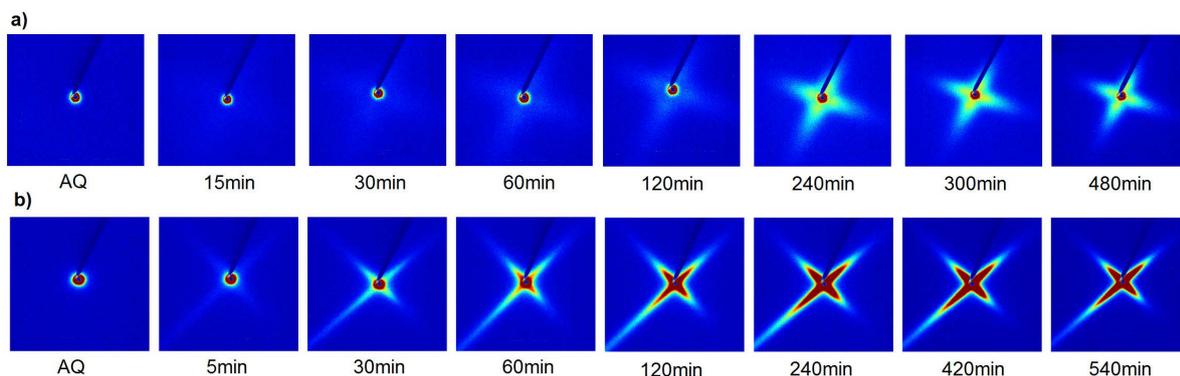


Abbildung 4.35: In-situ SAXS: 2D-Streubilder der AlCuIn- (a) und AlCuSn-Legierung (b) während der Auslagerung bei 150 °C. Die Integrationszeit betrug 20 s und der angegebene Zeitstempel bezieht sich jeweils auf den Anfang der Aufnahme. Das anisotrope, sternförmige Streumuster ist typisch für plättchenförmige Ausscheidungen.

Zur Bestimmung der Ausscheidungsgrößen aus den SAXS-Messungen wurde das erweiterte Guinier-Porod-Modell von Hammouda (siehe Kapitel 3.2.3) genutzt. Aufgrund des hohen Aspektverhältnisses der plättchenförmigen Ausscheidungen, kann im verfügbaren q -Bereich des Messaufbaus zu Beginn der Messung nur der Radius R der Plättchen bestimmt werden. Für die Dicke wurden, repräsentativ für GP-(I)-Zonen, 5 Å angenommen. Nach ungefähr 2 h beobachtet man für AlCuIn und AlCuSn ein Wachstum in der Dicke der Ausscheidungen, so dass es möglich ist diese auszuwerten. Abbildung 4.36 (a)-(c) zeigt die Entwicklung der

Streukurven von AlCu, AlCuIn und AlCuSn während der in-situ Auslagerung bei 150 °C. Die gezeigten Kurven sind über sechs verschiedene Messpunkte auf der Probe gemittelt, um verschiedene Orientierungen der Körner in der Legierung zum Röntgenstrahl zu kompensieren. Wie in Abbildung 4.36 (d) zu erkennen korrelieren die Ergebnisse gut mit den zuvor getätigten Beobachtungen. Zu Beginn des Experiments liegen die Ausscheidungsradien der drei Legierungssysteme, im Bereich von 15 bis 20 Å, noch relativ nahe beieinander und es ist nur ein leichtes Wachstum für AlCuIn und AlCuSn zu beobachten. Jedoch bereits nach ca. 30 min stellt sich ein starkes Wachstum für AlCuSn ein. Nach etwas mehr als 1 h sind die Ausscheidungen mit einem Radius von ca. 40 Å fast doppelt so groß wie in der AlCu-Referenzlegierung. Zudem kann ein Anstieg des relativen Volumenanteils beobachtet werden, was sich auch in der deutlich höheren Härte (siehe Abbildung 4.27) widerspiegelt. Nach ungefähr 2 h Auslagerungszeit erreicht man den, aufgrund des Setups maximal auflösbaren Radius von ca. 50 Å. Für AlCuIn ergibt sich erneut der leicht verzögerte Verlauf im Ausscheidungswachstum. Nach ca. 2 h bei 150 °C erreicht der Ausscheidungsradius in AlCuIn den der AlCu-Referenzlegierung und der relative Volumenanteil der Ausscheidungen steigt rapide an, was exzellent zu dem Härteverlauf passt. Ab einer Auslagerungszeit von etwas über 2 h beobachtet man ein Wachstum der Dicke der Ausscheidungen, was auf die Bildung von θ' hindeutet. Auch hier sind die Ausscheidungen in AlCuIn mit einer mittleren Dicke von 10 – 15 Å deutlich dünner als die Ausscheidungen in AlCuSn mit Dicken von 17 – 20 Å (beobachtet im Zeitraum von ca. 3 – 8 h bei 150 °C). Im Vergleich zu AlCuSn weist AlCuIn auch noch nach 3 h eine etwas geringere Härte auf (vgl. auch Abbildung 4.35), da die dünneren Ausscheidungen leichter von Versetzungen geschnitten werden können (siehe Kapitel 2.2). Die hier bestimmten Dicken der Ausscheidungen passen mit ca. 2 – 4 Einheitszellen ($c_{\theta'} = 5,8 \text{ \AA}$) gut zu den in [Bou12] mit HRTEM beobachteten „magischen Dicken“ der θ' -Phase in Al-Cu-Sn. An dieser Stelle ist auch anzumerken, dass der relative Volumenanteil in beiden Legierungssystemen zwischen 3 und 8 h weiter ansteigt, jedoch ist der direkte Vergleich zwischen AlCuIn und AlCuSn auf absoluter Skala hier nicht möglich (siehe hierzu [Des13]).

Der signifikant verzögerte Anstieg der Härte von AlCuIn bei 150 °C im Vergleich zu AlCuSn hängt sehr wahrscheinlich von der Ausscheidungsstruktur im jeweiligen Legierungssystem ab. Dies deutet sich schon in den TEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 4.30) sowie in der Kleinwinkelstreuung (siehe Abbildung 4.36) an. Um einen Aufschluss über die vorherrschenden Ausscheidungsphasen während der Auslagerung bei 150 °C zu bekommen, macht man sich hier in-situ XAFS an der Cu- K_{α} Kante zunutze. Die hohe Empfindlichkeit auf Änderungen in der Ausscheidungsstruktur sowie das Auflösungsvermögen bereits geringer Phasenanteile macht die XAFS hier zu einem idealen Werkzeug im Vergleich zu anderen gängigen Methoden der Strukturcharakterisierung, wie zum Beispiel dem herkömmlichen Labor-XRD. In Abbildung 4.37 sind einige ausgewählte Spektren der in-situ Experimente aufgetragen. Zudem dient

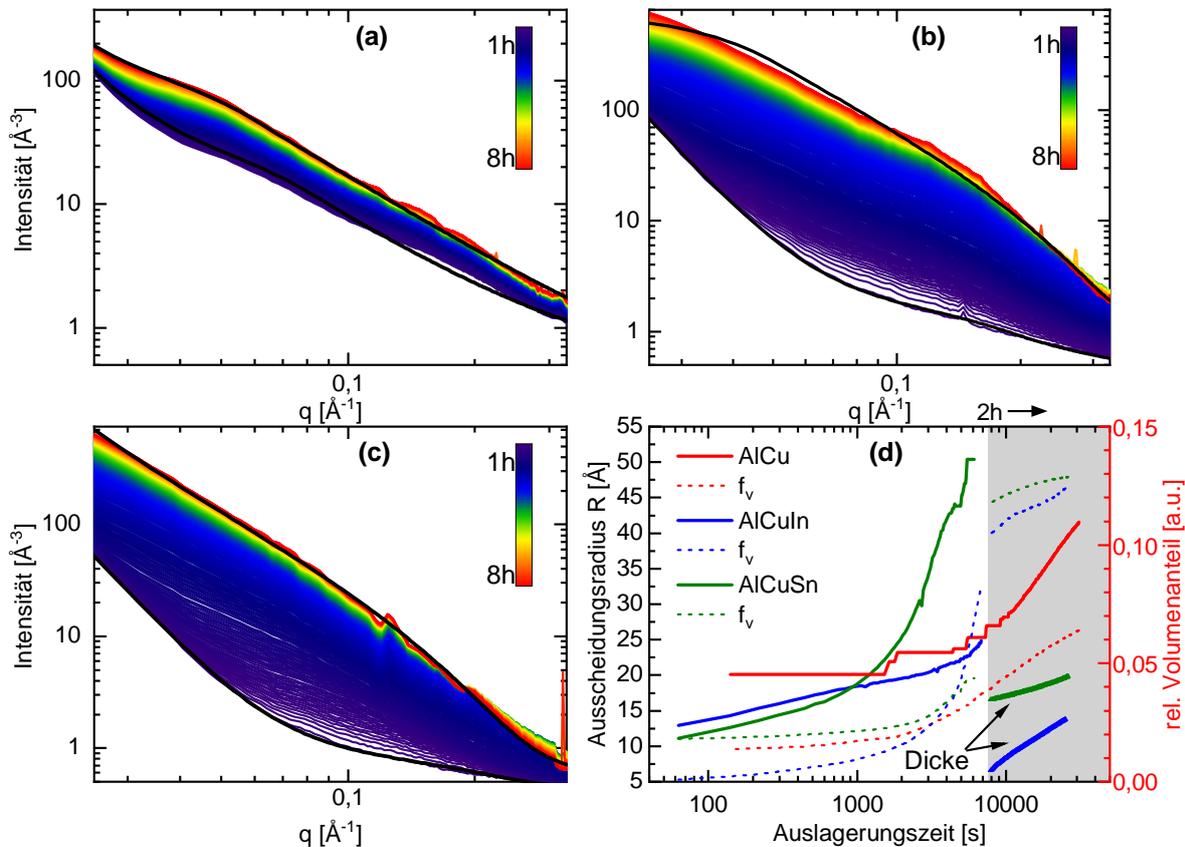


Abbildung 4.36: In-situ SAXS bei 150 °C: Streukurven von AlCu (a), AlCuIn (b) und AlCuSn (c). Einige Modellfits sind beispielhaft als schwarze Linien dargestellt. (d): Entwicklung der Ausscheidungsradien R (durchgezogene Linien) und des relativen Volumenanteils f_v (gestrichelte Linien) der Ausscheidungen. Aufgrund des Setups kann für AlCuIn und AlCuSn nach ca. 2 h Auslagerungszeit (gekennzeichnet durch den grau hinterlegten Bereich) nur noch die Dicke der Ausscheidungen anstatt der Radien ausgewertet werden.

das Spektrum einer 3 h bei 300 °C gealterten AlCu-Probe als Referenzspektrum für die θ' -Phase. Mittels DSC wurde sich diesem Zustand sukzessive angenähert und θ' als dominierende Phase identifiziert. Für ein detailliertes Protokoll zur Einstellung der Referenzzustände sei der Leser auf Kapitel 3.3.2 bzw. [Pet18] verwiesen.

Im as-quenched Zustand sehen die Spektren von AlCuIn und AlCuSn identisch zur AlCu-Referenzlegierung aus und zeigen die Signatur von gelöstem Kupfer (vergleiche z. B. Abbildung 4.13). Nach 15 min bei 150 °C erkennt man bereits einen leichten Drift der white line zu höheren Energien und eine Verringerung der Amplitude des lokalen Minimums bei ca. 9010 eV, was ein Anzeichen für die Agglomeration von Cu-Atomen zu GP(I)-Zonen ist [Pet18]. Auch das reine AlCu im Vergleich zeigt einen quasi identischen Verlauf. Bereits nach

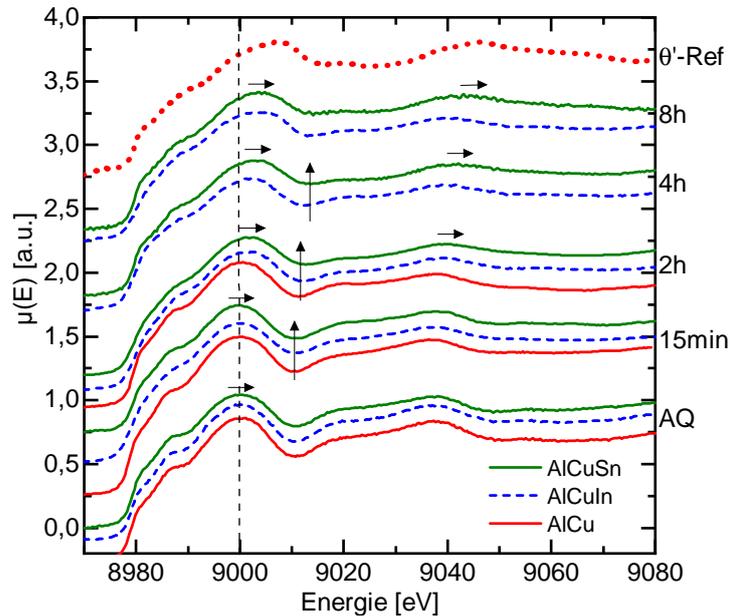


Abbildung 4.37: In-situ XAFS-Spektren von AlCuIn und AlCuSn bei 150 °C Auslagerungstemperatur. Zum Vergleich sind einige Auslagerungszustände der AlCu-Referenzlegierung aufgetragen. Leider sind für AlCu keine Messdaten für Auslagerungszeiten > 2 h vorhanden. θ' -Ref gibt einen Referenz-Zustand für θ' als dominierende Phase an (AlCu 3 h bei 300 °C). Die Pfeile sollen die Entwicklung der Features in den Spektren veranschaulichen.

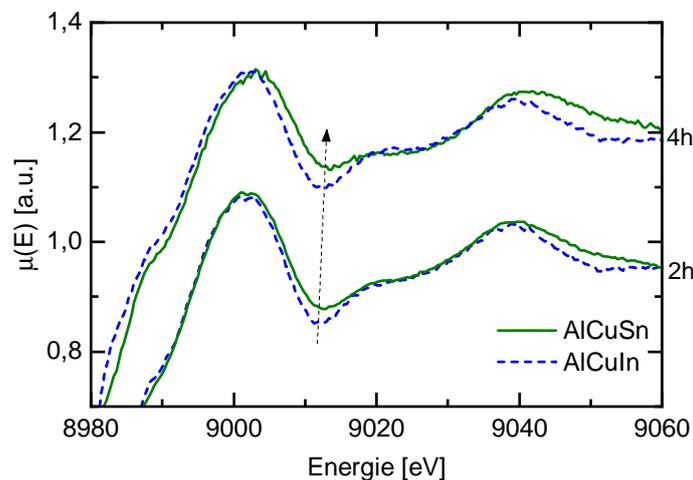


Abbildung 4.38: XAFS-Spektren von AlCuIn und AlCuSn ausgelagert bei 150 °C: Darstellung der Kurven in einem schmaleren Energie- und Absorptionsbereich zur besseren Sichtbarkeit der Features.

2 h zeigen sich jedoch die ersten Unterschiede in der Entwicklung der Spektren. Während AlCu und AlCuIn noch annähernd gleich aussehen, ist der Drift sowie die Verbreiterung der white line bei AlCuSn schon etwas weiter fortgeschritten und das Spektrum wird durch einen Anteil der θ' -Signatur überlagert. Noch deutlicher wird dies nach 4 h Auslagerungszeit. In AlCuIn beobachtet man noch vorwiegend eine GP(I)- bzw. GP(II)-Signatur mit nur leichtem θ' -Anteil, während AlCuSn schon eine signifikante θ' -Signatur, erkennbar am stetigen Rückgang des Minimums bei 9010 eV sowie am langsamen Auftreten eines weiteren Minimums bei ca. 9030 eV, aufweist. An diesem Punkt (4 h bei 150 °) beobachtet man auch das Härtemaximum der AlCuSn-Probe. Die Mischung und hohe Anzahl aus fein verteilten θ' -Partikeln und GP-Zonen in AlCuSn sorgt für eine effiziente Blockierung der Versetzungsbewegung. Zudem ist die Größe der Ausscheidungen scheinbar im Bereich des kritischen Radius r_0 (siehe Kapitel 2.2), bei dem die Schubspannung zum Schneiden oder Umgehen (Orowan-Prozess) der Teilchen identisch ist. In AlCuIn wird diese Morphologie der Ausscheidungen nach 4 h bei 150 °C noch nicht erreicht (siehe auch Ergebnisse aus TEM und SAXS in Abbildungen 4.30 und 4.36). Zur besseren Visualisierung der Unterschiede sind die einschlägigen Spektren von AlCuIn und AlCuSn in Abbildung 4.38 nochmals vergrößert dargestellt.

4.3.7 Leerstelleninteraktion in den ternären Legierungen

Zur Untersuchung der Wechselwirkung der verschiedenen Spurenelemente mit den eingeschreckten Leerstellen wurden, ähnlich wie in Kapitel 4.2, isochrone Ausheilkurven mittels PALS erstellt. Die Ergebnisse für die Legierungssysteme AlCu, AlCuPb, AlCuIn und AlCuSn sind in Abbildung 4.39 dargestellt.

Betrachtet man zunächst die Kurven von AlCu und AlCuPb, fällt erneut die Ähnlichkeit beider Legierungen anhand der Ausheilkurven auf. Für niedrige Temperaturen bis ca. 75 °C weisen die Legierungen eine nahezu konstante defektspezifische Positronenlebensdauer $\tau_2 \approx 210$ ps auf. Die korrespondierende Intensität I_2 erreicht dabei Werte von $I_2 > 80\%$. Dies entspricht einem Anteil der eingefangenen Positronen η_2 von 60 – 79%. Die relativ langen Lebensdauern und hohen Einfangraten lassen auf leerstellenartige Defekte schließen, welche aufgrund von $\tau_2 < 240$ ps eine höhere Elektronendichte aufweisen als Leerstellen im reinen Al. Hierbei handelt es sich womöglich um leerstellenhaltige Cu-Cluster bzw. kleine GP(I)-Zonen mit eingebauten Leerstellen. Dies geht zum einen aus den Existenzbereichen der jeweiligen Ausscheidungen in den DSC-Messungen hervor (siehe Abbildung 4.18) und zum anderen passen die charakteristischen Lebensdauern τ_2 gut zu den in [Koh10] berechneten Werten. Dort finden die Autoren Lebensdauern zwischen 205 ps und 230 ps für verschiedene Konfigurationen einer Leerstelle in einer sogenannten pre-GP-(I)-Zone, bestehend aus zwei bis vier Cu-Atomen. Für Temperaturen zwischen 130 °C und 250 °C zeigt τ_{avg} nahezu den Al-Bulkwert. Für AlCu wird

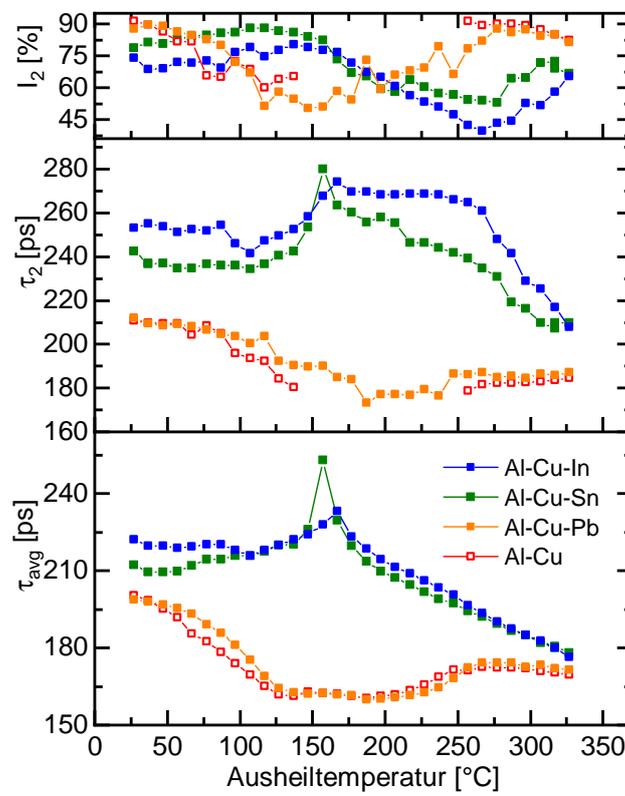


Abbildung 4.39: PALS-Ausheilkurven für AlCu, AlCuPb, AlCuIn und AlCuSn. Die Legierungen wurden von 520 °C abgeschreckt und isochron bei der entsprechenden Temperatur ausgeheilt. Aufgetragen sind die mittlere Lebensdauer τ_{avg} , die defekt-spezifische Lebensdauer τ_2 und die korrespondierende Intensität I_2 [Lot20]. Da das Spektrum für AlCu im Temperaturbereich von 150 bis 250 °C nur eine Lebensdauerkomponente besitzt (in diesem Fall repräsentiert durch τ_{avg}), sind keine Datenpunkte für τ_2 und I_2 dargestellt. Messdaten: M. Elsayed (Projektpartner Universität Halle) (persönliche Kommunikation, 22. November, 2018).

das Spektrum in diesem Bereich sogar einkomponentig. Das bedeutet, die Defektkonzentration sinkt unter die Nachweisschwelle (siehe Gleichung 4.2) und ein Großteil der Positronen annihilieren im Bulkmaterial (fehlende Datenpunkte für τ_2 und I_2 in Abbildung 4.39). Für AlCuPb findet man zwar noch eine Komponente τ_2 , jedoch nur mit geringen Intensitäten (korrespondierender Anteil der eingefangenen Positronen $\eta_2 < 30\%$), was für einen fehlerarmen Zustand spricht (Leerstellenkonzentration $< 5 \times 10^{-6}$). Laut den DSC-Messungen erwartet man in diesem Temperaturbereich hauptsächlich größere GP(I)- und GP(II)-Zonen. Dies ließe darauf schließen, dass diese größtenteils frei von Leerstellen existieren. Erwärmt man die Proben weiter, tritt für Temperaturen > 250 °C erneut eine zweite Lebensdauerkomponente in AlCu mit hohen Einfangraten $\eta_2 > 60\%$ auf. Hier beginnt vermutlich der Existenzbereich der

θ' -Phase, welcher aufgrund der thermischen Historie der Probe, gegeben durch die experimentellen Bedingungen (30 min Haltezeit pro Temperaturschritt), etwas früher als beispielsweise im DSC (kontinuierliche Heizrampe) auftritt. In [Koh10] wird die Lebensdauer für eine θ' -Ausscheidung ohne Leerstelle zu $\tau_2 = 178$ ps berechnet, was gut zu den hier gemessenen Werten für AlCu und AlCuPb passt.

Für die AlCuIn-Legierung findet man bis ca. 100 °C, ähnlich wie in den binären Legierungen (siehe Kapitel 4.2), Werte von τ_2 oberhalb der charakteristischen Lebensdauer für Leerstellen im Al-Bulk (240 ps). Dies spricht auch hier für die Existenz von Spurenelement-Leerstellen-Komplexen mit zwei oder mehr Leerstellen. Zwischen 100 °C und 150 °C sinkt τ_2 in die Nähe von 240 ps (isolierte Leerstelle in Al), was wiederum das Ablösen der schwächer gebundenen Leerstellen vermuten lässt. Es bleiben also vorwiegend In-Leerstellen-Paare zurück. Der drauffolgende rasche Anstieg von τ_2 bis zu einem Maximum bei ca. 170 °C kann durch Freisetzung der durch die In-Atome konservierten Leerstellen erklärt werden. Die thermisch aktivierten Leerstellen dienen zunächst als Transportmittel für die Cu-Atome und ein Teil wird schließlich zu Leerstellenclustern agglomerieren (τ_2 steigt als Folge der geringeren Elektronendichte in den Leerstellenagglomeraten). Gleichzeitig beobachtet man einen Abfall von I_2 , denn der andere Teil der hochmobilen, freien Leerstellen gelangt zu Senken, wie beispielsweise Versetzungen oder Korngrenzen, und annihiliert dort. Oberhalb von 250 °C steigt I_2 wieder an, während τ_2 sinkt. Grund hierfür könnte die rasche Nukleation einer hohen Anzahl an θ' -Ausscheidungen sein, welche wiederum als Fallen für die Positronen agieren. Geht man beispielsweise von einem heterogenen Nukleationsprozess an einzelnen In- oder Sn-Atomen oder Clustern aus wenigen Atomen aus, lässt sich der mittlere Abstand dieser Nukleationszentren auf ca. 10 – 20 nm abschätzen (ausgehend von 100ppm In bzw. Sn in Lösung, vergleiche Kapitel 4.2.3). Dies lässt sich durchaus mit den Beobachtungen im TEM vereinbaren (siehe Abbildungen 4.30, 4.33). Die schnelle Wachstumsrate der θ' -Ausscheidungen unter grundsätzlich kupferarmen Bedingungen könnte nun zur Bildung von strukturellen Leerstellen führen, was möglicherweise die gemessenen defektspezifischen Lebensdauern im Bereich von 240 – 205 ps erklären würde.

AlCuSn zeigt einen qualitativ ähnlichen Verlauf wie AlCuIn. Anfangs beobachtet man etwas geringere Werte von τ_2 als in AlCuIn. Dies lässt vermuten, dass sich schwächer gebundene Leerstellen in AlCuSn bereits bei niedrigeren Temperaturen aus den Komplexen ablösen. Zudem wird das Maximum der defektspezifischen Lebensdauer τ_2 und damit die Freisetzung konservierter Leerstellen mit 158 °C etwas früher erreicht als in AlCuIn. Diese etwas höhere thermische Stabilität der In-Leerstellen-Paare zeigte sich schon bei den binären Legierungen (Kapitel 4.2) und ist sehr wahrscheinlich der Grund für den verzögerten Härteanstieg von AlCuIn bei 150 °C (siehe Abbildung 4.27).

4.3.8 Diskussion der Ergebnisse

Durch die Kombination der verschiedenen Messmethoden konnte ein umfassendes Bild der Ausscheidungsprozesse in Al-Cu im Beisein von Spurenelementen erstellt werden. Schon bei der Charakterisierung der Ausscheidungssequenz mittels DSC, XAFS und SAXS fällt der signifikante Einfluss der Elemente In und Sn auf Pb und Sb hingegen scheinen keinen maßgeblichen Einfluss auf die mikrostrukturelle Entwicklung in den ternären Legierungen zu haben. Die Gründe hierfür könnten beispielsweise in der zu geringen Löslichkeit dieser Elemente liegen und wurden bereits in Kapitel 4.2 ausführlich besprochen. Betrachtet man den Einfluss von In und Sn in AlCu, lässt sich dieser in zwei separate Mechanismen unterteilen: (i) die „Konservierung“ von eingeschreckten Leerstellen bei Temperaturen $< 150^\circ\text{C}$ durch die starke Bindung an In- bzw. Sn-Atome mit anschließender Freisetzung der gebundenen Leerstellen bei Temperaturen $\geq 150^\circ\text{C}$, was die Diffusion der Cu-Atome verstärkt. (ii) die Assistenz der Spurenelementatome bei der Nukleation von fein verteilten θ' -Ausscheidungen.

Den starken Leerstellenbindungseffekt von In und Sn erkennt man vor allem an den Raumtemperaturexperimenten. Sowohl die Härte- als auch die SAXS-Daten (siehe Abbildungen 4.24 und 4.34) quantifizieren dieses Phänomen sehr gut. Aufgrund der hohen Bindungsenergie von In und Sn zu Leerstellen bilden sich Spurenelement-Leerstellen-Komplexe, in welchen die Leerstellen konserviert werden [Lot18a]. Durch die somit fehlenden Transportvehikel ist das Clustering bei Raumtemperatur stark gehemmt und es kann kein Härteanstieg beobachtet werden. Man beobachtet jedoch keine vollständige Unterdrückung der Cu-Diffusion. In den SAXS-Messungen zeigt sich ein leichter Anstieg der Clustergröße und -anzahl. Dies liegt an der eher dynamischen Natur des Leerstellentrappings. Wie unter anderem auch von Ivanov et al. vermutet [Iva18a], lösen sich aufgrund des statistischen Charakters der Thermodynamik immer wieder Leerstellen aus den Paaren/Komplexen ab und stehen kurzzeitig den Cu-Atomen zur Verfügung, bevor sie wieder gebunden werden.

Bei einer erhöhten Alterungstemperatur von 150°C kommen beide eingangs genannten Mechanismen zum Tragen. Dies führt zu einer deutlich erhöhten Härte der mit Spurenelementen versetzten Legierungen. An dieser Stelle sei auch nochmals auf den direkten Zusammenhang zwischen Härte und Festigkeit in Aluminiumlegierungen hingewiesen [Mey74]. In der AlCu-Referenzlegierung beobachtet man einen Härteanstieg von ca. 80 auf 100 HV, während man in AlCuIn und AlCuSn bis zu 135 HV erreicht. Die Gründe hierfür liegen in der unterschiedlichen Entwicklung der Mikrostruktur. Die Referenzlegierung AlCu zeigt zu Beginn der Auslagerung vorwiegend GP(I)-Zonen $< 10\text{ nm}$. Mit steigender Auslagerungszeit erkennt man sowohl in den SAXS- als auch in den DSC-Messungen ein kontinuierliches Wachstum der Ausscheidungen und nach ca. 24 h zudem die Bildung von θ'' (siehe Abbildungen 4.36 und 4.28). Nach 48 h

bei 150 °C findet man zwar auch vereinzelte θ' -Ausscheidungen (Abbildung 4.29), jedoch lässt sich keine dominierende Bildung der θ' -Phase beobachten. Grund hierfür sind die fehlenden Nukleationsplätze, wie beispielsweise Versetzungen, welche die sehr hohe Nukleationsenergie von θ' -Keimen herabsetzen [Che17].

Ein völlig anderes Bild ergibt sich für AlCuIn und AlCuSn. Das Ausscheidungsverhalten kurz nach dem Abschrecken kann gegebenenfalls noch als recht ähnlich zu AlCu beschrieben werden. Das heißt, man beobachtet eine, wenn auch zunächst durch die Bindung der Leerstellen an die Spurenelemente gehemmte, Entmischung der gelösten Cu-Atome zu Clustern bzw. kleinen GP-Zonen. Jedoch erkennt man bereits nach kurzer Auslagerungszeit signifikante Unterschiede. Aufgrund der nach und nach freigesetzten Leerstellen aus den Spurenelement-Leerstellen-Komplexen, zeigt die Kleinwinkelstreuung (Abbildung 4.36) bereits nach ca. 30 bzw. 90 min ein starkes Wachstum der GP-Zonen für AlCuSn und AlCuIn im Vergleich zu AlCu. Nach ca. 4 h bei 150 °C geben DSC, TEM sowie XAFS Aufschluss über die Bildung von fein verteilten θ' -Ausscheidungen (siehe Abbildungen 4.28, 4.30 und 4.37). Die Dicke dieser θ' -Ausscheidungen liegt mit 10 – 20 Å im Bereich von 2 – 4 Einheitszellen (siehe Abbildung 4.36), was im Einklang mit den, in der Literatur mittels HRTEM beobachteten, „magischen Dicken“ ist [Bou12]. Der Grund für die Bildung dieser „vielfältigen“ und komplexen Mikrostruktur ist die Temperatur von 150 °C. In der Literatur liest man häufig von der bevorzugten und fast ausschließlichen Bildung der θ' -Phase bei erhöhter Temperatur [Rin95; Hom06; Bou06; Bou12]. Dies liegt jedoch an den meist höher gewählten Auslagerungstemperaturen um 200 °C. Bei 150 °C befindet man sich im Existenzbereich der GP-Zonen und es kommt der zweistufige Prozess der Leerstellenfreisetzung zum Tragen, welcher in Kapitel 4.2.2 und 4.3.7 erklärt ist. Das bedeutet, man konserviert direkt nach dem Abschrecken eine signifikante Konzentration an eingeschreckten Leerstellen durch die Bindung dieser an die Spurenelemente. Im reinen AlCu geht ein Großteil dieser eingeschreckten Leerstellen schon zu Beginn der Auslagerung an Senken verloren und der Cu-Transport erfolgt über thermische Leerstellen. Die konservierten Leerstellen in AlCu mit Spurenelementen hingegen können dann während der Auslagerung bei 150 °C nach und nach freigesetzt werden und sorgen so für eine rapide Bildung von GP-Zonen. In der Literatur der Al-Mg-Si-Legierungen spricht man auch oft von einer „Leerstellen-Pumpe“ (*engl. vacancy-pump*) [Zha19]. Zur effizienten Bildung der θ' -Phase spielt jedoch nicht nur der Überschuss an Leerstellen, sondern auch die Spurenelementatome selbst eine entscheidende Rolle. Diese „assistieren“ einzeln bzw. in Clustern oder in unterschiedener Form bei der Nukleation der θ' -Ausscheidungen. In der Literatur ist die Rede von β -Sn-Ausscheidungen als heterogene Nukleationszentren [Rin95; Hom06]. Auch eine Herabsetzung der Grenzflächenenergie zwischen Matrix und den inkohärenten Kanten der θ' -Phase wird diskutiert [Bou12]. Zur Untersuchung dieses Phänomens nutzt man meist Transmissionselektronenmikroskopie [Rin95; Bou12] oder 3D-Atomsondentomographie (3DAP) [Hom06; Hom12; Lot18b]. Auch in dieser Arbeit beobachtet man im TEM Ausscheidungen der

Spurenelemente selbst, jedoch sind diese nach bis zu 48 h bei 150 °C Auslagerungstemperatur deutlich seltener zu finden als beispielsweise nach 2 h bei 200 °C (vgl. Abbildungen 4.30 und 4.33). Das bedeutet, dass der Entmischungsprozess der Spurenelemente selbst bei 150 °C noch nicht abgeschlossen ist. Möglicherweise konkurriert die Bildung der GP-Zonen in diesem Stadium mit der Ausscheidung der Spurenelemente, weshalb diese gehemmt sein könnte. Die dadurch entstehende Mischung aus GP(I)-, θ'' - und θ' -Ausscheidungen sorgt, aufgrund deren Größe, enormen Anzahl und feinen Verteilung schließlich für die hohe erreichbare Härte der AlCuIn- und AlCuSn-Legierung.

Zudem zeigt sich in allen Experimenten ein leicht verzögertes Ausscheidungsverhalten der In-haltigen Legierung. Die PALS-Messungen (siehe Abbildungen 4.9 und 4.39) deuten eine etwas höhere thermische Stabilität der In-Leerstellen-Komplexe in Al₂₅₀In sowie auch in AlCuIn an, was aufgrund der niedrigeren berechneten Bindungsenergie von In (0,20 eV) im Vergleich zu Sn (0,25 eV) verwunderlich ist [Wol07]. Die höhere Stabilität der In-Leerstellen-Komplexe sorgt schließlich für ein etwas unwahrscheinlicheres Ablösen der Leerstellen und führt damit zur Verzögerung im Cu-Transport und in der Ausscheidungsbildung.

Erhöht man die Auslagerungstemperatur auf 200 °C, befindet man sich weit genug über der thermischen Stabilität der Spurenelement-Leerstellen-Komplexe und die konservierten eingeschreckten Leerstellen werden, aufgrund der sehr schnellen Aufheizrate (wenige Sekunden im vorgeheizten Ofen), quasi instantan freigesetzt. Gleichzeitig können die hochmobilen Spurenelementatome bei der Nukleation der θ' -Phase assistieren. Dies führt zu einem rapiden Härteanstieg durch die bevorzugte Bildung dünner und feinverteilter θ' -Ausscheidungen. Die maximale Härte ist jedoch ca. 10 – 20% geringer als bei 150 °C. Es scheint also, dass die Mischung der, immer noch feinverteilter, Ausscheidungsphasen bei 150 °C die Versetzungsbewegung effektiver behindern kann.

Wie schon erwähnt, erkennt man bei 200 °C deutlich häufiger In- bzw. Sn-Partikel an den θ' -Ausscheidungen als bei 150 °C Auslagerungstemperatur (siehe Abbildung 4.33). Homma et al. beobachten bereits nach 3 min bei 200 °C in einer Al-Cu-Sn-Legierung identischer Zusammensetzung an nahezu jedem θ' -Nukleus eine β -Sn-Ausscheidung. Durch die Temperatur von 200 °C vermeidet man die Bildung von GP-Zonen und die Agglomeration der Spurenelemente erfolgt ohne Konkurrenz und entsprechend schneller als bei 150 °C. Anhand der in Kapitel 4.2.3 und 4.3.7 getätigten Abschätzung des mittleren Abstands von 100 ppm homogen gelösten In- und Sn-Atomen zu ca. 12 nm, sollte der mittlere Abstand der θ' -Ausscheidungen deutlich darüber liegen, wenn man von der Nukleation an Spurenelement-Ausscheidungen in der Größenordnung weniger Nanometer ausgeht. Dies kann durch TEM-Aufnahmen (Abbildung 4.33) in dieser Arbeit und der existierenden Literatur bestätigt werden [Bou05; Hom12; Bou12]. Natürlich bieten TEM sowie 3DAP immer nur Momentaufnahmen eines sehr kleinen Probenvolumens. Zudem ist, durch die aufwändige Probenpräparation der Zugang zu den frühen

Stadien, direkt nach dem Abschrecken der Proben, stark erschwert und kann nicht in-situ verfolgt werden. Um diesen Einschränkungen zu entgehen und Einblick in die Interaktion von Spurenelementen und Legierungsatomen in den frühen Stadien der Auslagerung zu erlangen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine XAFS-Strahlzeit an den Absorptionskanten der Spurenelemente mit der Möglichkeit der in-situ Messung durchgeführt. Die Konzentration war mit 100 ppm in Zusammenhang mit relativ starkem Untergrund aus der Al-Matrix zu gering, um ein verwertbares Signal zu erhalten. Aufgrund der geringen Löslichkeiten der Elemente macht es auch keinen Sinn die Konzentration weiter zu erhöhen, da das Signal dann fast ausschließlich aus Primärausscheidungen der Spurenelemente käme (siehe Kapitel 4.2). Somit lässt sich die Interaktion zwischen Spurenelementen und Legierungsatomen weiterhin nur anhand der verfügbaren Daten vermuten. Nichtsdestotrotz ist es, vor allem gestützt durch die Beobachtungen bei 150 °C, sehr plausibel, dass bereits einzelne oder wenige In- oder Sn-Atome die Nukleationsbarriere von θ' durch Reduzierung der Grenzflächenenergie im Bereich der inkohärenten Kanten herabsetzen und so die heterogene Bildung von feinverteilten θ' -Ausscheidungen ermöglichen [Bou12].

4.4 Quarternäre Al-Cu-Mg-X-Legierungen

Die Familie der Al-Cu-Mg-Legierungen ist besonders für den Flugzeugbau relevant. Vor allem die Legierungen EN AW-2017A, EN AW-2024 sowie EN-AW-2014 sind deren wichtigste Vertreter. Der Zusatz von Mg zum binären Al-Cu-Legierungssystem beschleunigt und verbessert die Aushärtbarkeit der Legierungen bei Raumtemperatur. Das Cu/Mg-Verhältnis bestimmt den Existenzbereich von S-Phase und/oder θ -Phase als Gleichgewichtsausscheidung [Ost15]. Aufgrund dessen finden sich in der Literatur oftmals widersprüchliche Aussagen zum Thema Ausscheidungssequenz oder Existenz gewisser metastabiler Phasen. Zudem ist die Reinheit der Legierungen teils unklar oder es werden technische Legierungen mit vielen Begleitelementen untersucht, deren Einfluss völlig unbekannt ist. Um dies zu umgehen und den möglichen Einfluss von Spurenlementen auf dieses Legierungssystem zu untersuchen, wurde eine hochreine Laborlegierung in ihrer Zusammensetzung der EN AW-2024 nachgeahmt (siehe Tabelle 3.2) und mit 100 ppm In bzw. Sn versetzt.

4.4.1 Charakterisierung der Ausscheidungssequenz von Al-Cu-Mg

Die hier gezeigten Messdaten sollen zum besseren Verständnis der, in Kapitel 2.4 beschriebenen, immer noch sehr umstrittenen Ausscheidungssequenz ($SSSS \rightarrow GPB(I) \rightarrow GPB(II)/S'' \rightarrow S'/S$) führen. Zur Charakterisierung der Ausscheidungssequenz der AlCuMg-Legierung bietet sich zunächst, ähnlich wie bei AlCu, ein Blick auf das DSC-Thermogramm direkt nach dem Abschrecken der Legierung an (siehe Abbildung 4.40).

Die DSC-Kurve lässt sich grob in drei Bereiche einteilen. Die exotherme Reaktion **A** kann der Bildung von Cu- und Mg-haltigen Clustern zugeordnet werden (siehe Kapitel 4.4.2). Die Komposition dieser Cluster ist jedoch nicht konstant, sondern wird mit steigender Auslagerungszeit immer Mg-reicher. Ivanov et al. [Iva18a] berichten von einem Mg/Cu-Verhältnis von ca. 2:1 am Ende des Clusterprozesses. In der Literatur wird an dieser Stelle auch von der Koexistenz Cu- und Mg-haltigen GP-Zonen, ähnlich der GP(I)-Zone in Al-Cu, gesprochen [Cha00]. Die dünnen Ausscheidungen sind auch bei Temperaturen von über 200 °C mit ca. 5 nm noch sehr klein und deshalb bei niedrigen Temperaturen nur schwer zu detektieren. Bagaryatsky [Bag52] konnte mit Röntgenbeugung jedoch die Existenz geordneter Strukturen bei RT nachweisen, welche etwas später durch Silcock [Sil60] bestätigt und als Guinier-Preston-Bagaryatsky-Zonen (GPB-Zonen) bekannt gemacht wurden. Möglicherweise handelt es sich auch um einen zweistufigen Prozess bei dem zunächst Mg-reiche Cluster dominant sind und anschließend vorwiegend Cu in geordneten Strukturen ausgeschieden wird [Rat99]. Aus energetischer Sicht sollte es günstig sein für Cu und Mg ausgezeichnete Strukturen auszubilden, da Mg die durch Cu

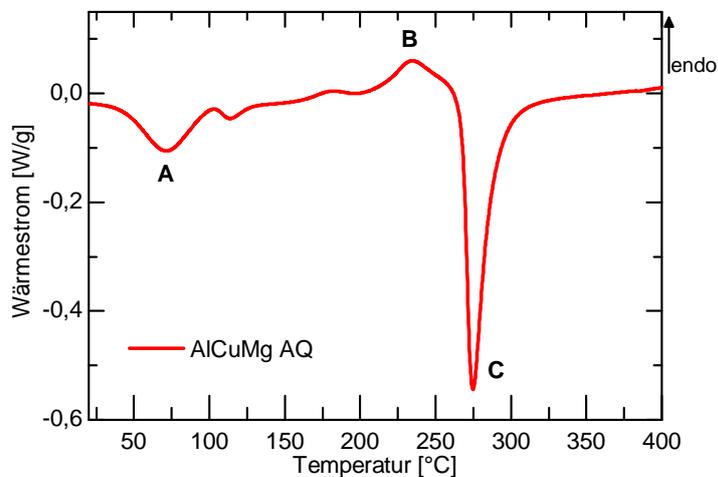


Abbildung 4.40: DSC-Kurve (Heizrate 20 K/min) von AlCuMg im abgeschreckten Zustand (AQ). Die exo- und endothermen Reaktionen können der Bildung und Auflösung der in AlCuMg auftretenden Ausscheidungsstrukturen zugeordnet werden.

induzierte Gitterspannung kompensieren kann. Wolverton [Wol01] beispielsweise, schlägt eine CuAlMgAlCu-Struktur als ideale GPB-Zone vor. Nichtsdestotrotz bleiben die Strukturen der frühen Ausscheidungsphasen in den Al-Cu-Mg-Legierungen umstritten, weshalb sich die aktuelle Literatur meist auf den Begriff der Cu-Mg-Cluster geeinigt hat. Hierbei handelt es sich hauptsächlich um Studien mit integralen Methoden wie SAXS [Iva18b; Iva18a; Lot19]. Aber auch durch Methoden mit atomarer Auflösung wie 3DAP können Anhäufungen von Cu- und Mg-Atomen nachgewiesen werden, welche allgemein als Cluster bezeichnet werden [Sha11; Gau17].

Die Komplexität der Ausscheidungssequenz setzt sich im breiten endothermen Reaktionsbereich von ca. 120 – 260 °C fort. In diesem Bereich erkennt man einige kleine exo- und endotherme Peaks in der DSC-Kurve, überlagert durch eine breite endotherme Reaktion, welche an Punkt **B** ein Maximum zeigt. Laut Ringer ist diese Region zum einen geprägt von Wachstum und Auflösung der Cluster/GPB-Zonen sowie der Umwandlung dieser zu S'' - bzw. S' -Ausscheidungen [Rin98]. Die S'' -Phase wird dabei, ähnlich wie die θ'' -Phase in Al-Cu, als die Anlagerung von weiteren Cu- und Mg-Atomen an die vorhandenen GPB-Zonen zu mehrlagigen Strukturen beschrieben [Cha00]. Wang et al. [Wan04] hingegen beobachten mit hochauflösendem TEM und Elektronenbeugung eine eigene orthorhombische Struktur der S'' -Phase in einer Al-2,03 wt.%-Cu-1,28 wt.%Mg-Legierung. Die Autoren räumen jedoch ein, dass die Bildung dieser Phase stark von der Legierungszusammensetzung abhängen könnte. Anhand der vorliegenden DSC-Ergebnisse lassen sich zwar keine strukturellen Informationen ableiten, dennoch lässt die breite Region zwischen 120 °C und 260 °C die Auflösung zuvor

gebildeter, thermisch instabilerer Cluster oder GPB-Zonen vermuten, bevor sich bei ca. 230 °C auch stabilere Strukturen (wie z.B. S'') auflösen.

Der scharfe exotherme Peak **C** kann der Bildung der S'/S-Phase zugeordnet werden. Die Bildung der Phasen hängt dabei sowohl von der Legierungszusammensetzung als auch vom Auslagerungszustand der Proben ab. Wang et al. [Wan07] sprechen sogar nicht von S'- und S-Phase sondern von zwei Varianten der thermodynamisch stabilen S-Phase. Charai et al. [Cha00] berichten von Clustern und GPB-Zonen als Nukleationszentren für S'-Partikel, welche sich dann bei höheren Temperaturen zu S-Ausscheidungen umwandeln. Die Struktur der S'-Ausscheidungen sei laut dieser Studie orthorhombisch und teilkohärent mit der Al-Matrix und unterscheidet sich sonst nur gering von der Struktur der S-Phase. Die Transformation von S' zu S soll dabei durch das graduelle Wachstum der Ausscheidungen erfolgen. Die S'-Partikel nähern sich, im Streben nach geringer Verspannung zur Al-Matrix, langsam der ähnlichen, aber inkohärenten Struktur der S-Phase an. Man sollte jedoch beachten, dass hier meist keine hochreinen Labor-Legierungen verwendet wurden und die Einflüsse von Verunreinigungen (wie beispielsweise Zn, Zr oder Fe) bei solch spezifischen Beobachtungen unklar sind. In der DSC-Kurve beobachtet man bei der hier untersuchten Legierung lediglich einen scharfen Bildungsspeak **C**. Es fällt aber eine leichte Asymmetrie des Peaks auf, was wahrscheinlich aus einer Überlagerung mit der endothermen Reaktion **B** resultiert. Dies könnte für eine Koexistenz mehrerer Ausscheidungsphasen in diesem Bereich sprechen (S''/S'/S). Auch bei der Struktur der stabilen S-Phase existieren einige Vorschläge in der Literatur. In [Pet19b] konnte die weitestgehend akzeptierte Struktur von Perlit-Westgren [Per43] mittels XAFS als korrekte S-Phasen-Struktur identifiziert werden.

Um die vorherrschenden Strukturen während der im DSC auftretenden Reaktionen nachzuvollziehen, wurde eine AlCuMg-Probe mit einer Heizrate von 10 K/min getempert und währenddessen in-situ XAFS-Spektren aufgenommen. Abbildung 4.41 zeigt die Entwicklung der Absorptionsspektren in Abhängigkeit der Temperatur. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden einige Zustände (korrespondierend zu den Reaktionsbereichen **A**, **B** und **C** der DSC-Kurve) ausgewählt und in Abbildung 4.42 aufgetragen. Zudem sind repräsentativ die simulierten Spektren eines Cu-Mg-Clusters bestehend aus einem Cu- und zwei Mg-Atomen, der GPB-Zone nach Wolverton [Wol01], sowie der S-Phase nach Perlit-Westgren [Per43] eingezeichnet. Bei Temperaturen von 25 bzw. 75 °C zeigt sich die Signatur der Cu-Mg-Cluster im experimentellen Spektrum. Man erkennt dies vor allem an der Struktur der Vorkante mit einem deutlichen Knick im Bereich von 8990 eV. Die white line ist zudem deutlich schmaler als in den späteren Zuständen und das Minimum bei 9010 eV ist sehr ausgeprägt. Bei einer Temperatur von 75 °C verschiebt sich die white line zu etwas höheren Energien, was, ähnlich wie schon bei AlCu, ein Anzeichen für ein Wachstum der Cluster ist [Pet18]. Dies ist auch im Einklang mit der DSC-Messung (vgl. Abbildung 4.40), wo man sich bei 75 °C im Maximum des Bildungsspeaks

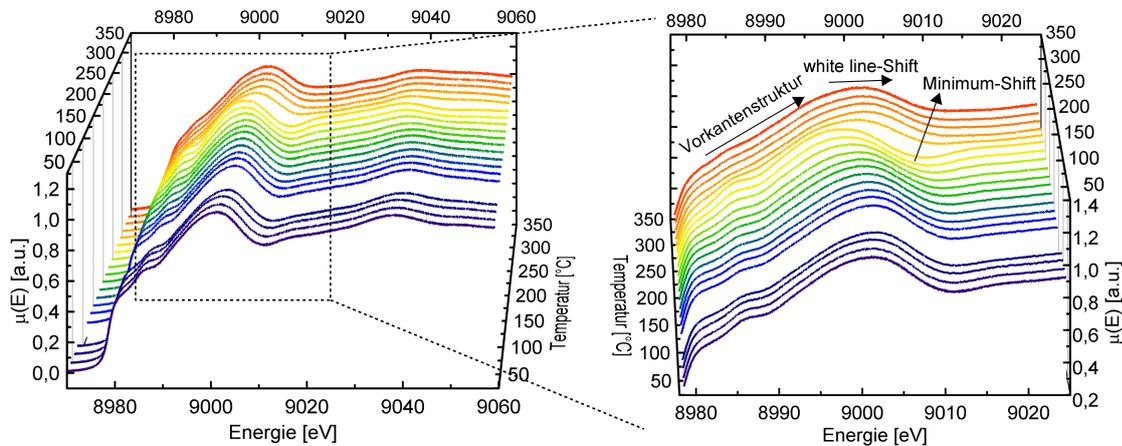


Abbildung 4.41: Links: In-situ XAFS-Spektren von AlCuMg während einer Heizrampe von 10 K/min, aufgenommen an der Cu-K-Kante. Die Messdaten geben Aufschluss über die Struktur der Cu-haltigen Ausscheidungen. Rechts: Vergrößerte Ansicht des Energiebereichs um die white line. Ab Temperaturen von 270 – 280 °C erkennt man eine deutliche Verschiebung und Verbreiterung der white line. Die etwas abflachende und verwaschene Struktur im Vorkantenbereich sowie der Rückgang des Minimums bei 9010 eV sind ein Anzeichen für die Bildung der S-Phase.

der Cluster A befindet.

Betrachtet man die nahezu identischen Spektren im Temperaturbereich von 105 bis 225 °C, zeigt sich ein Rückgang des Minimums bei ca. 9010 eV. Auch im Vorkantenbereich passt das experimentelle Spektrum qualitativ gut mit dem simulierten Spektrum der GPB-Zonen überein. Vergleicht man das Spektrum mit dem der GP(I)-Zone in AlCu (siehe Abbildung 4.14), fällt die Ähnlichkeit der Kurven auf. Wie schon in Kapitel 4.3.1 beschrieben, ist XAFS besonders empfindlich auf Änderungen der Abstände zwischen den absorbierenden Cu-Atomen und direkt benachbarten Atomen. Der Abstand der Cu-Ebene zur benachbarten Al-Ebene in der von Wolverton postulierten GPB-Zone unterscheidet sich nur um ca. 2% von dem in der GP-Zone unter Berücksichtigung atomarer Relaxationen. Geht man bis 225 °C vom Wachstum der GPB-Zonen bzw. der Bildung von GPB(II)/S''-Ausscheidungen aus, würde dies anhand der gemessenen Spektren eine zumindest nahezu identische atomare Struktur bzw. einen nahezu identischen Abstand der benachbarten Atome zu den absorbierenden Cu-Atomen voraussetzen. Damit ließe sich eine diskrete Struktur der S''-Phase wie beispielsweise von Wang et al. [Wan04] vorgeschlagen ausschließen. Das Wachstum zu mehrlagigen GPB-Zonen (GPB(II)/S''), ähnlich zu GP(II)/ θ'' in AlCu, würde hingegen keine Änderungen im Absorptionsspektrum hervorrufen und ließe sich mit den Messdaten vereinbaren. Grund ist der identische Cu-Al-Abstand verglichen mit der „einlagigen“ GPB-Zone, da die eingebauten Mg-Ebenen scheinbar die langreichweitigen Relaxationen in die Al-Matrix kompensieren. Die Bildung der S-Phase bei ca. 280 °C (siehe auch Abbildung 4.40, Peak C), kann auch mit

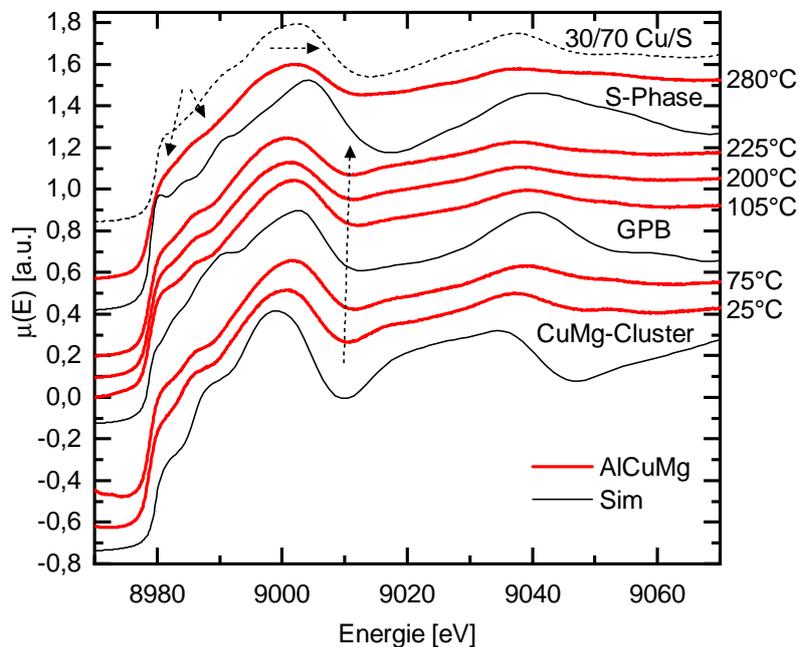


Abbildung 4.42: XAFS-Spektren ausgewählter Zustände im Vergleich mit simulierten Daten eines Cu-Mg-Clusters (siehe Kapitel 3.3.2), einer GPB-Zone nach Wolverton [Wol01] und der S-Phase nach Perlitz-Westgren [Per43]. Bis ca. 75 °C tragen die Spektren die Signatur der Cu-Mg-Cluster, erkennbar an der ausgeprägten Struktur in der Vorkante (8980 – 8990 eV) sowie an der schmalen Form der white line (vgl. Bereich A in Abbildung 4.40). Im höheren Temperaturbereich beobachtet man eine leichte Verbreiterung der white line sowie einen Rückgang des Minimums bei 9010 eV, was für einen erhöhten Anteil an GPB-Zonen spricht (Bereich B in Abbildung 4.40). Bei 280 °C beinhaltet das Spektrum die Signatur der S-Phase. Dies zeigt sich zum einen an der etwas verwaschenen Vorkantenstruktur sowie an der deutlichen Verbreiterung der white line und dem weiteren Rückgang des Minimums bei 9010 eV (Peak C in Abbildung 4.40). Die gestrichelte Linie stellt das simulierte Spektrum der S-Phase, überlagert mit einem 30%-Anteil an gelöstem Cu, dar.

XAFS sehr gut nachvollzogen werden. Im Vorkantenbereich erkennt man eine Verwaschung der Kurvenstruktur. Zudem beobachtet man eine deutliche Verschiebung und Verbreiterung der white line. Auch der Rückgang und die Verschiebung des Minimums bei 9010 eV ist charakteristisch für die Bildung der S-Phase. Es ist anzumerken, dass die Koexistenz der Phasen sowie vor allem der Anteil des nicht ausgeschiedenen Kupfers hier nicht berücksichtigt werden. Die gestrichelte Kurve in Abbildung 4.42 soll den Einfluss des weiterhin gelösten Kupfers am Beispiel der S-Phase nochmals verdeutlichen. In diesem Fall wurde ein Anteil von 30% angenommen [Ger54] und man erkennt, dass der Verlauf der experimentellen Kurve (bei 280 °C) sehr gut durch das simulierte Spektrum wiedergegeben werden kann.

Durch die Ähnlichkeit des Absorptionsspektrums von gelöstem Kupfer mit den Spektren der Cluster oder GPB-Zonen, fällt dessen Einfluss in diesen Fällen deutlich weniger ins Gewicht und die experimentellen Kurven stimmen im Verlauf sehr gut mit den reinen Phasen überein.

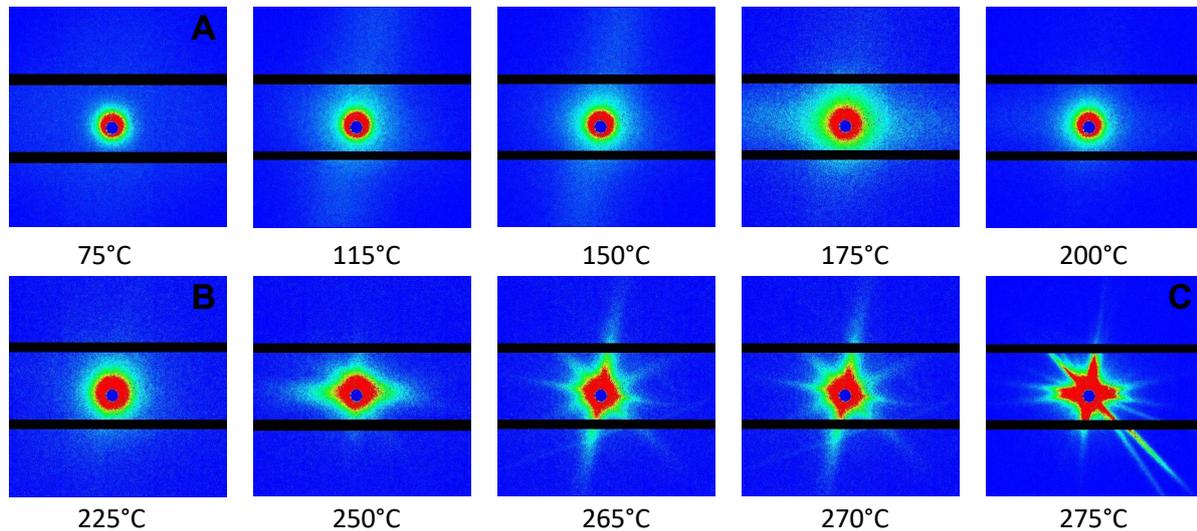


Abbildung 4.43: Temperaturabhängige SAXS-Messung von AlCuMg bei einer Heizrampe von 20 K/min. Die Integrationszeit pro Aufnahme betrug 10s, wobei sich die angegebene Temperatur auf den Beginn der Aufnahme bezieht. Die Streubilder zeigen zunächst ein isotropes Signal. Ab 115 °C deutet sich eine leichte Anisotropie an, was für Objekte mit Vorzugsrichtung spricht. Bei 265 °C beginnt die Bildung der nadelförmigen S-Phase, weshalb sich scharfe Streaks ausbilden. Die Buchstaben A, B, C in den Bildern markieren die entsprechenden Peaks in der DSC-Kurve (siehe Abbildung 4.40).

Weitere Aufschlüsse über die Ausscheidungsstrukturen während der Heizrampe geben die Streubilder der AlCuMg-Legierung eines ähnlichen in-situ SAXS-Experiments in Abbildung 4.43. Bei einer Temperatur von 75 °C lässt sich ein isotropes Streubild, repräsentativ für ungeordnete Cluster, beobachten. Wie schon in der XAFS, zeigt sich bei Temperaturen > 100 °C eine etwas andere Struktur. Man erkennt eine leichte Anisotropie im Streuverhalten der Probe, was für ausgezeichnete Strukturen mit einer gewissen Vorzugsrichtung spricht. Ähnliches kann auch schon bei den GP-Zonen in AlCu beobachtet werden [Tsa13]. Hier liegen also womöglich GPB-Zonen in der Matrix vor. Die breiten, unscharfen Streaks sprechen jedoch für sehr kleine Ausscheidungspartikel. Bei ca. 200 °C ändert sich das Streubild nochmals und die Streaks verschwinden fast. Dies lässt auf einen Rückgang im Volumenanteil der Ausscheidungen schließen. In der DSC-Kurve (siehe Abbildung 4.40) beginnt hier der Bereich der endothermen Reaktion **B** und die GPB-Zonen lösen sich langsam auf. Ab 250 °C erkennt man erneut die Ausbildung von Streaks im Streubild. Es ist anzunehmen, dass sich hier die

ersten S- oder S'-Ausscheidungen (als Precursor der S-Phase) bilden. Im Temperaturbereich von 260 – 275 °C entwickeln sich plötzlich schnell schärfer werdende Streaks im Streubild, was für ein sehr schnelles Wachstum der Objekte spricht. Die Streaks stammen von den nadelförmigen S-Ausscheidungen, welche auf den {100}-Ebenen der Al-Matrix wachsen. Die hier gemessene Temperatur von ca. 260 – 275 °C für die rasche S-Phasen-Bildung stimmt exakt mit den Observationen aus DSC und XAFS überein.

Die aus der temperaturabhängigen Messung resultierenden Streukurven sind in Abbildung 4.44 dargestellt. Die Integration der Streubilder erfolgte analog zu Kapitel 4.3.2. Wie schon in den Streubildern, zeigt sich zu Beginn der Heizrampe (100 – 200 °C), dem Existenzbereich der GPB- bzw. GPB(II)-Zonen, ein relativ ähnliches Streuverhalten. Zwischen ca. 250 °C und 350 °C erkennt man ein deutliches Wachstum der Streuintensität im q -Bereich $< 0,1 \text{ \AA}^{-1}$, was den Existenzbereich der S-Phase markiert.

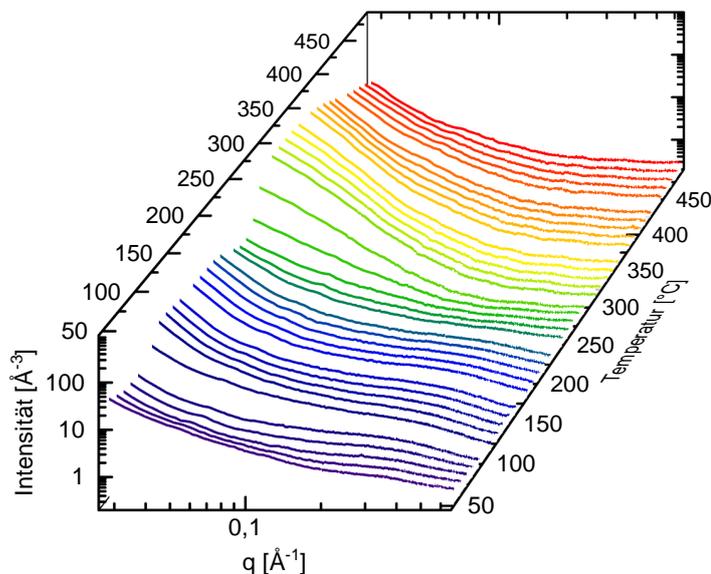


Abbildung 4.44: Temperaturabhängige in-situ SAXS-Messung an AlCuMg: Die dargestellten Streukurven wurden während einer Heizrampe von 20 K/min aufgenommen. Jede Streukurve wurde über vier Probenpositionen gemittelt zur Berücksichtigung verschiedener Orientierungen der Körner in der polykristallinen Probe im Vergleich zum einfallenden Röntgenstrahl. Die angegebene Temperatur bezieht sich jeweils auf den Beginn der Aufnahme an der dritten Probenposition.

Zur Auswertung der Ausscheidungsradien und des relativen Volumenanteils, wurde erneut das erweiterte Guinier-Porod-Modell (siehe Kapitel 3.2.3) genutzt. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Abbildung 4.45 gezeigt. Es ist anzumerken, dass dieses Modell die sehr komplexe Struktur der Ausscheidungen, mit der Annahme von Plättchen mit hohem Aspektverhältnis, stark vereinfacht. Vor allem für Temperaturen $< 100 \text{ °C}$, im Existenzbereich womöglich

ungeordneter Cluster, könnten die Fitparameter mit deutlich größeren Ungenauigkeiten behaftet sein (für eine konkrete Analyse der Cu-Mg-Cluster siehe das folgende Kapitel 4.4.2). Für 100 °C bis ca. 220 °C ist die Annahme der GPB(I)/(II)-Zonen als plättchenförmige Ausscheidungen, ähnlich der GP(I)-Zonen in AlCu, zwar ausreichend, jedoch ist zu beachten, dass die Dicke der Ausscheidungen, aufgrund des zu geringen Streukontrasts zwischen Mg und Al, nicht ausgewertet werden kann. Durch den limitierten Winkelbereich ist es zudem nicht möglich, das schnelle Wachstum der S-Phase für Temperaturen > 250 °C zu quantifizieren.

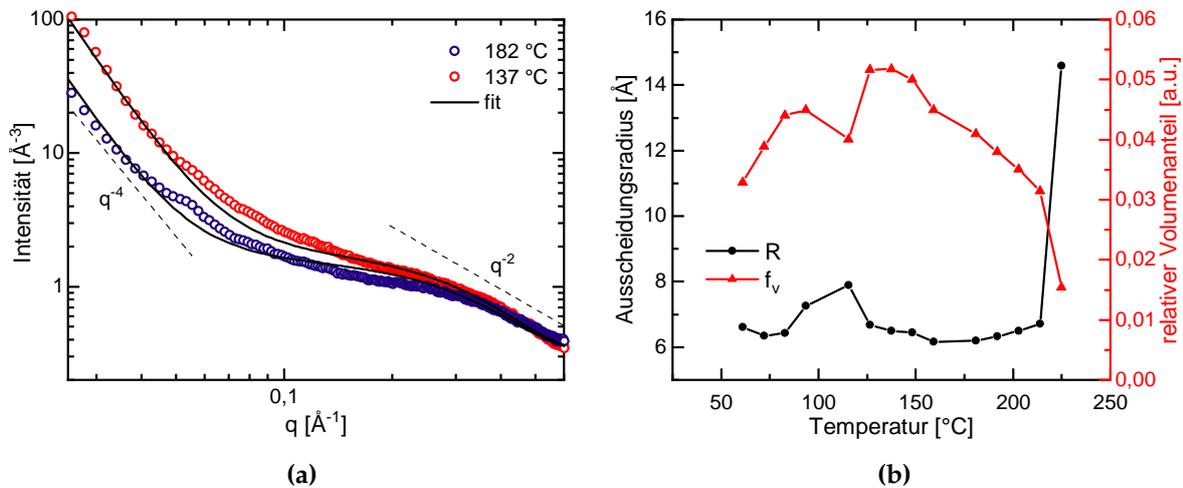


Abbildung 4.45: (a): Darstellung einiger ausgewählter Streukurven mit den zugehörigen Modellfits. Für den niedrigen q -Bereich erkennt man die q^{-4} -Abhängigkeit (Porodanteil) großer Objekte. Die q^{-2} -Steigung im großen q -Bereich ist charakteristisch für zylindrische Partikel. (b): Parameter aus der Modellierung in Abhängigkeit der Temperatur: Ausscheidungsradius R sowie der relative Volumenanteil der Ausscheidungen f_v .

Blickt man auf die Ergebnisse der Modellierung in Abbildung 4.45 (b), stellt man überraschenderweise fest, dass der mittlere Radius der Ausscheidung über einen breiten Temperaturbereich (50 – 225 °C) nahezu konstant bleibt. Der Volumenanteil der, mit einem mittleren Radius von 6 – 8 Å, sehr kleinen Ausscheidungen steigt bis ca. 100 °C zunächst an. Zwischen 100 °C und 120 °C erkennt man ein leichtes Wachstum im Radius und gleichzeitig einen Rückgang im relativen Volumenanteil der Ausscheidungen. Die Streubilder (Abbildung 4.43) und ein kleiner exothermer Reaktionspeak in der DSC-Kurve (Abbildung 4.40) weisen hier auf die Bildung bzw. Umwandlung der Cluster zu geordneten GPB-Zonen hin. Ab ca. 150 °C sinkt der Volumenanteil der Ausscheidungen, wobei die Ausscheidungsgröße konstant bleibt. Ein ähnliches Verhalten konnte schon in AlCu während der Bildung der θ'' -Phase beobachtet werden (siehe Kapitel 4.3.1). Möglicherweise bilden sich auch hier S'' -Ausscheidungen bzw. GPB(II)-Zonen (mehrlagig) auf Kosten instabiler GPB-Zonen aus. Ab 225 °C steigt der Radius

der Ausscheidungen plötzlich rapide an und man kommt in den Nukleationsbereich der S'/S-Phase.

4.4.2 Clustering bei Raumtemperatur

Wie schon Eingang erwähnt, beeinflusst die Zugabe von Mg das Alterungsverhalten des Al-Cu-Legierungssystems maßgeblich. In Abbildung 4.46 ist die Entwicklung der Härte der AlCuMg-Proben bei Raumtemperatur aufgetragen. Verglichen mit AlCu (siehe Abbildung 4.24) zeigen die AlCuMg-Legierungen ein deutlich beschleunigtes und verstärktes Alterungsverhalten, ungeachtet der beigetzten Spurenelemente. Die in der AlCu-Legierung beobachtete Unterdrückung der Alterung durch In bzw. Sn bleibt in AlCuMg überraschenderweise aus. Zu Beginn zeigen die Legierungen Härtewerte zwischen 74 und 87 HV im abgeschreckten Zustand. Weitere Auslagerung führt zu einem kontinuierlichen Härteanstieg bis hin zu ca. 116 HV nach 3 h Auslagerungszeit. Den größten Härtezuwachs erfährt die Legierung zwischen 20 min und 1 h nach dem Abschrecken. Nach 24 h ist der Härtezuwachs mit ca. 5 HV vergleichsweise nur noch gering. Es lässt sich folglich sagen, dass die für die Härte signifikanten mikrostrukturellen Prozesse in den ersten 2 – 3 h bei Raumtemperatur ablaufen [Lot19].

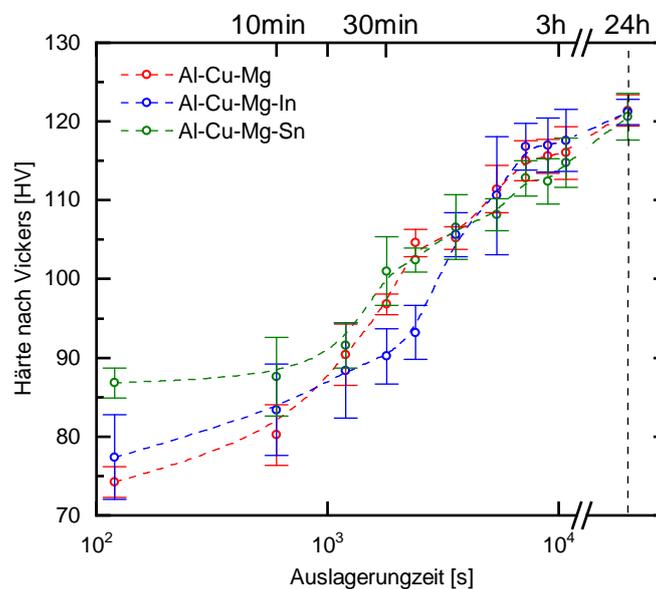


Abbildung 4.46: Härtekurven (HV 0,5/30) von AlCuMg, AlCuMgIn und AlCuMgSn bei Raumtemperatur. Dargestellt sind die Mittelwerte inklusive Standardabweichung aus jeweils fünf Einzelmessungen. Der größte Härteanstieg ist in den ersten 3 h der Auslagerung zu beobachten [Lot19].

Zur Quantifizierung des Clusterprozesses bei Raumtemperatur wurde erneut in-situ SAXS eingesetzt. In Abbildung 4.47 sind die Streukurven von AlCuMg, AlCuMgIn und AlCuMgSn sowie die Ergebnisse aus der Modellierung dargestellt. Es fällt wiederum die Ähnlichkeit der drei Legierungssysteme auf. Im Einklang mit den Beobachtungen aus der Härte erkennt man auch hier den Start des Clusterings nach ca. 15 bis 20 min (900 – 1200 s). Verglichen mit dem binären AlCu (siehe Abbildung 4.34) zeigen die Daten mit 1, 2 – 3, 5 Å deutlich kleinere Clustergrößen. Auch die Anzahl an Überschuss-Cu-Atomen ist mit ca. 15 nm^{-3} um einen Faktor von 4 kleiner als in AlCu. Der Hauptgrund hierfür ist die Natur der SAXS-Methode, da für die Detektion des Streusignals ein Kontrast in der Elektronendichte erforderlich ist. Für die elementspezifische Sensitivität von SAXS ergeben sich für Cu und Mg in Aluminium, mit $(f_i - f_{\text{Al}}) / f_{\text{Al}}$, Werte von 1,23 bzw. $-0,08$. f_i sind dabei die atomaren Formfaktoren der Elemente. Das bedeutet, ohne die Möglichkeit der Kontrastvariation, ist Mg quasi unsichtbar für die Röntgenstrahlen. Ivanov et al. [Iva17] berichten von vergleichbaren Werten an Cu-Überschuss bei ähnlicher Legierungszusammensetzung. Durch die Kombination mit Neutronenkleinwinkelstreuung ist es diesen Autoren jedoch möglich, eine Zunahme in überschüssigen Mg-Atomen nach ca. 20 min bei Raumtemperatur zu messen. Dies, zusammen mit der erhöhten Härte von AlCuMg im Vergleich zu AlCu, lässt eine andere Clusterzusammensetzung in AlCuMg erwarten.

Dies kann zudem durch die DSC-Daten in Abbildung 4.48 bestätigt werden. Auch hier zeigen Referenzlegierung und die Legierungen mit Spurenelementen nahezu gleiche Ergebnisse. Im as-quenched Zustand zeigt sich ein Bildungspeak bei $75 \text{ }^\circ\text{C}$, welcher der Bildung dieser Cu-Mg-Cluster zugeordnet werden kann [Sta04; Sta05; Sta09; Iva18b; Iva18a]. Darauf folgt eine breite Region verschiedener überlagerter Reaktionen im Temperaturbereich von $120 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$. Wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben, ist dieser Bereich vor allem geprägt durch die Bildung geordneter GPB-Zonen. Es lässt sich jedoch anhand der präsentierten Ergebnisse nicht ausschließen, dass auch einige clusterartige Strukturen in diesem Bereich existieren, wie auch Ivanov et al. vermuten [Iva18a]. Man erkennt schon nach 1 h bei Raumtemperatur einen deutlichen Rückgang des Cluster-Bildungspeaks **A**, das heißt es wurden schon während der Auslagerung eine beträchtliche Anzahl an Clustern gebildet, was sich auch in den SAXS-Daten widerspiegelt. Nach 3 h scheint der Clusterprozess bereits abgeschlossen zu sein, denn es kann keine exotherme Reaktion im Bereich **A** mehr beobachtet werden. Lagert man die Legierungen 24 h aus, zeigt sich ein endothermer Peak **B** ($100 - 120 \text{ }^\circ\text{C}$), welcher der Auflösung kleiner, weniger stabiler Cu-Mg-Cluster zuzuordnen ist. Verglichen mit der Clusterauflösung in AlCu im Bereich von $50 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abbildung 4.25), lässt die höhere thermische Stabilität zudem auf eine andere Zusammensetzung schließen [Lot19].

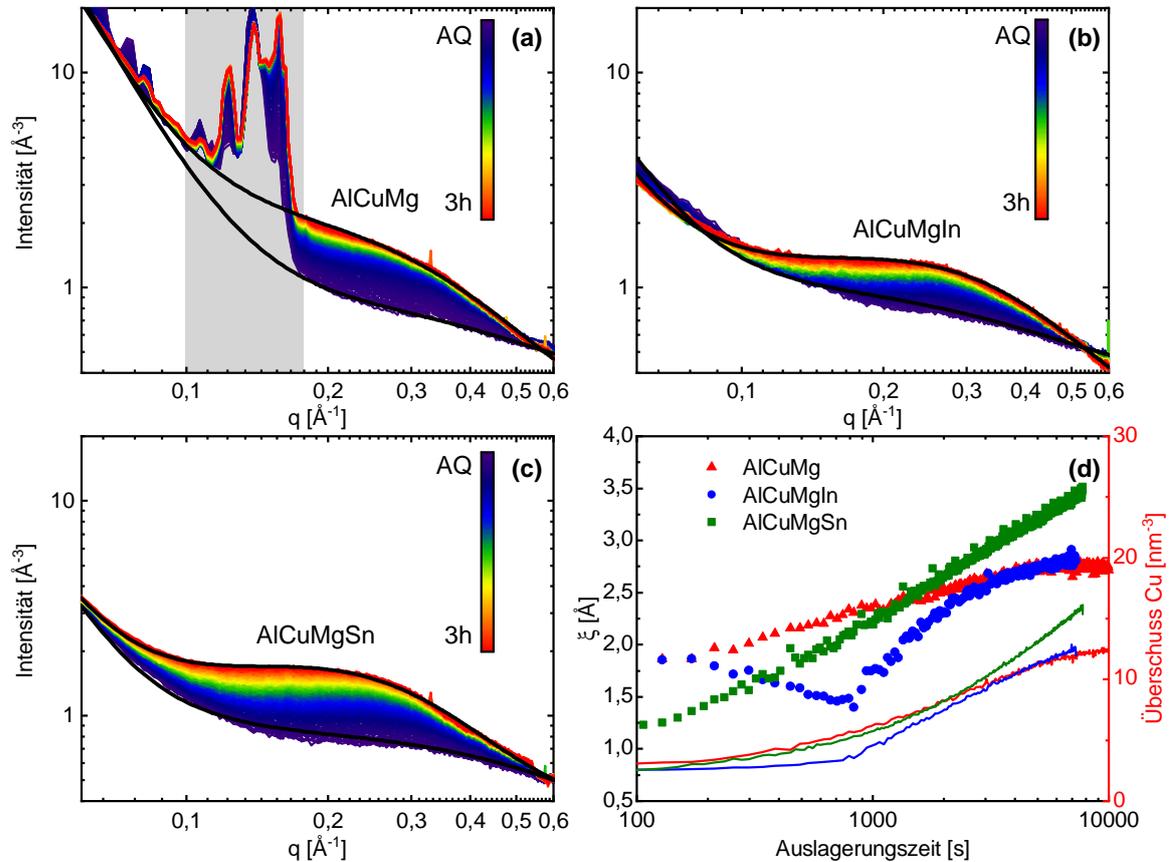


Abbildung 4.47: (a): Streukurven von AlCuMg (a), AlCuMgIn (b) und AlCuMgSn (c) während der frühen Entmischungszustände bei RT. Die Modellfits sind beispielhaft als schwarze Linien dargestellt. Die AlCuMg-Probe zeigt einige Artefakte im grau hinterlegten Bereich, vermutlich aufgrund von Verunreinigungen oder Unebenheiten an der Probenoberfläche. Deshalb wurden diese Datenpunkte beim Fitten der Kurven nicht berücksichtigt und der Porodanteil für $0,1 < q < 0,18$ interpoliert. (d): Parameter aus Modellfit: Clustergröße ξ (Symbole) und Cu-Überschuss (Linien) [Lot19].

Die eigentlich überraschende Beobachtung ist der im Grunde nicht vorhandene Einfluss der Spurenelemente In und Sn. Es scheint als würde der Zusatz von Mg zu AlCu den starken Einfluss von In bzw. Sn kompensieren. Dies steht in Kontrast zu den Ergebnissen von Poon et al. [Poo16], die eine beträchtliche Wechselwirkung zwischen Sn und Leerstellen in einer Al-Cu-Mg-Legierungen postulieren. Diese Behauptungen stützen sie auf HRTEM-Aufnahmen, in denen sie bei 150°C weniger Versetzungsringe beobachten als in der Al-Cu-Mg-Probe ohne Spurenelement. Zudem zeigt die Probe mit Sn eine höhere Härte bei 150°C , was mit einer möglicherweise homogenen und feineren Verteilung der S-Phase zusammenhängt. Mit diesen Ergebnissen könnte man zur Vermutung kommen, dass Mg mit In oder Sn in der Lokalisierung der Leerstellen bei Raumtemperatur konkurriert. Jedoch finden einige

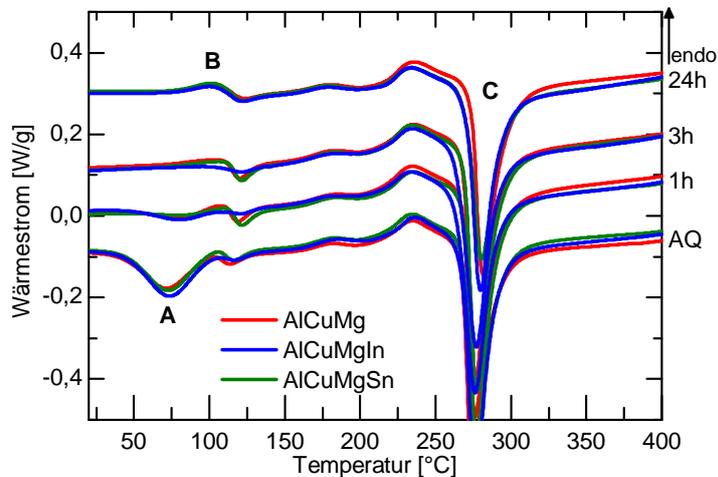


Abbildung 4.48: DSC-Kurven (Heizraten 20 K/min) von AlCuMg, AlCuMgIn und AlCuMgSn ausgelagert bei RT. Die Auslagerungszeiten sind am rechten Rand der Abbildung gegeben. Der Bildungspeak A geht mit fortschreitendem Clustering zurück [Lot19].

Autoren eine Verzögerung der Raumtemperaturalterung in Al-Mg-Si mit Sn-Zusätzen [Pog14a; Pog14b; Wer16; Liu19], weshalb Mg möglicherweise nicht der alleinige ausschlaggebende Faktor ist.

4.4.3 Al-Cu-Mg-X bei 150 °C

In [Poo16] konnten die Autoren einen Einfluss von 100 ppm Sn in Al-Cu-Mg nach Auslagerung bei 150 °C feststellen. Um mögliche Auswirkungen von In oder Sn auf die hier verwendeten Legierungen zu untersuchen, wurden Proben für verschiedenen Zeiten bei 150 °C ausgelagert und im DSC vermessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.49 dargestellt. Abbildung 4.49 (a) zeigt den Vergleich der AlCuMg-Referenzlegierung mit der In- bzw. Sn-haltigen Legierung. Wie auch schon bei der Kaltauslagerung, sind die Thermogramme der drei Legierungssysteme quasi identisch. Lediglich AlCuMgSn zeigt nach 24 h bei 150 °C einen etwas ausgeprägteren Bildungspeak C der S-Phase. Allgemein lässt sich eine leichte Verschiebung des Peaks B nach 24 h im Vergleich zu 1 h Auslagerungszeit erkennen. Dies ist ein Anzeichen für Ausscheidungswachstum von GPB-Zonen zu S'-Ausscheidungen bzw. die Bildung von S'. Nach 48 h Auslagerungszeit beobachtet man einen deutlichen Rückgang in der Amplitude des exothermen Peaks C, was für den Beginn der Bildung der S-Phase während der Auslagerung spricht.

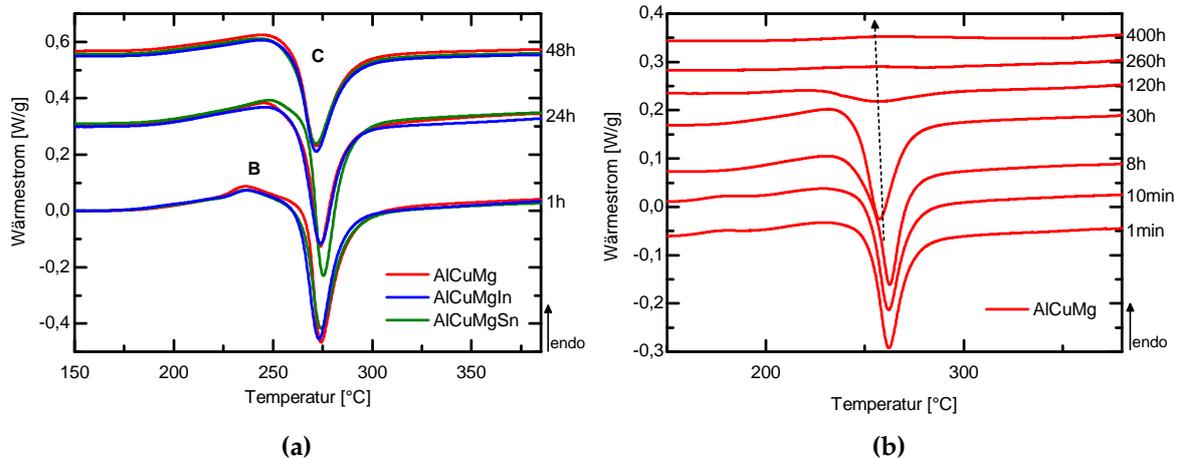


Abbildung 4.49: (a): DSC-Kurven von AlCuMg, AlCuMgIn und AlCuMgSn bei 150 °C Auslagerungstemperatur im Vergleich. (b): Langzeitauslagerung von AlCuMg bei 150 °C. Die Heizrate betrug jeweils 20 K/min.

Um die S-Phasen-Bildung noch weiter nachvollziehen zu können, wurde eine Langzeitauslagerung der AlCuMg-Referenzlegierung bei 150 °C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.49 (b) aufgetragen. Wie zu erwarten zeigt sich ein stetiges Schrumpfen des S-Phasen-Bildungspeaks mit zunehmender Auslagerungszeit. Bereits nach 30 h kann ein deutlicher Rückgang des Peaks beobachtet werden. Nach 120 h ist die Bildung der S-Phase während der Auslagerung schon sehr weit fortgeschritten und es zeigt sich nur eine flache exotherme Reaktion zur weiteren Bildung der S-Phase. Bei längerer Auslagerung kann der Abschluss der S-Phasen-Bildung nach ca. 260 h observiert werden. Noch längere Auslagerungszeiten, wie beispielsweise 400 h, scheinen keinen Einfluss mehr auf die Ausscheidungsbildung zu haben und führen zu identischen Kurven in der DSC. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in den ersten Stunden der Auslagerung von AlCuMg bei 150 °C wahrscheinlich die Bildung und das Wachstum von GPB-Zonen sowie S''-Ausscheidungen dominiert. Später können sich S'-Ausscheidungen als Precursor bilden, welche sich schließlich in die S-Phase umwandeln [Cha00]. Entgegen der Ergebnisse von Poon et al. [Poo16], konnte hier kein Einfluss der Spurenelemente auf die S-Phasen-Bildung beobachtet werden.

Zur Unterstützung der DSC-Daten sowie für weitere strukturelle Erkenntnisse wurde eine AlCuMg Probe in-situ bei 150 °C ausgelagert und währenddessen XAFS-Spektren aufgenommen. Die zeitliche Beschränkung der Strahlzeit am Synchrotron ließ nur ein etwa 15-stündiges Experiment zu. In Abbildung 4.50 ist eine Auswahl einiger Spektren zusammen mit der Simulation der GPB-Zone nach Wolverson aufgetragen [Wol01]. Wie auch schon nach den DSC-Kurven zu erwarten (siehe Abbildung 4.49), zeigen die Ergebnisse eine klare Signatur der GPB-Zonen. Die experimentellen Spektren stimmen sowohl in den Peakpositionen als

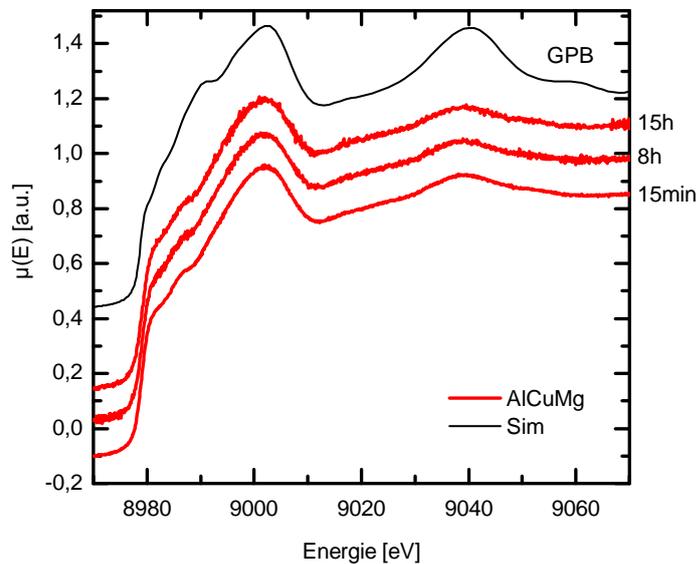


Abbildung 4.50: Ausgewählte XAFS-Spektren während der in-situ Auslagerung von AlCuMg bei 150 °C. Im Vergleich ist das simulierte Spektrum (siehe Kapitel 3.3.2) der GPB-Zone nach Wolverton dargestellt [Wol01]. Die quasi identischen Spektren von 15 min bis 15 h zeigen die Signatur der GPB-Zone.

auch im generellen Verlauf (Struktur der Vorkante, Breite der white line) sehr gut mit dem simulierten Spektrum der GPB-Zone überein, was ein weiteres Indiz für die von Wolverton postulierte MgAlCuAlMg-Struktur ist. Über den gesamten Zeitraum des Experimentes zeigen die Spektren keine Entwicklung und sehen nahezu identisch aus. Dies spricht wiederum für die hohe thermische Stabilität der GPB-Strukturen, wie auch schon in Kapitel 4.4.1 beobachtet. In den DSC-Thermogrammen in Abbildung 4.49 (b) erkennt man leichte Unterschiede in den ersten Minuten der Auslagerung im Vergleich zu 8 h. Vor allem im Temperaturbereich von 150 bis 200 °C zeigt sich anfangs ein leichter endothermer Peak, welcher der Auflösung thermisch instabilerer Ausscheidungen zuzuordnen ist. Das Verschwinden dieses Peaks nach 8 h scheint nun laut XAFS keinen strukturellen Änderungen der Ausscheidungen geschuldet zu sein. Vielmehr könnte man dies als Wachstum der GPB-artigen Partikel interpretieren, wobei die chemische Umgebung der Cu-Atome und damit auch die atomare Struktur gleich bleibt.

4.4.4 Diskussion der Ergebnisse

Anhand der vorliegenden Ergebnisse erkennt man die enorm gesteigerte Komplexität der Ausscheidungsphänomene einzig durch die Zugabe von Mg als weiteres Legierungselement.

Bereits in der Charakterisierung der Ausscheidungssequenz gehen die Meinungen in der Literatur auseinander. Dies liegt zum einen an der Abhängigkeit der bevorzugten Ausscheidungsphasen vom Cu/Mg-Verhältnis in der Legierung, aber schlichtweg auch an den, mit vielen gängigen Methoden, wie beispielsweise TEM, schwer aufzulösenden Strukturen [Wan05; Mac09]. Durch die hier eingesetzte Kombination der eingesetzten Messmethoden, vor allem durch die Möglichkeit der temperaturabhängigen in-situ Experimente, kann die Ausscheidungssequenz der hier untersuchten AlCuMg-Legierung quasi vollständig charakterisiert werden. Mittels Methoden wie SAXS ist es möglich bereits kleinste (Sub-Nanometer) Strukturen bzw. Anhäufungen (Kontrast in der Elektronendichte vorausgesetzt) aufzulösen. Die hohe Empfindlichkeit von XAFS ermöglicht es geringe strukturelle Änderungen um die absorbierenden Elemente zu beobachten. Zudem wird mit beiden Methoden ein relativ großes Volumen untersucht, weshalb auch sehr geringe Volumenanteile detektiert werden können. Die genannten Eigenschaften machen die genutzten Methoden vor allem in den AlCuMg-Legierungen sehr wertvoll, da primär zu Beginn der Ausscheidungssequenz sehr kleine Strukturen bzw. oftmals ungeordnete Cluster im Ångström- oder niedrigem Nanometer-Bereich untersucht werden, welche selbst mit modernen Transmissionselektronenmikroskopen nur schwer aufzulösen sind. Grund hierfür sind neben der Größe auch der geringe Z-Kontrast von Mg zu Al und die durch Mg mitigierte Gitterverzerrungen.

Aus den thermischen sowie strukturellen Informationen von DSC und XAFS bzw. SAXS kann für den niedrigen Temperaturbereich $< 100\text{ °C}$ die Existenz von vorwiegend ungeordneten Strukturen oder Clustern bestätigt werden. Die Cluster enthalten sowohl Cu als auch Mg. Die genaue Zusammensetzung bleibt zwar unbekannt, jedoch gibt es einige Hinweise für ein über Temperatur und Zeit nicht konstantes Verhältnis von Cu zu Mg [Cha00; Iva18a].

Der darauf folgende Temperaturbereich (ca. $100 - 250\text{ °C}$), welcher nach der klassischen Ausscheidungssequenz von Al-Cu-Mg den metastabilen Phasen zuzuordnen ist, wird auch in der Literatur kontrovers diskutiert [Rin98; Cha00; Wan07]. Die im DSC beobachteten Reaktionen (siehe Abbildung 4.40) geben zwar Aufschluss über die thermische Stabilität der jeweiligen Objekte, sind jedoch kein hinreichendes Indiz für eine strukturelle Änderung. Hinweise hierfür kommen aus XAFS und SAXS. Die leichte Änderung des Absorptionsspektrums im Vorkantenbereich und im Minimum direkt nach der Kante (vgl. Abbildung 4.42) passen sehr gut zu der von Wolverson postulierten GPB-Struktur [Wol01]. Auch die, in den SAXS-Streubildern in Abbildung 4.43, zu erkennende Anisotropie spricht für die Existenz ausgerichteter Partikel ähnlich den GP-Zonen in Al-Cu. Analog dazu wird auch das Wachstum der GPB-Zonen zu mehrlagigen S'' -Ausscheidungen in der Literatur gefunden [Cha00]. Dies wäre aufgrund der vorliegenden Datenlage durchaus denkbar und könnte die offensichtliche Überlagerung der Reaktionspeaks im DSC erklären (siehe Abbildung 4.40). Auch aus der Sicht von XAFS steht dies in keinem Widerspruch, da die lokale atomare Umgebung der Cu-Atome identisch bleibt. Eine Transformation der GPB-Zonen zu einer völlig anderen GPB₂/ S'' -Struktur wie in [Wan04;

Wan06] beschrieben, kann jedoch ausgeschlossen werden.

Die Bildung der stabilen S-Phase kann in der Ausscheidungssequenz auf einen sehr schmalen Temperaturbereich von 260 bis 290 °C beschränkt werden. Sowohl SAXS als auch XAFS bestätigen die schnelle Bildung durch Auftreten signifikanter Streaks im Streubild bzw. durch plötzliche Änderung der Kurven-Signatur. Entgegen zwei verschiedenen existierenden Varianten von S-Phase in [Wan07], konnte die von Perltz und Westgren vorgeschlagene Struktur der S-Phase eindeutig durch eine umfassende XAFS-Studie in [Pet19b] identifiziert werden.

Ein besonderes Augenmerk in dieser Arbeit fällt auf die Agglomeration der Legierungsatome in den frühen Phasen der Raumtemperaturauslagerung. Die AlCuMg-Legierungen zeigen ein signifikant verbessertes Härteverhalten verglichen mit den AlCuX-Proben. Hauptgrund hierfür ist die andere Zusammensetzung der gebildeten Cluster aus Cu- und Mg-Atomen, welche die Versetzungsbewegung im Kristallgitter effektiver blockieren können. Überraschend ist allerdings der scheinbar vernachlässigbare Einfluss von In und Sn auf die Entmischung der Hauptlegierungsatome. Erste Vermutung wäre, dass der Zusatz von Mg zum Al-Cu-Legierungssystem den normalerweise starken Leerstellenbindungseffekt der Spurenelemente kompensiert. Wie schon in Kapitel 4.4.2 erwähnt, gibt es einige Hinweise in der Literatur, dass die Mg-Atome nicht alleine der ausschlaggebende Faktor seien sollten.

In [Wer16] beispielsweise zeigen die Autoren mittels thermodynamischer Berechnungen, dass ein erhöhter Mg bzw. Si Gehalt in Al-Mg-Si-Legierungen die Löslichkeit von Sn herabsetzt. Betrachtet man Abbildung 4.46, fällt die höhere Initialhärte von AlCuMgSn auf, welche durch ungelöste Sn-Ausscheidungen hervorgerufen werden könnte. Es ist allerdings anzumerken, dass die Löslichkeit von In quasi kaum beeinflusst wird [Wer16], was für eine ausreichende Menge an gelöstem In bei den gewählten thermischen Parametern spricht. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse sollten im Rahmen weiterer Arbeiten ähnliche Berechnungen am Al-Cu-Mg-Legierungssystem vollzogen werden.

Eine entscheidende Rolle sollten erneut die eingeschreckten Leerstellen und vor allem die chemische Umgebung dieser spielen. In Kapitel 4.2.2 konnte die In-reiche Umgebung der Leerstellen in Al₂₅₀In mittels Dopplerspektroskopie gezeigt werden. Die Interaktion von Mg-Atomen mit Leerstellen konnte immer noch nicht vollständig geklärt werden. In der Literatur findet man einige Publikationen in denen die Autoren von Mg in der näheren Umgebung der Leerstellen berichten [Nag01], von der Existenz von Mg-Leerstellen-Komplexen [Zou14] oder einem attraktiven Verhalten von Mg-Cu-Clustern und Leerstellen [Gau17]. Die DBS-Messungen in Abbildung 4.51 unterstützen diese Hypothese. Gezeigt ist die Impulsverteilung von AlCuMgIn im Vergleich mit AlCuMg und AlCuIn im abgeschreckten Zustand. Zudem sind die Signaturen der einzelnen Elemente anhand ihrer Referenzspektren aufgetragen. Die Ähnlichkeit der Cu- und In-Referenz im qualitativen Verlauf wird durch die d-Elektronen

hervorgerufen. In Mg sind die 3d-Zustände hingegen unbesetzt, weshalb sich ein qualitativ anderer Verlauf zeigt. Die nahezu identischen Spektren von AlCuMg und AlCuMgIn lassen direkt eine Ähnlichkeit der chemischen Umgebung vermuten. Die Messdaten von AlCuIn liegen leicht über Kurven von AlCuMg und AlCuMgIn im Impulsbereich von 8 bis $15 \times 10^{-3} m_0c$, was mit hoher Wahrscheinlichkeit durch In-Atome in Nachbarschaft der Leerstellen hervorgerufen wird. Allgemein zeigen die Spektren, wie zu erwarten, eine deutliche Cu-Signatur. Die leichten Differenzen im Niedrigimpulsteil zu AlCuIn lassen auf einen weiteren Mg-Anteil in den Spektren von AlCuMg und AlCuMgIn schließen. Für eine fortgeschrittenere Analyse der Daten wären auch hier Berechnungen der Impulsverteilung, wie in [Koh10], nötig.

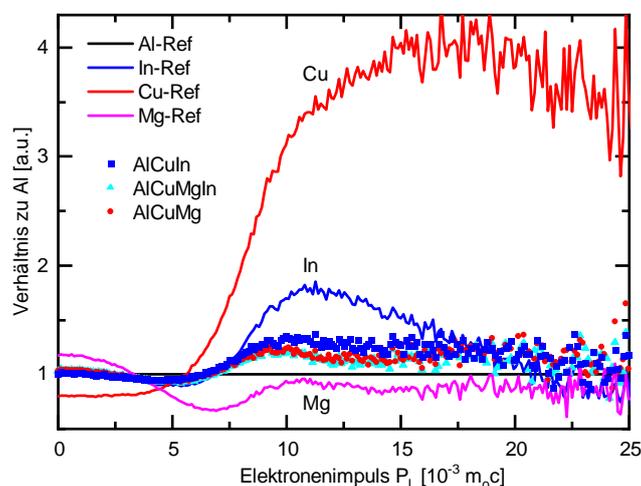


Abbildung 4.51: DBS-Messungen von AlCuMgIn im Vergleich mit AlCuMg und AlCuIn sowie den einzelnen Legierungselementen. Die Signale sind im Verhältnis zu reinem Al dargestellt. Messdaten: M. Elsayed (Projektpartner Universität Halle) (persönliche Kommunikation, 22. April, 2019).

Anhand dieser Beobachtungen wäre eine mögliche Erklärung, dass gelöste Mg- bzw. Cu-Atome als eine Art „Nebel“ um die sich sehr früh bildenden Cu-reichen Cluster fungieren. Die Kombination aus Mg, Cu und eingeschreckten Leerstellen könnte daraufhin zur Bildung von hoch mobilen Mg-Cu-Leerstellen-Komplexen führen. Die gebundenen Leerstellen werden freigesetzt sobald die Legierungsatome selbst zu den Clustern transportiert werden, was zum schnellen Anstieg der Härte bei Raumtemperatur führt [Lot19]. Die hohe Anzahl dieser Komplexe im Vergleich zu In- oder Sn-Atomen macht es wahrscheinlicher, dass eine Leerstelle dort lokalisiert wird. In Kombination mit einer eventuell reduzierten Löslichkeit der Spurenelementatome könnte dies den vernachlässigbaren Einfluss von In und Sn erklären.

Auch bei erhöhter Auslagerungstemperatur von 150 °C kann kein signifikanter Einfluss von In oder Sn auf das Ausscheidungsverhalten der AlCuMg-Legierung nachgewiesen werden, was im Kontrast zu den Ergebnissen von Poon et al. steht [Poo16]. Scheinbar werden die eingeschreckten Leerstellen bei der Bildung und dem Wachstum der Cluster bzw. GPB-Zonen größtenteils konsumiert, bevor sich die, bis 150 °C stabilen, In/Sn-Leerstellen-Komplexe zur Konservierung der Leerstellen formen können (siehe hierfür auch Kapitel 4.3).

Allgemein lässt sich bei der Auslagerung bei 150 °C eine schnelle Bildung GPB-artiger Ausscheidungen feststellen. Die Struktur dieser Ausscheidungen scheint aber über einen langen Zeitraum zumindest ähnlich zu bleiben, bis die Bildung der S-Phase nach ca. 24 h bei 150 °C dominiert. Das heißt, eine ausgezeichnete S''- oder S'-Struktur, wie beispielsweise in [Zah98; Wan04], kann nicht beobachtet werden. Falls eine Strukturumwandlung stattfinden sollte, ist die lokale atomare Umgebung der Cu-Atome nahezu unverändert, weshalb in der XAFS kein Effekt sichtbar ist.

5 Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war es, den Einfluss ausgewählter Spurenelemente auf das Ausscheidungsverhalten und damit letztendlich auf die mechanischen Eigenschaften von Al-Cu(-Mg)-Legierungen zu untersuchen. Der Einsatz integraler und dynamischer Messmethoden ermöglichte einen einzigartigen Einblick in die Ausscheidungskinetik der Legierungen. Vor allem durch die Planung und Durchführung von in-situ Experimenten an den Synchrotroneinrichtungen in Berlin (BESSY), Hamburg (DESY) und Grenoble (ESRF) konnten die Ausscheidungsprozesse bereits in den frühen Phasen der Entmischung auf einer Zeitskala von Sekunden charakterisiert werden. Zur Untersuchung der vollständigen Ausscheidungssequenz kam die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) zum Einsatz. Durch Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS) war es möglich strukturelle Informationen über die Frühphasen der vorherrschenden Ausscheidungen zu erhalten und mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) konnte eine Aussage über Ausscheidungsgröße und Volumenanteil getroffen werden. Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Interaktion der Spurenelementatome mit den eingeschreckten Leerstellen in der Matrix. Zur Beschreibung dieser Effekte nutzte man die Positronenlebensdauerspektroskopie (PALS) und Dopplerspektroskopie (DBS).

Im ersten Teil der Arbeit wurden zunächst hochreine, binäre Aluminium-Spurenelement-Legierungen untersucht. Entscheidend für die Auswahl der Spurenelemente war die hohe berechnete Bindungsenergie ($> 0,15 \text{ eV}$) zu Leerstellen in der Aluminiummatrix. Voraussetzung für einen Nachweis der Wechselwirkung mit Leerstellen ist ein ausreichender Anteil an gelösten Spurenelementen. Für eine Konzentration im Bereich der maximalen Löslichkeit laut Phasendiagramm, wurden 250 ppm der ausgewählten Elemente (Bi, In, Pb, Sb, Sn, Reinheit 4N) zu hochreinem Aluminium (5N5) legiert. Die Löslichkeit der Elemente, außer In und Sn, in Aluminium scheint äußerst gering zu sein ($< 50 \text{ ppm}$), was mit Mikroskopie und DSC bestätigt werden konnte. Anhand des unteren Detektionslimits der PALS sollte sich die maximale Löslichkeit von Bi, Pb und Sb sogar nur im einstelligen ppm-Bereich befinden, wenn man von einem Verhältnis der gelösten Spurenelementatome zu Leerstellen von 10:1 ausgeht (wie bei In/Sn beobachtet), um eine für einen Nachweis ausreichende Anzahl an Leerstellen zu binden. Entsprechend konnten nur bei In und Sn genügend Leerstellen gebunden werden, um

das Ausscheidungsverhalten deutlich zu beeinflussen. Einige Ergebnisse wiesen zwar auch auf eine Bindung von Sb und Leerstellen hin, jedoch scheint diese wesentlich schwächer als berechnet und signifikant geringer als bei In/Sn zu sein. Isochrone Ausheilkurven mittels PALS gaben Aufschluss über die Bildung von Komplexen aus In/Sn-Atomen und Leerstellen. Zudem stellte man zwei separate Ausheilstufen fest. Die erste Stufe beobachtet man je nach Element zwischen 50 und 100 °C. Hier löst sich ein Teil der schwächer gebundenen Leerstellen aus dem Komplex ab und man beobachtet vorwiegend Spurenelement-Leerstellen-Paare. Bei etwa 150 °C lösen sich diese vollständig auf und alle konservierten Leerstellen stehen dem Diffusionsprozess zur Verfügung.

Zur Untersuchung dieser Effekte in Al-Cu-Legierungen, wurde im zweiten Teil der Arbeit eine Al-1,7 at.% Cu-Referenzlegierung mit jeweils 100 ppm an Spurenelementen (In, Pb, Sb und Sn) versetzt. Aufgrund der eingesetzten Lösungsglüh Temperatur von 520 °C (basierend auf den Temperaturbereich der maximalen Löslichkeit von Cu in Al) sinkt die maximale Löslichkeit der Spurenelemente, weshalb nur 100 ppm hinzulegiert wurden. Ähnlich wie schon bei den binären Legierungen, konnten auch hier keine signifikanten Effekte im Beisein von Pb oder Sb beobachtet werden. In den mit In und Sn versetzten Legierungen zeigte sich dagegen ein maßgeblicher Einfluss auf die mikro- und makroskopischen Eigenschaften. Durch die starke Bindung der eingeschreckten Leerstellen zu den In/Sn-Atomen sinkt die Konzentration der für die Cu-Diffusion verfügbaren Leerstellen und die Agglomeration von Cu zu Clustern bzw. GP-Zonen bei Raumtemperatur wird stark unterdrückt. Aufgrund der thermodynamischen Natur des „Leerstellentrappings“, werden die Prozesse jedoch nicht vollständig ausgefroren und man beobachtete immer noch einen leichten Härteanstieg in den Legierungen. Das bedeutet die Umgebung der Leerstellen ist nicht als statisch zu betrachten, sondern es besteht die Wahrscheinlichkeit, dass sich, selbst bei Raumtemperatur, gebundene Leerstellen von den Spurenelementatomen ablösen und für gewisse Zeit dem Transport für Cu zur Verfügung stehen, bevor sie erneut auf ein stark bindendes In- bzw. Sn-Atom treffen. Erhöht man nun die Alterungstemperatur auf 150 °C, hatte dies eine deutlich gesteigerte Härte der Proben mit Spurenelementen im Vergleich zur Referenzlegierung zur Folge. Durch die erhöhte Temperatur können Leerstellen aus den Spurenelement-Leerstellen-Komplexen (fortan Komplexe) freigesetzt werden und man beobachtete eine schnelle Bildung von GP-Zonen kurze Zeit nach dem Abschrecken. 150 °C reichten jedoch nicht aus, um alle Komplexe vollständig aufzulösen. Deshalb zeigte die gealterte Mikrostruktur eine Mischung aus homogen verteilten GP-Zonen, θ' - und dünnen θ' -Ausscheidungen. Die leicht höhere thermische Stabilität der Komplexe in der In-haltigen Legierung führt gegenüber der Sn-haltigen zu einer etwas verzögerten Ausscheidungskinetik.

Bei einer Auslagerungstemperatur von 200 °C befand man sich weit genug oberhalb der maximalen thermischen Stabilität (ca. 150 – 160 °C) der Komplexe und diese lösten sich

größtenteils auf. Die so freigesetzten Leerstellen dienten dann zum einen natürlich den Cu-Atomen, aber zum anderen auch den Spurenelementen selbst als Transportmedium. Diese assistierten darauf vermutlich bei der Nukleation der θ' -Phase und man beobachtete eine homogene Mikrostruktur aus fast ausschließlich sehr dünnen θ' -Ausscheidungen. Die so erzielte maximale Härte war jedoch ca. 20% niedriger, als die der bei 150 °C ausgelagerten Legierungen.

Der letzte Teil der Arbeit befasste sich mit einer Al-Cu-Mg-(In/Sn)-Legierung. Die hochreine Referenzlegierung ist in ihrer Zusammensetzung Al-1,7 at.% Cu-1,3 at.% Mg der technologisch relevanten EN AW-2024 Legierung nachempfunden. Durch die Zugabe von Mg beobachtete man im Vergleich zur binären Al-Cu-Legierung eine deutliche beschleunigte Entmischung der Legierungsatome zu Cu-Mg-Clustern und damit eine erhöhte Festigkeit der Legierung bei Raumtemperatur. Die mittels XAFS bestimmte lokale atomare Struktur um die Cu-Atome veränderte sich über einen weiten Temperaturbereich bis hin zur Bildung der stabilen S-Phase scheinbar kaum. Es konnte jedoch ein Wachstum der Ausscheidungen beobachtet werden. Überraschenderweise ließ sich bei der Zulegierung von jeweils 100 ppm In oder Sn kein signifikanter Einfluss der Spurenelemente weder durch Leerstellenbindung bei Raumtemperatur, noch durch bevorzugte Nukleation der S-Phase feststellen. In der Literatur gibt es Hinweise, dass im Beisein von Mg die Löslichkeit von In und Sn herabgesetzt sein könnte, so dass keine ausreichende Konzentration an gelösten Atomen vorliegt, um eine für die Hemmung der Ausscheidungsbildung signifikante Anzahl an Leerstellen zu binden. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass Leerstellen bereits sehr früh in den, im Vergleich zur Konzentration der Spurenelemente, zahlreichen Cu-Mg-Clustern gebunden werden bevor sie überhaupt ein Spurenelementatom erreichen könnten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die Kombination komplementärer in-situ Methoden ein entscheidender Beitrag zum Verständnis der Rolle von Spurenelementen in Aluminiumlegierungen geliefert werden konnte. Die hier dargestellten Ergebnisse untermauern grundlegende Mechanismen der Ausscheidungsbildung und liefern einen einzigartigen Einblick in die stark veränderte Kinetik des Ausscheidungsprozesses im Beisein geringer Mengen ausgewählter Elemente. Die erarbeiteten Konzepte lassen sich zukünftig auch auf andere Legierungssysteme ausweiten. Für weitere Forschungsarbeiten in der Thematik sollte der Fokus besonders auf die lokale atomare Umgebung der Spurenelemente bzw. der Leerstellen in den frühen Phasen direkt nach dem Abschrecken sowie während der Nukleation der stabilen und metastabilen Phasen gelegt werden. Besonders entscheidend sind hier numerische Berechnungen bzw. Simulationen, um die experimentellen Ergebnisse zu bekräftigen.

6 Summary

The aim of this thesis was to investigate the influence of certain trace elements on the precipitation behaviour and thus on the mechanical properties of Al-Cu based alloy systems. With the use of integral and dynamic techniques it was possible to obtain a unique insight on the precipitation kinetics. Especially the planning and execution of in-situ experiments at the synchrotron facilities in Berlin (BESSY), Hamburg (DESY) and Grenoble gave the chance to characterise the precipitation processes in the early stages of decomposition. To investigate the global precipitation sequence dynamic scanning calorimetry (DSC) was used. With X-ray absorption spectroscopy (XAFS) structural information about the dominating precipitate phases were obtained. By the use of small angle X-ray scattering the precipitates could be analysed in size and volume fraction. Another part of this work discussed the interaction of trace element atoms with quenched-in vacancies. For the investigation of those phenomena positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) as well as Doppler broadening spectroscopy (DBS) were used.

The first part of this thesis covered high-purity binary aluminium-trace element alloys. The deciding factor for the investigation of the specific elements was their high binding energy (≥ 0.15 eV) to vacancies in aluminium. Prerequisite for the detection of the interaction with vacancies is a sufficient amount of trace element atoms in solution. To achieve a maximum concentration of solute trace elements according to their respective phase diagrams, high-purity aluminium (5N5) was alloyed with 250 ppm of the chosen elements (Bi, In, Pb, Sb, Sn, purity 4N). The solubility of all elements in aluminium, except In and Sn, seems to be very low (< 50 ppm), which could be confirmed by microscopic and DSC measurements. According to the lower detection limit of PALS, the maximum solubility of Bi, Pb and Sb should be even lower (< 10 ppm), given a ratio between trace element atoms and vacancies of 10:1 (as observed for In/Sn). Therefore, only In and Sn showed a strong binding to the quenched-in vacancies. Some results suggested a binding of Sb atoms to vacancies, but it seemed to be weaker than calculated as well as weaker than with In and Sn. Isochronal annealing curves measured with PALS reveal the formation of complexes consisting of In/Sn atoms and vacancies. In addition, separate healing steps, where the vacancies become released, were observed. The first step occurred between 50°C and 100°C , depending on the trace element. During this process only

the weaker bound vacancies detach and mostly trace element-vacancy pairs were observed. At a temperature of about 150 °C these complexes dissolve fully and all conserved vacancies are made available for the diffusion process.

To convey those observations to the Al-Cu alloy system, an Al-1.7 at.% Cu reference alloy with 100 ppm of trace elements (In, Pb, Sb and Sn) was used in the second part of the thesis. Similar to the binary alloys, no significant effects in the presence of Pb or Sb could be observed. The In- and Sn-additions on the other hand revealed a tremendous influence on the microscopic and macroscopic properties of the alloy. Due to the strong binding of the In/Sn atoms to the quenched-in vacancies, the number of available vacancies for the Cu transport declines and the agglomeration to clusters or GP zones at room temperature is largely suppressed. Nevertheless, the processes are not completely frozen out, because of the statistical nature of the vacancy trapping, and a slight increase in hardness could still be observed. This means, the local surroundings of vacancies are not static, but there exists a probability for a vacancy to detach from a trace element atom – even when bound at room temperature – and aid the Cu diffusion before attaching to another In or Sn atom.

At ageing temperatures of 150 °C, however, the alloys with In or Sn showed a significantly improved hardening response compared to the base alloy. Due to the higher temperature, vacancies are released from the trace element-vacancy complexes and the rapid formation of GP zones is promoted shortly after quenching. Nevertheless, the temperature of 150 °C is still too low to completely dissolve all complexes. Therefore, the microstructure showed a mixture of GP zones, θ'' and thin θ' precipitates. In the AlCuIn alloy a higher thermal stability of the In-vacancy complexes can be observed, which leads to a slightly retarded precipitation process compared to AlCuSn.

An ageing temperature of 200 °C exceeds the maximal thermal stability (150 – 160 °C) and the In/Sn-vacancy complexes could be completely dissolved. This way the released vacancies are on the one hand available for the Cu transport, but on the other hand are also available for the diffusion of the trace element atoms themselves. The mobile trace elements can then possibly assist in the nucleation of the θ' phase and, therefore, a homogenous microstructure with thin θ' -precipitates could be observed. The maximum hardness at 200 °C, however, was about 20% smaller than at an ageing temperature of 150 °C.

The last part of the thesis was dedicated to an Al-Cu-Mg-(In/Sn) alloy system. The high-purity reference alloy with a composition of Al-1.7 at% Cu-1.3 at% Mg mimics the technologically relevant EN AW-2024 alloy. The addition of Mg to the Al-Cu alloy significantly accelerated and improved the hardening response of the alloy at room temperature due to the rapid formation of Cu-Mg clusters. Over a wide temperature region until the formation of the stable S-Phase the local atomic structure around the Cu atoms remained relatively unchanged. However, a growth of the formed precipitates could be observed. Surprisingly, when adding 100 ppm

of In or Sn to the alloy, no significant influence of the trace elements neither due to vacancy binding at room temperature nor due to preferred nucleation of the S phase could be detected. There are hints in the literature, that the presence of Mg possibly reduces the solubility of In and Sn so that there is no sufficient amount of solute atoms to bind enough vacancies to significantly influence the precipitation behaviour. Furthermore, there is the possibility that vacancies become trapped very early in the numerous Cu-Mg clusters before reaching one of the comparably few trace element atoms.

In conclusion, this thesis delivers an important contribution to the understanding of the role of trace elements in aluminium alloys. The presented results substantiate fundamental mechanisms in the precipitation behaviour and deliver a unique view on the kinetics in presence of trace additions of certain elements. The developed concepts can also be expanded to other alloy systems. Further research on this topic should focus on the local atomic surroundings of the trace element atoms in the very early stages directly after quenching as well as during the nucleation of the stable and metastable phases. Most important would be numeric calculations and simulations to support the experimental results.

A Anhang

Strukturen für die Simulation der XAFS-Spektren

Struktur	Raumgruppe	Gitterparameter [nm]	x	y	z	Besetzung	Ref.
α -Al	$Fm\bar{3}m$	a, b, c= 0,405	0	0	0	100% Al	[Ehr91]
θ'	$I\bar{4}m2$	a, b= 0,405	0	0	0	100% Al	[Wan05]
		c= 0,58	0	0	0,5	100% Al	
			0	0,5	0,25	100% Cu	
S	$Cmcm$	a= 0,400	0	0,356	0,056	100% Al	[Per43]
		b= 0,923	0	0,775	0,25	100% Cu	
		c= 0,714	0	0,072	0,25	100% Mg	
relaxierte Strukturen		# EZ in Superzelle	# Atome	Superzellgröße [nm ³]		Ref.	
1-Cu in Al		$4 \times 4 \times 4$	256	$(1,62)^3$		[Blä17]	
GP(I)-Zone		$1 \times 1 \times 15$	60	$(0,405)^2 \times 6,075$		[Blä17]	
CuMg ₂ -Cluster		$4 \times 4 \times 4$	256	$(1,62)^3$		[Blä17]	
GPB-Zone nach [Wol01]		$1 \times 1 \times 23$	92	$(0,405)^2 \times 9,315$		[Blä17]	

Tabelle A.1: Übersicht der für die FDMNES-Simulationen verwendeten Strukturen. Für die mittels SIESTA relaxierten Strukturen sind die Superzellen angegeben.

Binäre Legierungen: Abschrecken zu tiefen Temperaturen

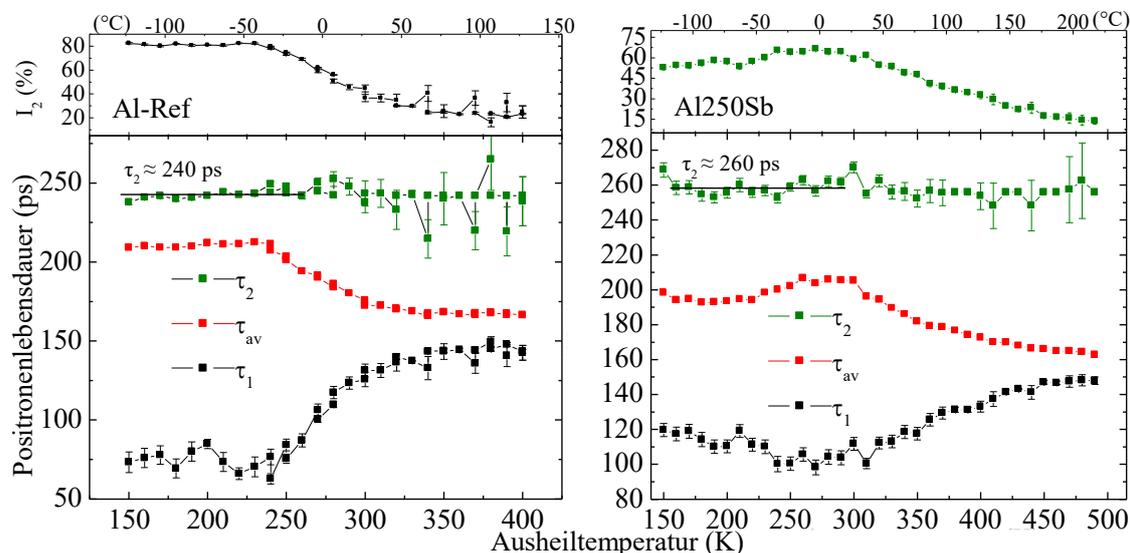


Abbildung A.1: PALS-Ausheilkurven für die Al-Referenzlegierung (links) und Al250Sb (rechts). Die Proben wurden von 620° C zu –110° C abgeschreckt. Die Al-Referenzlegierung zeigt ein charakteristische Defektlebensdauer von $\tau_2 \approx 240$ ps, was dem Wert für Einzelleerstellen im Al-Gitter entspricht. Die Al250Sb-Probe zeigt hingegen eine erhöhte charakteristische Defektlebensdauer von $\tau_2 \approx 260$ ps, was für die Existenz von Sb-Leerstellen-Komplexen spricht. Messdaten: M. Elsayed (Projektpartner Universität Halle) (persönliche Kommunikation, 22. November, 2018).

Eigene Publikationen

Im folgenden sind die im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Publikationen zusammen mit den eigenen, dazu beigetragenen Arbeiten gelistet.

- [L1] F. Lotter, D. Petschke, T. E. M. Staab, U. Rohrmann, T. Schubert, G. SEXTL und B. Kieback. "The Influence of Trace Elements (In, Sn) on the Hardening Process of Al-Cu Alloys". In: *physica status solidi (a)* 215.11 (2018), S. 1800038.
Eigener Beitrag: Schreiben des Manuskripts (federführend) und Korrespondenz mit Editor; Durchführung und Auswertung von DSC-Experimenten in Zusammenarbeit mit Danny Petschke; Diskussionen mit Koautoren; wesentliche Beiträge zur Interpretation der Ergebnisse.
- [L2] F. Lotter, U. Muehle, M. Elsayed, A. M. Ibrahim, T. Schubert, R. Krause-Rehberg, B. Kieback und T. E. M. Staab. "Precipitation Behavior in High-Purity Aluminium Alloys with Trace Elements — The Role of Quenched-in Vacancies". In: *physica status solidi (a)* 215.24 (2018), S. 1800375.
Eigener Beitrag: Schreiben des Manuskripts in Zusammenarbeit mit T. E. M. Staab; Durchführung und Auswertung von DSC-Experimenten; intensive Diskussionen mit Koautoren; wesentliche Beiträge zur Interpretation der Ergebnisse.
- [L3] D. Petschke, F. Lotter, E. Bläss und T. E. M. Staab. "Time-resolved X-ray absorption spectroscopy on Al-Cu alloys – from solute copper to stable precipitates". In: *Journal of Applied Crystallography* 51.5 (2018), S. 1339–1351.
Eigener Beitrag: Beitrag zum Manuskript (DSC-Teil); Unterstützung bei der Planung und Durchführung der XAFS-Experimente; Diskussion mit Koautoren; Beiträge zur Interpretation der Ergebnisse.
- [L4] F. Lotter, D. Petschke, F. De Geuser, M. Elsayed, G. SEXTL und T. E. M. Staab. "In situ natural ageing of Al-Cu-(Mg) alloys: The effect of In and Sn on the very early stages of decomposition". In: *Scripta Materialia* 168 (2019), S. 104–107.

Eigener Beitrag: Konzeption und Schreiben des Manuskripts (federführend) und Korrespondenz mit Editor; Planung, Durchführung und Auswertung sämtlicher Experimente; Hauptbeitrag zur Interpretation der Ergebnisse.

- [L5] D. Petschke, F. Lotter und T. E. M. Staab. "Revisiting the crystal structure of the equilibrium S (Al₂CuMg) phase in Al–Cu–Mg alloys using X-ray absorption spectroscopy (XAFS)". In: *Materialia* 6 (2019), S. 100341.

Eigener Beitrag: Unterstützung bei der Planung und Durchführung der Experimente; Beiträge zur Interpretation der Ergebnisse.

- [L6] T. E. M. Staab, F. Lotter, U. Muehle, M. Elsayed, D. Petschke, T. Schubert, A. M. Ibrahim, R. Krause-Rehberg und B. Kieback. "The influence of trace element additions to Al-1.7 at.% Cu alloys: preservation of quenched-in vacancies and atomistic mechanisms supporting θ' -formation". In: *Journal of Material Science* (submitted 02/2020).

Eigener Beitrag: Schreiben des Manuskripts in Zusammenarbeit mit T. E. M. Staab; Durchführung und Auswertung der DSC- und SAXS-Experimente; Hauptbeitrag zur Interpretation dieser Ergebnisse.

Literaturverzeichnis

- [Abi01] S. Abis, M. Massazza, P. Mengucci und G. Riontino. "Early ageing mechanisms in a high-copper AlCuMg alloy". In: *Scripta Materialia* 45.6 (2001), S. 685–691. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)01080-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)01080-6).
- [Alp90] E. E. Alp, S. M. Mini und M. Ramanathan. *X-ray absorption spectroscopy: EXAFS and XANES - A versatile tool to study the atomic and electronic structure of materials*. 1990. URL: https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig%7B%5C_%7Dq=RN:22075463.
- [Als11] J. Als-Nielsen und D. McMorrow. *Elements of Modern X-ray Physics*. Wiley, 2011.
- [And33] C. D. Anderson. "The Positive Electron". In: *Phys. Rev.* 43 (6 1933), S. 491–494. DOI: [10.1103/PhysRev.43.491](https://doi.org/10.1103/PhysRev.43.491).
- [Bag52] Y. A. Bagaryatsky. In: *Doklady Akademii Nauk SSSR* 87 (1952), S. 559–562.
- [Bee52] A. Beer. "Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten". In: *Annalen der Physik* 162.5 (1852), S. 78–88. DOI: [10.1002/andp.18521620505](https://doi.org/10.1002/andp.18521620505).
- [Ber10] M. J. Berger, J. H. Hubbell, S. M. Seltzer, J. Chang, J. S. Coursey, R. Sukumar, D.S. Zucker und K. Olsen. *XCOM: Photon Cross Sections Database*. 2010. DOI: [10.18434/T48G6X](https://doi.org/10.18434/T48G6X).
- [Blä17] E. Bläss. "Dichtefunktionalrechnungen zu Gitterbaufehlern in Aluminiumlegierungen". Masterarbeit. Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Fakultät für Physik und Astronomie, 2017.
- [Bou05] L. Bourgeois, J. F. Nie und B. C. Muddle. "Assisted nucleation of θ' phase in Al–Cu–Sn: the modified crystallography of tin precipitates". In: *Philosophical Magazine* 85.29 (2005), S. 3487–3509. DOI: [10.1080/14786430500228473](https://doi.org/10.1080/14786430500228473).
- [Bou06] L. Bourgeois, T. Wong, X.Y. Xiong, J. F. Nie und B. C. Muddle. "Interaction between Cu and Sn in the Early Stages of Ageing of Al-1.7at.%Cu-0.01at.%Sn". In: *Materials Science Forum* 519-521.1 (2006), S. 495–500. ISSN: 1662-9752. DOI: [10.4028/www.scientific.net/MSF.519-521.495](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.519-521.495).

- [Bou12] L. Bourgeois, C. Dwyer, M. Weyland, J.-F. Nie und B. C. Muddle. "The magic thicknesses of θ' precipitates in Sn-microalloyed Al-Cu". In: *Acta Materialia* 60.2 (2012), S. 633–644. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.10.015>.
- [Cha00] A. Charai, T. Walther, C. Alfonso, A.-M. Zahra und C. Y. Zahra. "Coexistence of clusters, GPB zones, S"-, S'- and S-phases in an Al-0.9% Cu-1.4% Mg alloy". In: *Acta Materialia* 48 (2000), S. 2751–2764. DOI: [10.1016/S1359-6454\(99\)00422-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00422-X).
- [Che17] Yiqiang Chen, Zezhong Zhang, Zhen Chen, Amalia Tsalanidis, Matthew Weyland, Scott Findlay, Leslie J. Allen, Jiehua Li, Nikhil V. Medhekar und Laure Bourgeois. "The enhanced theta-prime (θ') precipitation in an Al-Cu alloy with trace Au additions". In: *Acta Materialia* 125 (2017), S. 340–350. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.12.012>.
- [De 12] F. De Geuser, F. Bley und A. Deschamps. "A new method for evaluating the size of plate-like precipitates by small-angle scattering". In: *Journal of Applied Crystallography* 45.6 (2012), S. 1208–1218. DOI: [10.1107/S0021889812039891](https://doi.org/10.1107/S0021889812039891).
- [Deb15] P. Debye. "Zerstreuung von Röntgenstrahlen". In: *Annalen der Physik* 351.6 (1915), S. 809–823. DOI: [10.1002/andp.19153510606](https://doi.org/10.1002/andp.19153510606).
- [Des11] A. Deschamps und F. De Geuser. "On the validity of simple precipitate size measurements by small-angle scattering in metallic systems. Journal of Applied Crystallography". In: *Journal of Applied Crystallography* 44 (2011), S. 343–352. DOI: [10.1107/S0021889811003049](https://doi.org/10.1107/S0021889811003049).
- [Des13] A. Deschamps und F. De Geuser. "Quantitative Characterization of Precipitate Microstructures in Metallic Alloys Using Small-Angle Scattering". In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 44.1 (2013), S. 77–86. ISSN: 1543-1940. DOI: [10.1007/s11661-012-1435-7](https://doi.org/10.1007/s11661-012-1435-7).
- [Dir30] P. A. M. Dirac und R. H. Fowler. "A theory of electrons and protons". In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 126.801 (1930), S. 360–365. DOI: [10.1098/rspa.1930.0013](https://doi.org/10.1098/rspa.1930.0013).
- [Dor14] T. Dorin, A. Deschamps, F. De Geuser und C. Sigli. "Quantification and modeling of the microstructure/strength relationship by tailoring the morphological parameters of the T1 phase in an Al-Cu-Li alloy". In: *Acta Materialia* 75 (2014), S. 134–146. DOI: [10.1016/j.actamat.2014.04.046](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.04.046).
- [Dup04] O. H. Duparc. "Alfred Wilm and the beginnings of Duralumin". In: *Rev. Met. Paris* 101 (Mai 2004). DOI: [10.1051/metal:2004157](https://doi.org/10.1051/metal:2004157).

- [Dup98] A. Dupasquier, P. Folegati, N. de Diego und A. Somoza. "Current positron studies of structural modifications in age-hardenable metallic systems". In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 10.46 (1998), S. 10409.
- [Ehr91] P. Ehrhart. *Atomic Defects in Metals Al: Datasheet from Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter Volume 25: Atomic Defects in Metals in SpringerMaterials*. Hrsg. von H. Ullmaier. 1991. DOI: 10.1007/10011948_58.
- [Fei87] L. A. Feigin und D. I. Svergun. *Structure analysis by small-angle X-ray and neutron scattering*. D.I. Plenum Press. New York, 1987.
- [Flu78] M. J. Fluss, L. C. Smedskjaer, M. K. Chason, D. G. Legnini und R. W. Siegel. "Measurements of the vacancy formation enthalpy in aluminum using positron annihilation spectroscopy". In: *Phys. Rev. B* 17.9 (1978), S. 3444–3455. DOI: 10.1103/PhysRevB.17.3444.
- [Gau13] A. Gaur, B. Shrivastava und H. L. Nigam. "X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS) Spectroscopy – A Review". In: *Proceedings of Indian National Science Academy* 79 (Dez. 2013), S. 921–966.
- [Gau17] B. Gault, X. Y. Cui, M. P. Moody, A. Ceguerra, A. Breen, R. Marceau und S. P. Ringer. "A nexus between 3D atomistic data hybrids derived from atom probe microscopy and computational materials science: A new analysis of solute clustering in Al-alloys". In: *Scripta Materialia* 131 (2017), S. 93–97. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.01.011.
- [Geb99] J. Gebauer, M. Lausmann, T. E. M. Staab, R. Krause-Rehberg, M. Hakala und M. J. Puska. "Microscopic identification of native donor Ga-vacancy complexes in Te-doped GaAs". In: *Phys. Rev. B* 60 (3 1999), S. 1464–1467. DOI: 10.1103/PhysRevB.60.1464.
- [Ger54] V. Gerold. In: *Z. Metallkde.* 45 (1954), S. 599–607.
- [Ger88] V. Gerold. "On the structures of Guinier-Preston zones in AlCu alloys introductory paper". In: *Scripta Metallurgica* 22.7 (1988), S. 927–932. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0036-9748\(88\)80077-2](https://doi.org/10.1016/S0036-9748(88)80077-2).
- [Gla82] O. Glatter und O. Kratky. *Small Angle X-ray Scattering*. Academic Press, 1982.
- [Got14] G. Gottstein. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Physikalische Grundlagen*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- [Gui39] A. Guinier. In: *Ann. Phys.* 12 (1939), S. 161–237.
- [Haa09] M. Haaks. "Materialforschung mit Positronen: Von der Doppler-Spektroskopie zur Vorhersage des Ermüdungsbruchs". Habilitationsschrift. Rheinische Friedrich-Wilhelms Universität Bonn, 2009.

- [Haa13] P. Haasen. *Physikalische Metallkunde*. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [Hal74] T. M. Hall, A. N. Goland und C. L. Snead. "Applications of positron-lifetime measurements to the study of defects in metals". In: *Phys. Rev. B* 10.8 (1974), S. 3062–3074. DOI: 10.1103/PhysRevB.10.3062.
- [Ham10] B. Hammouda. "A new Guinier–Porod model". In: *Journal of Applied Crystallography* 43.4 (2010), S. 716–719. DOI: 10.1107/S0021889810015773.
- [Hau17] O. Hauenstein, M. M. Rahman, M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, S. Agarwal, V. Abetz und A. Greiner. "Biobased Polycarbonate as a Gas Separation Membrane and "Breathing Glass" for Energy Saving Applications". In: *Advanced Materials Technologies* 2.5 (2017), S. 1700026. DOI: 10.1002/admt.201700026.
- [Her89] R. W. Hertzberg. *Deformation and fracture mechanics of engineering materials*. Wiley, 1989.
- [Hin08] F. Hinterberger. *Physik der Teilchenbeschleuniger und Ionenoptik*. Springer Berlin Heidelberg, 2008. ISBN: 9783540752813.
- [Hir09] J. P. Hirth und L. Kubin. *Dislocations in Solids*. Dislocations in Solids Bd. 15. Elsevier Science, 2009.
- [Hom06] T. Homma, D. W. Saxey und S. P. Ringer. "Effect of trace addition of Sn in Al-Cu alloy". In: *Materials Science Forum* 519-521 (2006), S. 203–208.
- [Hom12] T. Homma, M. P. Moody, D. W. Saxey und S. P. Ringer. "Effect of Sn Addition in Preprecipitation Stage in Al-Cu Alloys: A Correlative Transmission Electron Microscopy and Atom Probe Tomography Study". In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 43.7 (2012), S. 2192–2202. DOI: 10.1007/s11661-012-1111-y.
- [Hor13] E. Hornbogen und H. Warlimont. *Metallkunde: Aufbau und Eigenschaften von Metallen und Legierungen*. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [Hüb95] C. Hübner, T. E. M. Staab und R. Krause-Rehberg. "On the interpretation of positron-annihilation data in powders and fine-grained materials". In: *Applied Physics A* 61.2 (1995), S. 203–206. DOI: 10.1007/BF01538390.
- [Hut09] C. Hutchinson, B. Gable, N. Cisscosillo, P. Loo, T. Bastow und A. J. Hill. "An experimental determination of solute-vacancy binding energies in high purity dilute Al-X alloys". In: *Aluminium Alloys: Their Physical and Mechanical Properties*. Band 1. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2009, S. 788–794.
- [Iva17] R. Ivanov, A. Deschamps und F. De Geuser. "A combined characterization of clusters in naturally aged Al – Cu – (Li, Mg) alloys using small-angle neutron and X-ray scattering and atom probe tomography". In: *Journal of applied Crystallography* 50 (2017), S. 1725–1734. DOI: 10.1107/S1600576717014443.

- [Iva18a] R. Ivanov, A. Deschamps und F. De Geuser. "Clustering kinetics during natural ageing of Al-Cu based alloys with (Mg, Li) additions". In: *Acta Materialia* 157 (2018), S. 186–195. DOI: 10.1016/J.ACTAMAT.2018.07.035.
- [Iva18b] R. Ivanov, A. Deschamps und F. De Geuser. "High throughput evaluation of the effect of Mg concentration on natural ageing of Al-Cu-Li-(Mg) alloys". In: *Scripta Materialia* 150 (2018), S. 156–159. DOI: 10.1016/J.SCRIPTAMAT.2018.03.024.
- [Jol01] Y. Joly. "X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation". In: *Phys. Rev. B* 63 (12 2001), S. 125120. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.125120.
- [Kar97] M. Karlik und B. Jouffrey. "High resolution electron microscopy study of Guinier-Preston (GP1) zones in Al-Cu based alloys". In: *Acta Materialia* 45.8 (1997), S. 3251–3263. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00003-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00003-7).
- [Kel08] S. D. Kelly, D. Hersterberg und B. Ravel. "Analysis of Soils and Minerals Using X-ray Absorption Spectroscopy". In: *Methods of Soil Analysis: Mineralogical methods. Part 5*. Hrsg. von A.L. Ulery, L.R. Drees und Soil Science Society of America. Agronomy : a series of monographs. Soil Science Society of America, 2008. ISBN: 9780891188469.
- [Khe02] A. Khellaf, A. Seeger und R. M. Emrick. "Quenching Studies of Lattice Vacancies in High-Purity Aluminium". In: *Material Transactions* 43 (2002), S. 186–198.
- [Klo08] B. Klobes, T. E. M. Staab und E. Dudzik. "Early stages of decomposition in Al alloys investigated by X-ray absorption". In: *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* 2.4 (2008), S. 182–184. DOI: 10.1002/pssr.200802067.
- [Klo11] B. Klobes, K. Maier und T. E. M. Staab. "Natural ageing of Al–Cu–Mg revisited from a local perspective". In: *Materials Science and Engineering: A* 528.7-8 (2011), S. 3253–3260. DOI: 10.1016/J.MSEA.2011.01.002.
- [Koh10] I. Kohlbach, B. Korff und T. E. M. Staab. "(Meta-)stable phases and pre-Guinier-Preston zones in AlCu alloys constructed from ab initio relaxed atomic positions - Comparison to experimental methods". In: *Physica Status Solidi (B) Basic Research* (2010). DOI: 10.1002/pssb.201046102.
- [Kov12] L. Kovarik und M. J. Mills. "Ab initio analysis of Guinier–Preston–Bagaryatsky zone nucleation in Al–Cu–Mg alloys". In: *Acta Materialia* 60.9 (2012), S. 3861–3872. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.03.044>.
- [Kra99] R. Krause-Rehberg und H. S. Leipner. *Positron Annihilation in Semiconductors: Defect Studies*. Springer Series in Solid-State Sciences. Springer, 1999. ISBN: 9783540643715.

- [Lee55] G. E. Lee-Whiting. "Thermalization of Positrons in Metals". In: *Phys. Rev.* 97 (6 1955), S. 1557–1558. DOI: 10.1103/PhysRev.97.1557.
- [Liu19] M. Liu, X. Zhang, B. Körner, M. Elsayed, Z. Liang, D. Leyvraz und J. Banhart. "Effect of Sn and In on the natural ageing kinetics of Al–Mg–Si alloys". In: *Materialia* 6 (2019), S. 100261. DOI: 10.1016/J.MTLA.2019.100261.
- [Lot18a] F. Lotter, U. Muehle, M. Elsayed, A. M. Ibrahim, T. Schubert, R. Krause-Rehberg, B. Kieback und T. E. M. Staab. "Precipitation Behavior in High-Purity Aluminium Alloys with Trace Elements – The Role of Quenched-in Vacancies". In: *physica status solidi (a)* 215.24 (2018), S. 1800375. DOI: 10.1002/pssa.201800375.
- [Lot18b] F. Lotter, D. Petschke, T. E. M. Staab, U. Rohrmann, T. Schubert, G. Sextl und B. Kieback. "The Influence of Trace Elements (In, Sn) on the Hardening Process of Al–Cu Alloys". In: *physica status solidi (a)* 215.11 (2018), S. 1800038. DOI: 10.1002/pssa.201800038.
- [Lot19] F. Lotter, D. Petschke, F. De Geuser, M. Elsayed, G. Sextl und T. E. M. Staab. "In situ natural ageing of Al-Cu-(Mg) alloys: The effect of In and Sn on the very early stages of decomposition". In: *Scripta Materialia* 168 (2019), S. 104–107. ISSN: 1359-6462. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.04.031>.
- [Lot20] F. Lotter, U. Mühle, M. Elsayed, D. Petschke, T. Schubert, A. M. Ibrahim, R. Krause-Rehberg und T. E. M. Staab. *The influence of trace element additions to Al-1.7 at.% Cu alloys: preservation of quenched-in vacancies and atomistic mechanisms supporting θ' -formation. (submitted to J. Mater. Sci.)* 2020.
- [Mac09] C. Macchi, A. Somoza, R. Ferragut, A. Dupasquier und I. J. Polmear. "Ageing processes in Al-Cu-Mg alloys with different Cu/Mg ratios". In: *Physica Status Solidi (c)* 6 (2009), S. 2322–2325. DOI: 10.1002/pssc.200982101.
- [McA82] A. J. McAlister. "The Al-Cd (Aluminum-Cadmium) system". In: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 3.2 (1982), S. 172–177. DOI: 10.1007/BF02892376.
- [McA83] A. J. McAlister und D. J. Kahan. "The Al-Sn (Aluminum-Tin) System". In: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 4.4 (1983), S. 410–414. DOI: 10.1007/BF02868095.
- [McA84a] A. J. McAlister. "The Al-Bi (Aluminum-Bismuth) system". In: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 5.3 (1984), S. 247–250. DOI: 10.1007/BF02868547.
- [McA84b] A. J. McAlister. "The Al-Pb (Aluminum-Lead) system". In: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 5.1 (1984), S. 69–73. DOI: 10.1007/BF02868728.
- [McA84c] A. J. McAlister. "The Al-Sb (Aluminum-Antimony) system". In: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 5.5 (1984), S. 462–465. DOI: 10.1007/BF02872897.

- [Mey74] R. J. Meyer und Erich Pietsch. "Beziehung zwischen Härte und Zugfestigkeit". In: *Eisen: Teil C — Lieferung 1. Härteprüfverfahren*. Hrsg. von R. J. Meyer und Erich Pietsch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1974, S. 130–144. DOI: 10.1007/978-3-662-07542-5_13.
- [Mil16] B. Milkereit, O. Kessler und C. Schick. "Precipitation and Dissolution Kinetics in Metallic Alloys with Focus on Aluminium Alloys by Calorimetry in a Wide Scanning Rate Range". In: *Fast Scanning Calorimetry*. Hrsg. von Christoph Schick und Vincent Mathot. Cham: Springer International Publishing, 2016, S. 723–773. DOI: 10.1007/978-3-319-31329-0_22.
- [Mot60] N. F. Mott. In: *Trans. Met. Soc. AIME* 218 (1960), S. 962.
- [Mra82] S. C. Mraw. "Mathematical treatment of heat flow in differential scanning calorimetry and differential thermal analysis instruments". In: *Review of Scientific Instruments* 53 (März 1982), S. 228–231. DOI: 10.1063/1.1136933.
- [Mun83] J.N. Mundy. *Solid State: Nuclear Methods*. Elsevier Science, 1983.
- [Mur83] J. L. Murray. "The Al-In (Aluminum-Indium) system". In: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 4.3 (1983), S. 271–278. DOI: 10.1007/BF02868666.
- [Nag01] Y. Nagai, M. Murayama, Z. Tang, T. Nonaka, K. Hono und M. Hasegawa. "Role of vacancy-solute complex in the initial rapid age hardening in an Al-Cu-Mg alloy". In: *Acta Materialia* 49 (2001), S. 913–920. DOI: 10.1016/S1359-6454(00)00348-7.
- [Oro34] E. Orowan. "Zur Kristallplastizität. II". In: *Zeitschrift für Physik* 89.9 (1934), S. 614–633. ISSN: 0044-3328. DOI: 10.1007/BF01341479.
- [Ost15] F. Ostermann. *Anwendungstechnologie Aluminium*. VDI-Buch. Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- [Per43] H. Perlitz und A. Westgren. In: *Ark. För Kemi Mineral. Och Geol.* 16B (1943).
- [Pet18] D. Petschke, F. Lotter, E. Bläss und T. E. M. Staab. "Time-resolved X-ray absorption spectroscopy on Al-Cu alloys – from solute copper to stable precipitates". In: *Journal of Applied Crystallography* 51.5 (2018), S. 1339–1351. DOI: 10.1107/S1600576718011214.
- [Pet19a] D. Petschke, R. Helm und T. E. M. Staab. "Data on pure tin by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS) acquired with a semi-analog/digital setup using DDRS4PALS". In: *Data in Brief* 22 (Feb. 2019), S. 16–29. DOI: 10.1016/j.dib.2018.11.121.

- [Pet19b] D. Petschke, F. Lotter und T. E. M. Staab. "Revisiting the crystal structure of the equilibrium S (Al₂CuMg) phase in Al–Cu–Mg alloys using X-ray absorption spectroscopy (XAFS)". In: *Materialia* 6 (2019), S. 100341. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100341>.
- [Pog14a] S. Pogatscher, H. Antrekowitsch, M. Werinos, F. Moszner, S. S. A. Gerstl, M. F. Francis, W. A. Curtin, J. F. Löffler und P. J. Uggowitzer. "Diffusion on Demand to Control Precipitation Aging: Application to Al-Mg-Si Alloys". In: *Phys. Rev. Lett.* 112.22 (2014), S. 225701. DOI: [10.1103/PhysRevLett.112.225701](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.225701).
- [Pog14b] S. Pogatscher, M. Werinos, H. Antrekowitsch und P. J. Uggowitzer. "The role of vacancies in the aging of Al-Mg-Si alloys". In: *14th International Conference on Aluminium Alloys, ICAA 2014* (2014). DOI: [10.4028/www.scientific.net/MSF.794-796.1008](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.794-796.1008).
- [Pol34] M. Polanyi. "Über eine Art Gitterstörung, die einen Kristall plastisch machen könnte." In: *Zeitschrift für Physik* 89.9 (1934), S. 660–684. DOI: [10.1007/BF01341479](https://doi.org/10.1007/BF01341479).
- [Pol52] I. Polmear und H. Hardy. In: *J. Inst. Metals* 81 (1952), S. 427–431.
- [Pol54] I. Polmear und H. Hardy. In: *J. Inst. Metals* 83 (1954), S. 393–394.
- [Poo16] I. Poon, R. K. W. Marceau, J. Xia, X. Z. Liao und S. P. Ringer. "Precipitation processes in Al-Cu-Mg-Sn and Al-Cu-Mg-Sn-Ag". In: *Materials & Design* 96 (2016), S. 385–391. DOI: [10.1016/J.MATDES.2016.02.048](https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2016.02.048).
- [Pre38] G. D. Preston. "The Diffraction of X-Rays by Age-Hardening Aluminium Copper Alloys". In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 167.931 (1938), S. 526–538. DOI: [10.1098/rspa.1938.0152](https://doi.org/10.1098/rspa.1938.0152).
- [Pus94] M. J. Puska und R. M. Nieminen. "Theory of positrons in solids and on solid surfaces". In: *Rev. Mod. Phys.* 66 (3 1994), S. 841–897. DOI: [10.1103/RevModPhys.66.841](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.66.841).
- [Rat99] P. Ratchev, B. Verlinden, P. De Smet und P. Van Houtte. "Artificial Ageing of Al-Mg-Cu Alloys". In: *Materials Transactions, JIM* 40.1 (1999), S. 34–41. DOI: [10.2320/matertrans1989.40.34](https://doi.org/10.2320/matertrans1989.40.34).
- [Rin95] S. P. Ringer, K. Hono und T. Sakurai. "The effect of trace additions of sn on precipitation in Al-Cu alloys: An atom probe field ion microscopy study". In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 26.9 (1995), S. 2207–2217. DOI: [10.1007/BF02671236](https://doi.org/10.1007/BF02671236).
- [Rin98] S. P. Ringer, S. K. Caraher und I. J. Polmear. "Response to comments on cluster hardening in an aged Al-Cu-Mg alloy". In: *Scripta Materialia* 39.11 (1998), S. 1559–1567. DOI: [10.1016/S1359-6462\(98\)00364-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(98)00364-9).

- [Røy06] J. Røyset, T. Stene, J. A. Sæter und O. Reiso. "The Effect of Intermediate Storage Temperature and Time on the Age Hardening Response of Al-Mg-Si Alloys". In: *Aluminium Alloys 2006 - ICAA10*. Bd. 519. Materials Science Forum. Trans Tech Publications, Juli 2006, S. 239–244. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.519-521.239.
- [Say71] D. E. Sayers, E. A. Stern und F. W. Lytle. "New Technique for Investigating Noncrystalline Structures: Fourier Analysis of the Extended X-Ray—Absorption Fine Structure". In: *Phys. Rev. Lett.* 27 (18 1971), S. 1204–1207. DOI: 10.1103/PhysRevLett.27.1204.
- [Sha11] G. Sha, R.K.W. Marceau, X. Gao, B.C. Muddle und S.P. Ringer. "Nanostructure of aluminium alloy 2024: Segregation, clustering and precipitation processes". In: *Acta Materialia* 59.4 (2011), S. 1659–1670. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.033>.
- [Sil02] J. M. Silcock und H. M. Flower. "Comments on a comparison of early and recent work on the effect of trace additions of Cd, In, or Sn on nucleation and growth of θ' in Al–Cu alloys". In: *Scripta Materialia* 46.5 (2002), S. 389–394. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00003-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00003-9).
- [Sil55] J. M. Silcock, T. Heal und H. Hardy. In: *J. Inst. Metals* 84 (1955), S. 23–31.
- [Sil60] J. M. Silcock, T. Heal und H. Hardy. In: *J. Inst. Metals* 89 (1960), S. 202.
- [Sme80] L. C. Smedskjaer, M. Manninen und M. J. Fluss. "An alternative interpretation of positron annihilation in dislocations". In: *Journal of Physics F: Metal Physics* 10.10 (1980), S. 2237–2249. DOI: 10.1088/0305-4608/10/10/019.
- [Sol02] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón und D. Sánchez-Portal. "The SIESTA method forab initioorder-Nmaterials simulation". In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 14.11 (2002), S. 2745–2779. DOI: 10.1088/0953-8984/14/11/302.
- [Son05] S. K. Son, M. Takeda, M. Mitome, Y. Bando und T. Endo. "Precipitation behavior of an Al–Cu alloy during isothermal aging at low temperatures". In: *Materials Letters* 59.6 (2005), S. 629–632. DOI: 10.1016/J.MATLET.2004.10.058.
- [Sta00] T. E. M. Staab, E. Zschech und R. Krause-Rehberg. "Positron lifetime measurements for characterization of nano-structural changes in the age hardenable AlCuMg 2024 alloy". In: *Journal of Materials Science* 35.18 (2000), S. 4667–4672. DOI: 10.1023/A:1004838619943.

- [Sta04] M. J. Starink, N. Gao und J. L. Yan. "The origins of room temperature hardening of Al–Cu–Mg alloys". In: *Materials Science and Engineering: A* 387-389 (2004), S. 222–226. DOI: 10.1016/J.MSEA.2004.01.085.
- [Sta05] M. J. Starink, N. Gao, L. Davin, J. Yan und A. Cerezo. "Room temperature precipitation in quenched Al–Cu–Mg alloys: a model for the reaction kinetics and yield strength development". In: *Philosophical Magazine* 85.13 (2005), S. 1395–1417. DOI: 10.1080/14786430412331333374.
- [Sta09] M. J. Starink und S. C. Wang. "The thermodynamics of and strengthening due to co-clusters: General theory and application to the case of Al–Cu–Mg alloys". In: *Acta Materialia* 57.8 (2009), S. 2376–2389. DOI: 10.1016/J.ACTAMAT.2009.01.021.
- [Sta96] T. E. M. Staab, B. Somieski und R. Krause-Rehberg. "The data treatment influence on the spectra decomposition in positron lifetime spectroscopy Part 2: The effect of source corrections". In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 381.1 (1996), S. 141–151. DOI: [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(96\)00585-2](https://doi.org/10.1016/0168-9002(96)00585-2).
- [Sta99] T. E. M. Staab, R. Krause-Rehberg und B. Kieback. "Review Positron annihilation in fine-grained materials and fine powders—an application to the sintering of metal powders". In: *Journal of Materials Science* 34.16 (1999), S. 3833–3851. DOI: 10.1023/A:1004666003732.
- [Stu89] Stumm von Bordwehr, R. "A History of X-ray absorption fine structure". In: *Ann. Phys. Fr.* 14.4 (1989), S. 377–465. DOI: 10.1051/anphys:01989001404037700.
- [Sul49] A. Sully, H. Hardy und T. Heal. In: *J. Inst. Metals* 76 (1949), S. 269–294.
- [Tay34] G. I. Taylor. "The mechanism of plastic deformation of crystals. Part I." In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 145.855 (1934), S. 362–387. DOI: 10.1098/rspa.1934.0106.
- [Tho01] A. C. Thompson. *X-ray Data Booklet*. Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, 2001.
- [Tsa13] C.-S. Tsao, E.-W. Huang, M.-H. Wen, T.-Y. Kuo, S.-L. Jeng, U.-S. Jeng und Y.-S. Sun. "Phase transformation and precipitation of an Al–Cu alloy during non-isothermal heating studied by in situ small-angle and wide-angle scattering". In: *Journal of Alloys and Compounds* 579 (2013), S. 138–146. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.201>.
- [UNE11] UNEP-PNUE. *Recycling Rates of Metals – A Status Report*. 2011.

- [Vil04] P. Villars, M. Berndt, K. Brandenburg, K. Cenxual, J. Daams, F. Hulliger, T. Masalski, H. Okamoto, K. Osaki, A. Prince, H. Putz und S. Iwata. "The Pauling File, Binaries Edition". In: *Journal of Alloys and Compounds* 367.1 (2004), S. 293–297. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.08.058>.
- [Vil12] Pierre Villars und Hiroaki Okamoto, Hrsg. *Al-In Binary Phase Diagram 0-0.08 at.% In: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition – 2012" in SpringerMaterials*. accessed 2019-11-26. 2012. URL: https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0907796.
- [Vol89] F. Vollertsen und S. Vogler. *Werkstoffeigenschaften und Mikrostruktur: mit zahlreichen Abbildungen*. Carl Hanser Verlag, 1989.
- [Wan04] S. C. Wang und M. J. Starink. "The assessment of GPB2/S" structures in Al–Cu–Mg alloys". In: *Materials Science and Engineering: A* 386.1 (2004), S. 156–163. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.07.006>.
- [Wan05] S. C. Wang und M. J. Starink. "Precipitates and intermetallic phases in precipitation hardening Al–Cu–Mg–(Li) based alloys". In: *International Materials Reviews* 50.4 (2005), S. 193–215. DOI: 10.1179/174328005X14357.
- [Wan06] S.C. Wang, M.J. Starink und N. Gao. "Precipitation hardening in Al–Cu–Mg alloys revisited". In: *Scripta Materialia* 54.2 (2006), S. 287–291. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.09.010>.
- [Wan07] S. C. Wang und M. J. Starink. "Two types of S phase precipitates in Al–Cu–Mg alloys". In: *Acta Materialia* 55.3 (2007), S. 933–941. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.09.015>.
- [Wer16] M. Werinos, H. Antrekowitsch, T. Ebner, R. Prillhofer, W. A. Curtin, P. J. Uggowitzer und S. Pogatscher. "Design strategy for controlled natural aging in Al–Mg–Si alloys". In: *Acta Materialia* 118 (2016), S. 296–305. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.048>.
- [Wil11] A. Wilm. "Physikalisch-metallurgische Untersuchungen über magnesiumhaltige Aluminiumlegierungen". In: *Metallurgie* 8 (1911), S. 225–227.
- [Wol01] C. Wolverton. "Crystal structure and stability of complex precipitate phases in Al–Cu–Mg and Al–Zn–Mg alloys". In: *Acta Materialia* 49.16 (2001), S. 3129–3142. DOI: 10.1016/S1359-6454(01)00229-4.
- [Wol07] C. Wolverton. "Solute-vacancy binding in aluminum". In: *Acta Materialia* (2007). ISSN: 13596454. DOI: 10.1016/j.actamat.2007.06.039.

- [Wol93] H. Wollenberger. "H. Ullmaier (Ed.): Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III: Crystal and Solid State Physics, Vol. 25, Atomic Defects in Metals". In: *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 97.9 (1993), S. 1167–1167. DOI: 10.1002/bbpc.19930970923.
- [Zah98] A. M. Zahra, C. Y. Zahra, C. Alfonso und A. Charai. "Comments on cluster hardening in an aged Al-Cu-Mg alloy". In: *Scripta Materialia* 39.11 (1998), S. 1553–1558. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(98\)00365-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(98)00365-0).
- [Zha10] F. Zhang, J. Ilavsky, G. G. Long, J. P. G. Quintana, A. J. Allen und P. R. Jemian. "Glassy Carbon as an Absolute Intensity Calibration Standard for Small-Angle Scattering". In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 41.5 (2010), S. 1151–1158. DOI: 10.1007/s11661-009-9950-x.
- [Zha19] X. Zhang, M. Liu, H. Sun und J. Banhart. "Influence of Sn on the age hardening behavior of Al-Mg-Si alloys at different temperatures". In: *Materialia* 8 (2019), S. 100441. DOI: 10.1016/j.mtla.2019.100441.
- [Zou14] B. Zou, Z. Chen, C. Liu und J. Chen. "Vacancy-Mg complexes and their evolution in early stages of aging of Al-Mg based alloys". In: *Applied Surface Science* 298 (2014), S. 50–55. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.01.078.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen herzlich bedanken, deren Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Zuallererst gilt mein besonderer Dank Herrn Prof. Dr. Gerhard SEXTL für die Möglichkeit meine Promotion am Lehrstuhl für chemische Technologie der Materialsynthese durchzuführen sowie für die Unterstützung und Begutachtung dieser Arbeit.

Mein außerordentlicher Dank gilt Herrn PD Dr. Torsten Staab, dass ich in diesem hochinteressanten Projekt mitwirken und zu dessen Gelingen beitragen durfte. Zudem bin ich sehr dankbar für sein unerschöpfliches Engagement in der Betreuung dieser Arbeit, was sich in unzähligen Stunden an fachlichen Diskussionen, Ideen zu Experimenten und deren Interpretation sowie der Unterstützung beim Verfassen zahlreicher Anträge und wissenschaftlicher Texte widerspiegelt.

Bei den Projektpartnern der Technischen Universität Dresden und der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg möchte ich mich für die ausgezeichnete Zusammenarbeit und die vielen regen Diskussionen bedanken. Allen voran Danke an Herrn Prof. Dr. Bernd Kieback und Herrn Prof. Dr. Reinhard Krause-Rehberg, die zusammen mit Dr. Torsten Staab als Antragssteller dieses Projekt ins Leben gerufen haben. Mein besonderer Dank gilt Herrn PD Dr. Uwe Mühle für sein Engagement in der Organisation und Kommunikation in diesem Projekt. Durch seine Expertise am TEM war es ihm möglich, hervorragende Mikrostrukturaufnahmen zu erstellen, welche auch diese Arbeit visuell unterstützen. Herzlichen Dank an Dr. Mohamed Elsayed für seine zahlreichen Positronen Experimente, die durch ihren einzigartigen Blickwinkel zur Interpretation und zum Verständnis der komplexen Prozesse in Aluminiumlegierungen beigetragen haben. Bei Dr. Thomas Schubert bedanke ich mich herzlich für die Herstellung sämtlicher Legierungen, die in diesem Projekt untersucht wurden.

Außerdem möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für die gute Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft bedanken. Besonderer Dank gebührt dabei meinem langjährigen Kollegen Danny Petschke für die großartige Zusammenarbeit, die vielen Nachtschichten während der Strahlzeiten, unzählige fachliche und auch nicht fachliche Diskussionen, spaßige

Dienstreisen und eine stets gute Stimmung im Büro und Labor. Zudem möchte ich mich bei Elischa Bläss, Ricardo Helm, David Herbig und Andreas Heyn für die tolle Zusammenarbeit und Unterstützung bedanken.

Zu guter Letzt gebührt mein größter Dank meiner Familie für die bedingungslose Unterstützung während meines Studiums und meiner Promotion. Ohne Euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen!