

Tag der Einreichung:

1. Gutachter

2. Gutachter

3. Gutachter

Tag der Verteidigung:

UNTERSUCHUNGEN ZUM ENTMISCHUNGSVERHALTEN VON AUS-
HARTBAREN AL-LEGIERUNGEN MIT HILFE DER POSITRONEN-
ANNIHILATION

Der Fakultät für Naturwissenschaften
des Wissenschaftlichen Rates der
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

als DISSERTATION.

zur

Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

vorglegt von

Reinhard K R A U S E

aus der Lutherstadt Wittenberg

Halle (Saale), im Dezember 1 9 8 4

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2.	Experimentelle Details	4
2.1.	Die untersuchten Al-Legierungen	4
2.2.	Experimentelle Techniken der Positronen-annihilation	5
2.2.1.	Winkelkorrelation der Annihilationsquanten	7
2.2.2.	Dopplerverbreiterung der Annihilationslinie	10
2.2.3.	Positronenlebensdauermessung	11
2.3.	Ergänzend angewendete Untersuchungsmethoden	14
3.	Die Positronenwechselwirkung mit Kristalldefekten und Ausscheidungen in aushärtbaren Al-Legierungen	16
3.1.	Lokalisation der Positronen an Kristalldefekten der Al-Matrix	17
3.2.	Möglichkeiten der Positronenwechselwirkung mit Ausscheidungen	23
3.3.	Kinetische Beschreibung des Positroneneinfanges mit Hilfe des Trappingsmodells	27
3.3.1.	Das konventionelle Trappingsmodell	27
3.3.2.	Das erweiterte Trappingsmodell	31
3.3.3.	Die Vereinfachung des Trappingsmodells auf einige praktisch interessante Sonderfälle	35
4.	Anwendung der Positronenannihilation zum Studium der Ausscheidungsprozesse in aushärtbaren Al-Legierungen	36
4.1.	<u>Al-Zn-Legierungen</u>	37
4.1.1.	Allgemeines Ausscheidungsverhalten	37
4.1.2.	Der Zustand nach Abschrecken und Alterung	39
4.1.3.	Ermittlung der Auflösetemperatur der GUINIER-PRESTON-Zonen	42
4.1.4.	Studium des Überganges von den GUINIER-PRESTON-Zonen zu teilkohärenten d_R^i -Teilchen	48

4.1.5.	Ermittlung der metastabilen Phasengrenzlinie der kohärenten Entmischung	52
4.2.	<u>Al-Zn-Mg-Legierungen</u>	57
4.2.1.	Allgemeines Ausscheidungsverhalten	57
4.2.2.	Raumtemperaturlagerung nach dem Abschrecken	58
4.2.3.	Das Verhalten der Legierungen beim isochronen Aufheizen	64
4.3.	Die Legierung Al-Ag(5.9 At.-%)	67
4.3.1.	Allgemeines Ausscheidungsverhalten	67
4.3.2.	Der Zustand nach Abschrecken und Alterung	68
4.3.3.	Die Ausscheidungsfolge beim isochronen Aufheizen	70
4.4.	Die Legierung Al-Cu(1.9 At.-%)	75
4.4.1.	Allgemeines Ausscheidungsverhalten	75
4.4.2.	Die Ausscheidungsfolge beim isochronen Aufheizen	77
4.5.	Die Legierung Al-Si(1 At.-%)	82
4.5.1.	Allgemeines Ausscheidungsverhalten	82
4.5.2.	Das Ausscheidungsverhalten beim isochronen Aufheizen	84
4.5.3.	Das Verhalten während isothermer Ausscheidungen im Temperaturbereich zwischen 20 °C und 100 °C	91
4.5.4.	Keimbildung durch plastische Deformation	98
5.	Zusammenfassung	106
6.	Literaturverzeichnis	110

Anhang

Klassifikation der Positronenfallen in aushärtbaren Al-Legierungen

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Aluminiumlegierungen sind nach Stahl der derzeit zweitwichtigste metallische Werkstoff. Neben traditionellen Einsatzgebieten, wie beispielsweise dem Flugzeugbau, führte die Forderung nach Erhöhung des Leistungs-Gewichte-Verhältnisses bei technischen Erzeugnissen ganz allgewein zur Verbreitung des Werkstoffes Aluminium. Durch Anwendung unterschiedlicher physikalischer Prinzipien gelang es dabei, die Festigkeit der Aluminiumlegierungen für technische Anwendungen zu steigern /1/:

- Durch Bildung von Ausscheidungen in der Matrix,
- durch Dispersionshärtung, bei der von vornherein inkohärente, plastisch schwer verformbare Teilchen in die weiche Al-Matrix eingebaut werden und
- durch Mischkristallhärtung, bei der die gelösten Fremdatome mit den Versetzungen wechselwirken und so ihre Beweglichkeit verringern.

Die Ausscheidungshärtung wurde erstmals zu Beginn des Jahrhunderts an Duraluminium, einer Legierung auf der Basis von Al-Cu beobachtet. Die Erklärung dieses Phänomens wurde jedoch erst wesentlich später durch GUINIER und PRESTON gegeben, die durch Röntgenbeobachtungen an Einkristallen auf flächenhafte Anordnungen von Cu-Atomen auf den $\{100\}$ -Würfelflächen der Al-Matrix schlossen. Diese sogenannten GUINIER-PRESTON-Zonen (GPZ) sind für die Kaltverfestigung verschiedener Legierungen verantwortlich. Damit setzte vor einigen Jahrzehnten eine intensive Forschung auf diesem Gebiet ein, so daß heute der physikalische Hintergrund der verschiedenen Ausscheidungsprozesse, insbesondere der binären, aushärtbaren Al-Legierungen, im wesentlichen als aufgeklärt gelten kann. Dennoch sind auch hier noch einzelne Fragen ungeklärt und bestimmte Interpretationen unbewiesen. Als Beispiele seien hier Fragen der Keimbildung in Al-Si- und Al-Zn-Mg-Legierungen genannt.

Die technisch interessanteren Legierungen sind heute zumeist ternärer bzw. quaternärer Natur. Ihre technischen Eigenschaften

ten sind gut bekannt und werden im wesentlichen durch gezielte empirische Forschung ständig weiter verbessert. Für die physikalische angewandte Grundlagenforschung ergibt sich hier die Fragestellung, die Ursachen für den großen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften, den bereits äußerst geringe ternäre Zugätze haben können, noch umfassender aufzuklären.

Die schon erwähnten Al-Si-Legierungen stellen den Sonderfall der technisch bedeutsamen binären Legierung dar. Reines Al-Si wird zu Bonddrähten für die Mikroelektronikindustrie verarbeitet und wird dort in zunehmendem Maße Golddraht ablösen.

Neben diesen direkt anwendungsorientierten Untersuchungen stehen weiterhin mehr grundlegende Fragen zur Vertiefung des Verständnisses der Ausscheidungsprozesse im Mittelpunkt der Untersuchungen: Die Wechselwirkung von Gitterdefekten mit den Fremdatomen und ihren Ausscheidungen, der Möglichkeit der Agglomeration der Fremdatome bereits im Homogenitätsgebiet, die Beziehungen zwischen spinodaler Entmischung und dem Keimbildungsmechanismus sowie das Studium von Phasenübergängen und der kinetische Verlauf der Ausscheidung sind nur einige Beispiele von interessierenden Fragen, die oft an gut bekannten Modelllegierungen studiert werden. Eine solche Legierung ist Al-Zn, bei der wegen der hohen Grenzflächenenergie und der daraus resultierenden hohen kritischen Keimbildungsenergie der hexagonalen Zn-Gleichgewichtsausscheidungen eine Reihe metastabiler Zwischenphasen existieren. Diese Ausscheidungen können sowohl kohärent als auch inkohärent sein. Ein ungewöhnlich breites Homogenitätsgebiet erlaubt Experimente in einem weiten Konzentrationsbereich. Ein weiterer Vorteil ist der niedrige Schmelzpunkt der Al-Legierungen, der viele Experimente in Raumtemperaturnähe erlaubt.

Zur Untersuchung der genannten Probleme wurde eine große Zahl von unterschiedlichen Methoden erfolgreich eingesetzt. Neben schon klassisch zu nennenden Methoden, wie Röntgenkleinwinkelstreuung und Widerstandsmessungen, kamen auch neu erschlossene Methoden hinzu, wie die Atomsonden-Analyse und transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen mit dem Höchstauflösungs-

mikroskop.

Oberhalb schon seit zwei Jahrzehnten mit Hilfe der Positronenannihilation (PA) Kristalldefekte, wie beispielsweise Leerstellen, Leerstellennagglomerate, Versetzungen und Korngrenzen in Metallen und Legierungen untersucht werden (eine Übersicht findet man in /2/), war doch sehr wenig über die Wechselwirkung von Positronen mit Ausscheidungen bekannt.

Eine solche Wechselwirkung wurde 1970 erstmals für Al-Zn-Einkristalle vermutet /3/. In der Folgezeit wurden nur wenige Arbeiten auf diesem Gebiet veröffentlicht (/4/ bis /5/). Die Ergebnisse der Untersuchungen an Al-Cu, Al-Cu-Sn, Al-Ag und komplizierteren Al-Legierungen wurden ebenfalls als Wechselwirkung der Positronen mit Ausscheidungen, ihren kohärenten und inkohärenten Spannungsfeldern, den Teilchen-Matrix-Grenzflächen und mit den Kristallbaufehlern interpretiert, wobei diese Interpretationen noch recht spekulativ waren. Die Hauptursache für diese Unsicherheiten war die Tatsache, daß der Einfluß der vielfältigen möglichen Prozesse bei der Ausscheidung nicht systematisch untersucht worden war. Mit einigen Arbeiten von DLUBEK und BRÖMMER an den gut bekannten Legierungen Al-Zn und Al-Zn-Mg begannen Ende der siebziger Jahre solche systematischen Untersuchungen (/7/ bis /10/), die unter anderem eine Klassifizierung der Positroneneinfangzentren in aushärtbaren Al-Legierungen (vgl. Kap. 3) zum Ziel hatten. Die Positronenlokalisierung auf das Volumen der GPZ in Al-Zn-Legierungen konnte zweifelsfrei nachgewiesen werden und der starke Einfluß von geringen Mg-Zusätzen auf die Annihilationsparameter in Al-Zn-Mg-Legierungen wurde beobachtet und diskutiert. Auf der Basis der gewonnenen Erfahrungen begannen die Arbeiten am Forschungsthema "Untersuchungen zum Entmischungsverhalten von aushärtbaren Al-Legierungen mit Hilfe der Positronenannihilation", deren Abschluß die vorliegende Dissertationsschrift dargestellt.

Die Hauptaufgabe dieser Arbeit war es, aufbauend auf den genannten Arbeiten, die Anwendungsmöglichkeiten der Methode der PA in verschiedenen Al-Legierungen umfassend aufzuklären und für potentielle Nutzer aufzubereiten. Neben diesem methodi-

schen Aspekt sollten Informationen über mikroskopische und atomare Strukturen und Vorgänge in diesen Legierungen gesammelt werden. Dabei sollte die Rolle der Leerstellen insbesondere bei den Prozessen der Keimbildung und dem darauffolgenden Wachstum studiert werden. Außerdem sollte der abgeschreckte Zustand der Legierungen charakterisiert werden, da er vielen anderen Methoden nicht zugänglich ist. Die Wechselwirkung der Positronen mit kohärenten Ausscheidungen sollte ebenfalls näher untersucht werden.

Sehr viele Typen von Ausscheidungen sind inkohärent zur sie umgebenden Al-Matrix. Diese defektreichen Grenzschichten könnten als Positronenfallen wirken. Einen solchen möglichen Positroneneinfang zu studieren, war ein weiteres Ziel der Arbeit.

Durch eine systematische Auflistung der möglichen Positroneneinfangzentren in aushärtbaren Al-Legierungen sollte somit das Potential der PA zur Untersuchung von verschiedenen Zonen und Ausscheidungen aufgezeigt werden.

2. Experimentelle Details

2.1. Die untersuchten Al-Legierungen

Die ausgewählten Legierungen und Legierungsreihen wurden uns von Mitarbeitern verschiedener Einrichtungen überlassen, die im folgenden ebenfalls genannt werden. Dies hatte den Vorteil der direkten Vergleichsmöglichkeit mit bereits abgeschlossenen oder noch laufenden Untersuchungen der Kooperationspartner. Sofern es nicht anders angegeben wird, wurden 4N- bzw. 5N-Reinstoffe beim ursprünglichen Erachmelzen im Institut für Nichteisenmetalle Freiberg verwendet.

Alle in dieser Arbeit vorkommenden Gehaltsangaben verwenden als Einheit Atomprozent.

Die Legierungen Al-Zn (3, 4.5, 6, 10, 12, 13, 14, 15, 18, 21.5 und 24), Al-Zn (3) -Mg (0.5, 0.8, 1.5), Al-Zn (4.5) -Mg (0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2.5), Al-Zn (6) -Mg (0.1, 0.5, 1.3) und Al-Cu (1.9) wurden von Herrn Prof. LUFFLER (PM Halle-

Kröllwitz) zur Verfügung gestellt. Für gemeinsame Experimente erhielten wir von Herrn Dr. JAKOBI (Institut für Nicht-eisennetze Freiberg) die Legierung Al-Si (1). Probenmaterial der Legierung Al-Ag (5.9) stand im Wissenschaftsbereich III der Sektion Physik der MLU noch von früheren Experimenten zur Verfügung. Zum Erschmelzen dieser Legierung wurde Feinsilber (3N5) verwendet, das auch als Referenzmetall für einige Messungen eingesetzt wurde. Weitere Referenzmaterialien waren Al, Zn, Mg und Cu. Alle untersuchten Proben waren polykristallin.

Das Probenmaterial in Barren- oder Stangenform wurde zunächst für 48 h homogenisiert. Danach wurden Scheiben abgesägt und ausgewalzt. Die Proben wurden mit einem Durchmesser von 12 mm ausgestanzt und nach anschließendem mechanischen und elektrochemischen Polieren hatten sie für die Positronenexperimente eine Dicke von einem Millimeter. Es wurden dabei unterschiedliche Atzbäder nach /11/ benutzt.

Im Rahmen der Bearbeitung der Forschungsaufgabe "Untersuchungen zum Entmischungsverhalten von aushärtbaren Al-Legierungen mit Hilfe der Positronenannihilation" wurden einige weitere Legierungen untersucht. Über die Ergebnisse kann man sich in der angegebenen Literatur informieren: Al-Ge (0.1 und 1.2) sowie Al-Si (0.5) in /12/, Al-Zn (3 und 6) -Ge (0.1, 0.5, 1) in /13/ und Al-Mg₂Si (0.5) in /14/.

2.2. Experimentelle Techniken der Positronenannihilation

Die drei verwendeten Techniken der PA lassen sich mit Hilfe des Schemas der Positronenemission, Thermalisation, Diffusion und Annihilation erklären (Abb. 1).

Der bei allen Experimenten als Quellschubstanz verwendete

β^+ -Strahler Na-22 emittiert fast gleichzeitig (innerhalb von 10^{-16} s) mit dem Positron ein γ -Quant der Energie 1,28 MeV und zeigt damit die Entstehung eines Positrons an. Durch geeignete geometrische Anordnung von Probe und Quelle wird garantiert, daß alle aus der Quelle austretenden Positronen in die Probe eindringen. Durch Wechselwirkung mit Elektronen und

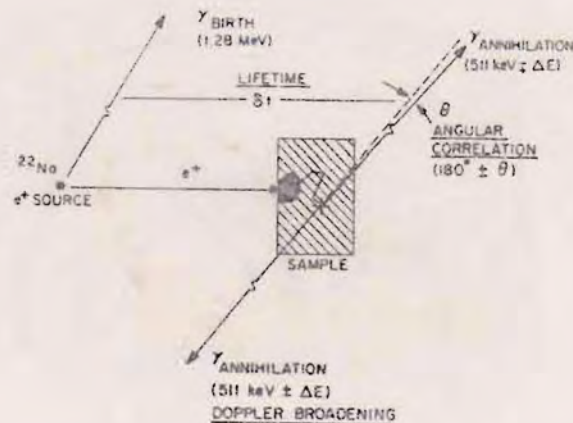


Abb. 1 Darstellung der drei Positronentechniken im Schema der Positronenemission, Thermalisation, Diffusion und Annihilation

Phononen verringern die Positronen ihre Energie bei der Thermalisation auf thermische Energien der Größenordnung KT innerhalb von 10^{-12} s. Das Eindringprofil ist exponentiell /15/.

In einer 1 mm dicken Al-Probe verbleiben mehr als 99,9 % aller eindringenden Positronen. Sie diffundieren während ihrer mittleren Lebensdauer τ durch den Kristall, wobei sie ihre mittlere Diffusionsweglänge zurücklegen. In reinem, defektfreiem Aluminium sind das im Mittel in 165 ps 200 μm . Die Positronen annihilieren dann mit einem Kristallelektron unter Aussendung von in der Regel zwei γ -Quanten einer Energie von 511 KeV. Durch die Registrierung der Zeitdifferenz zwischen den 1,28 MeV- und 0,511 MeV- γ -Quanten läßt sich die Positronenlebensdauer (LP) τ bestimmen. Falls das Elektron-Positron-Paar vor der Annihilation in Ruhe war, so verlassen die beiden Annihilationsquanten die Probe entsprechend der Erhaltungssätze von Energie und Impuls kollinear, der resultierende Impuls ist ebenfalls Null. Falls dieses Paar senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Quanten eine Impulskomponente aufwies, so folgt daraus eine Winkelabweichung von der Kollinearität, die mit der Winkelkorrelationsmeßtechnik (WIK) erfaßt

wird. Für die Impulskomponente in Ausbreitungsrichtung ergibt sich eine Dopplerverbreiterung der Annihilationelinie, die mit einem energiedispersiven System hoher Auflösung bestimmt werden kann.

Die einzelnen Meßtechniken der PA, die im folgenden an Hand der benutzten Meßplätze noch näher erläutert werden sollen, sind u.a. detailliert in /2/ und in /16/ beschrieben worden.

2.2.1. Winkelkorrelation der Annihilationsquanten

Der Impuls des Positron-Elektron-Paares ist vor allem auf den Impuls des Elektrons zurückzuführen, gegenüber dem der Positronenimpuls im allgemeinen vernachlässigt werden kann.

Der Winkel θ , der sich nach $\theta = p_z/m_0c$ berechnet, ist kleiner als 2° , woraus sich erhebliche Forderungen bezüglich der mechanischen Stabilität der Apparatur ergeben.

In Abb. 2 ist das Prinzip der Meßanordnung dargestellt.

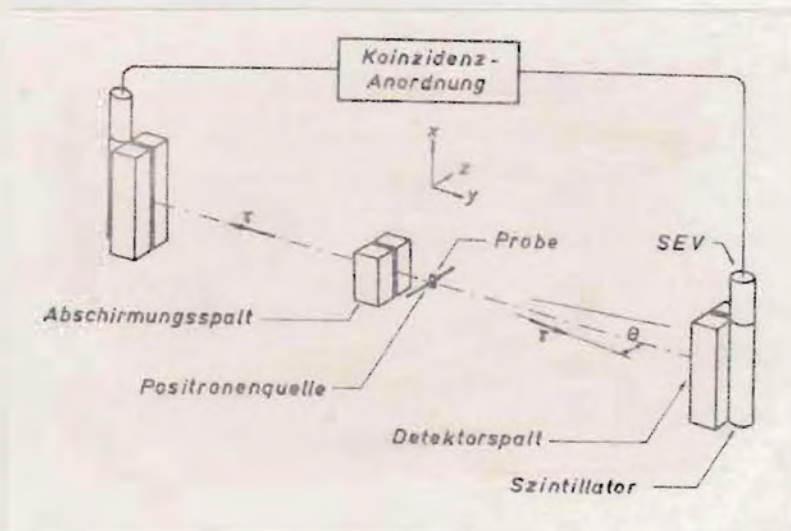


Abb. 2 Prinzip der 2γ -Winkelkorrelationsmessung

Die Positronen, die aus der hinter Bleiabschirmungen angebrachten Quelle mit einer Aktivität von etwa $2 \cdot 10^9$ Bq (50 mCi) austreten, werden durch ein magnetisches Feld in z-Richtung auf die Probe fokussiert. Die entstehenden Annihilations-

quenten werden von zwei vertikal angeordneten, in Koinzidenz arbeitenden NaJ(Li)-Szintillationsdetektoren registriert. Die langen Bleischlitze vor den Szintillatoren, die der Anordnung den Namen Longschlitzgeometrie geben, bestimmen die geometrische Winkelauflösung, die bei den Messungen für diese Arbeit entweder 1 mrad oder 5 mrad betrug. Durch diese Anordnung wird über Impulskomponenten in x-Richtung integriert. Wegen der schlechten Energieauflösung der Szintillator-Sekundärelektronenvervielfacher-Einheiten wird auch in der y-Richtung integriert. Gemessen wird demnach die eindimensionale Impulsverteilung der Positron-Elektron-Paare in z-Richtung. Die Anwendung dieser Meßtechnik für die Untersuchung der Elektronenstruktur von Metallen und Legierungen, beispielsweise zur Ermittlung von Impulsdichte und FERMI-Fläche, ist naheliegend.

Mehr zur Theorie und Anwendung auf diesem Gebiet findet man in /2/, /17/, /18/ und /19/.

Die Anwendungen auf dem Gebiet der Realstrukturuntersuchungen beruhen bei allen drei Methoden auf der Tatsache, daß die Positronen auf ihrem Diffusionsweg durch den Kristall durch Kristalldefekte (Leerstellen, Leerstellenagglomerate, Versetzungen, Korngrenzen) lokalisiert werden und dort bis zu ihrer Annihilation verbleiben. Dieser Prozeß wird in den Kapiteln 3.2 und 3.3 näher beschrieben. Hier sei nur die Auswirkung einer solchen Positronenlokalisation auf die Kurvenform der WK-Kurve dargestellt. Abb. 3 zeigt typische Kurven, wie sie für Übergangs- und Edelmetalle gemessen werden.

Bei der Annihilation von Positronen in Defekten verschiebt sich der Anteil der annihilierenden gebundenen Elektronen und der Valenzelektronen zugunsten der letztgenannten, was wegen deren kleineren Impulsen bei kleinen Winkeln zu einem Intensitätsanstieg führt. Man erkennt dies deutlich, wenn man die Kurve des perfekten Materials (p) mit denen für vollständige Annihilation aller Positronen aus Versetzungen (d), Einfach-leerstellen (iv) bzw. Poren (void) vergleicht. Das Auftreten bzw. das Ausheilen dieser Defekte läßt sich folglich mit sol-

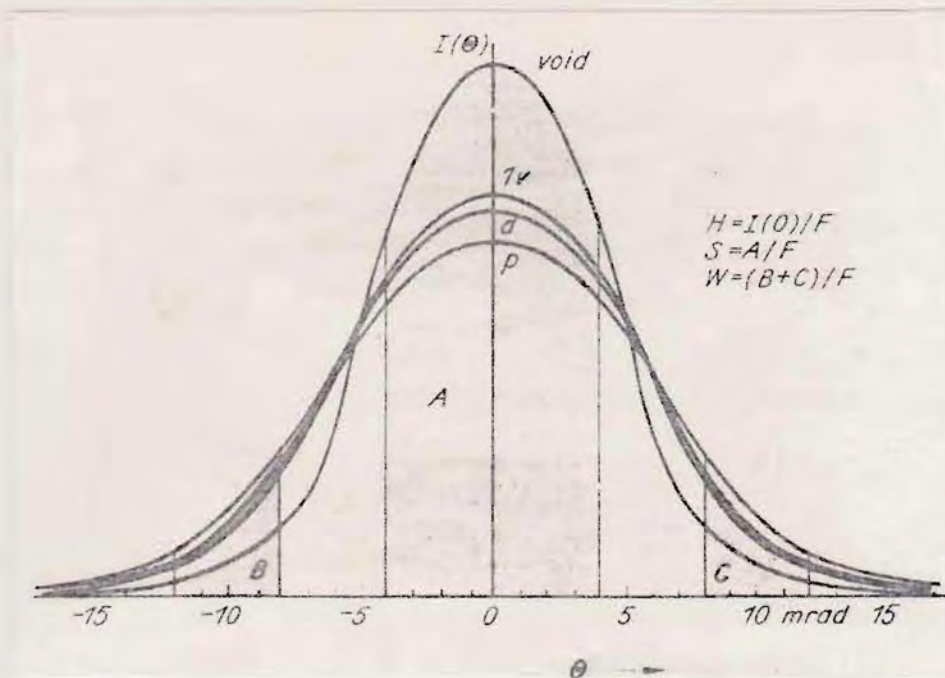


Abb. 3 Typische Winkelkorrelationskurven für die Annihilation aus Gitterbereichen ohne Defekte (p), Versetzungen (d), Einfachlerstellen (lv) und Poren (void). Die Definition der Kurvenformparameter H, S und W ist angegeben (nach /16/).

chen einfachen Kurvenformparametern beschreiben, wie sie im Bild angegeben wurden. H ist die auf die Gesamtfläche F normierte Peakhöhe. S und W sind normierte Flächenparameter, die auch von der Wahl der Integrationsgrenzen abhängen, so daß man sie für eine Serie von Messungen konstant hält. Für alle Experimente dieser Arbeit wurde der S-Parameter in den Grenzen von -3 bis $+3$ mrad bestimmt. Damit ergibt sich für reines, defektfreies Aluminium etwa ein Wert von 0,5, d.h. die Hälfte der Annihilationsereignisse liegt innerhalb der Integrationsgrenzen. Der W-Parameter wurde nicht verwendet. Diese Flächenparameter sind außerdem von der gewählten Winkelauflösung der Anlage abhängig.

Die Elektronik der bei Beginn der Themenbearbeitung bestehenden Anlage /20/, /21/, die die Ermittlung der Koinzidenzzählrate und ihre automatische Registrierung zur Aufgabe hat, mußte verändert werden, die die eingesetzten speziellen Kurzzeitelektronenvervielfacher nicht mehr beschaffbar waren. Sie wurden durch einen Standardtyp ersetzt. Da bei ihnen die Anodensignale nicht begrenzt waren, konnte auf einen

Teil der Elektronik verrichtet werden. Diese Reduzierung führte zu einer spürbaren Verbesserung der Stabilität der Anlage bei gleicher Zaltauflösung der Koinzidenzeinheit (etwa 50 ns) und bei gleichen Peak-Untergrund-Verhältnissen. Durch sorgfältige Beseitigung aller Erdschleifen des Labors konnte ferner die elektromagnetische Verträglichkeit und Störsicherheit gegenüber den Schaltungen von induktiven Lasten und Funkenentladungen erheblich gesteigert werden. Diese Maßnahmen ermöglichen Messungen hoher Präzision mit einer Dauer von einer Woche, wie sie für Peakhöhenmessungen mit Aufheizraten von 0,1 K/min notwendig sind. Diese Peakhöhenmessungen sind neben den eigentlichen Winkelkorrelationsmessungen, bei denen die Koinzidenzzählrate in Abhängigkeit vom Winkel registriert wird (Meßzeit 2 h bis 2 Tage), die zweite Betriebsart der autoentzierten Anlage. Hier wird die Peakhöhe beim Winkel $\Theta = 0$ in Abhängigkeit von der sich linear ändernden Temperatur des Probenabofens registriert. Auf diese Weise gewinnt man komplette Ausheizkurven je nach Aufheizrate in 12 h bis zu einer Woche. Die statistische Genauigkeit der ermittelten S- bzw. H-Parameter beträgt bei beiden Betriebsarten je nach Meßzeit $0,5 \cdot 10^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ (Standardabweichung).

Die Thermospannung eines in Ofen befindlichen Mantelthermoelementes wird über einen zusätzlich aufgegebenen Analog-Digital-Konverter zusammen mit den Einkanalraten der beiden Sonden, die der Stabilitätskontrolle dienen und der Koinzidenzzählrate auf Lochstreifen registriert. Diese Daten werden mit Hilfe eines Tischrechners (HP 9830A) aufbereitet.

2.2.2. Dopplerverbreiterung der Annihilationslinie

Diese Meßtechnik nutzt statt des Impulses in x-Richtung, den in y-Richtung. Die Dopplerverbreiterung (DB), den diese Impulskomponente der Annihilationslinie (511 keV) aufprägt, wird mit einem hochauflösenden Energiespektrometer mit Li-gedrifteten Cs-Detektor gemessen. Die Ausgangsimpulse werden vorverzerrt dem Hauptverstärker zugeführt, der auch eine Impulsformung vornimmt. Die anschließende Registrierung in Viel-

kanalanalysator macht seine Kanal- zur Energieachse. Die Halbwertsbreiten der dopplerverbreiterten Annihilationslinien liegen bei etwa 3 KeV, die Energieauflösung des Systems bei 1.2 KeV. Diese relativ schlechte Energieauflösung ist der einzige wesentliche Unterschied zur WK-Messung. Deswegen wird diese Methode im allgemeinen für Untersuchungen der Realstruktur angewandt. Für diesen Zweck werden die DB-Kurven, wie die WK-Kurven, durch H- und S-Kurvenformparameter beschrieben. Das verwendete System besteht aus einem Detektor für γ -Röntgenspektroskopie, das auf die 511 KeV-Linie eingestellt wurde. Das Spektrometer findet auch als Meßplatz der Comptonpektroskopie Verwendung und wurde im Rahmen dieser Arbeit in unserem Labor erstmalig im Einsatz als Positron-DB-Spektrometer getestet. Als Probe-Quelle-Anordnung wurde die der Positronenlebensdauermessung verwendet (vgl. Kap. 2.2.3.). Das Labor war klimatisiert. Regelmäßige Kontrollmessungen von gut getemperten, reinem Al bestätigen, daß das Spektrometer völlig stabil erbeitete. Die maximale Abweichung zwischen zwei S-Parameterwerten innerhalb einer dreiwöchigen Meßperiode betrug 0.003 bei einer Standardabweichung der Einzelmessung von ± 0.001 , wofür jeweils in zwei Stunden etwa $2 \cdot 10^6$ Annihilationsquanten registriert wurden.

2.2.3. Positronenlebensdauermessung

Das Positronen-LD-Spektrometer wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut und ausführlich in /22/ und /23/ beschrieben. Das Meßprinzip beruht auf dem, aus der Kernmeßtechnik bekannten Prinzip der Schnell-langsam-Koinzidenz (Abb. 4), bei der der schnelle Kanal die Messung der Zeitdifferenz zwischen dem 1.28 MeV-Entstehungsquant und dem 0.511 MeV-Annihilationsquant der Positronen übernimmt. Der langsame Kanal überprüft dabei durch entsprechend eingestellte Einkanalanalysatoren, daß tatsächlich ein 1.28 MeV-Quant den Start und ein 0.511 MeV-Quant den Stopp des Zeit-Impulshöhenkonverters im schnellen Kanal auslöste. War dies der Fall, so kann der Ausgangsimpuls des Zeit-Impulshöhenkonverters das dann geöffnete Ein-

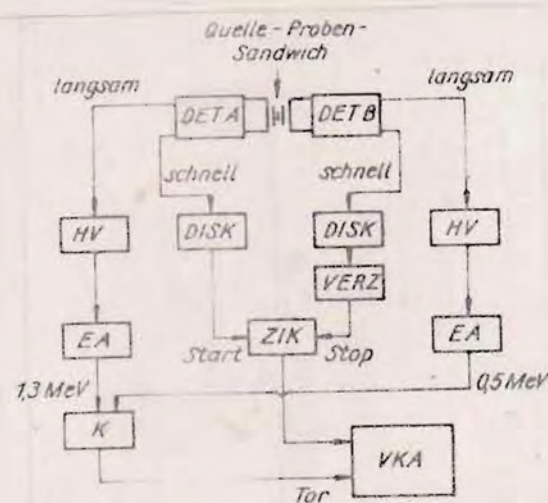


Bild 12.2. Schema eines Positronen-Lebensdauerspektrometers

- DET Detektor (schneller Szintillator und schneller SEV)
 HV Hauptverstärker
 EA Einkanalanalysator
 K Koinzidenzgerät (1 μ s)
 DISK schneller Diskriminator (Constant-Fraction-Diskriminator)
 VERZ Verzögerung (10 ns)
 ZIK Zeit-Impulshöhen-Konverter
 VKA Vielkanalanalysator

Abb. 4 Blockschaltbild des Positronenlebensdauerspektrometers (nach /16/)

gangator des Vielkanalanalysators passieren und wird dort abgespeichert. Die Kanalachse wird hier somit zur Zeitachse. Durch sehr schwache Quellen von etwa $3,7 \cdot 10^5 \text{ Bq}$ ($10 \mu\text{Ci}$) garantiert man, daß sich immer nur ein Positron in der Probe befindet. Die Halbwertbreite der gaußförmigen Zeitauflösefunktion der Apparatur war von der Breite der Energiefenster des langsamen Kanals abhängig ($\Delta E/E = 0,4$ bis $0,7$) und betrug 256 bis 287 ps, war jedoch für die einzelnen Meßserien konstant. Bei Meßzeiten zwischen 2 und 4 Stunden wurden ein bis zwei Millionen Ereignisse zum LD-Spektrum summiert. Dieses Spektrum besteht aus einer Summe von Exponentialfunktionen mit negativem Exponenten der Form $\sum I_1 \cdot \exp(-\lambda_1 \cdot t)$, deren physikalische Interpretation im Kap. 3.3. gegeben wird.

Typische Lebensdauern in Metallen liegen zwischen 100 und 500 ps (defektfreies Al 165 ps, leeretellenreiches Al 240 ps /13/)

und damit in der Größenordnung der Apparatenauflösung. Die Modellkonstanten der Summe der Exponentialfunktionen (relative Intensitäten I_i und Zerfallerraten λ_i der einzelnen Terme) kann man deshalb nur über eine aufwendige numerische Auswertung mittels Großrechner erhalten. Hierzu wird das Modellspektrum mit der gaußförmigen Auflösungsfunktion überfaltet und dann unter Variation der Modellkonstanten an das gemessene Spektrum mit Hilfe eines Gauß-Newton-Marquardt-Iterationsverfahrens angepaßt. Die LC τ einer Komponente ist als reziproke Zerfallerrate λ^{-1} definiert. Das Computerprogramm "LIFESPECFIT 5", das dieser Anpassung dient, wurde uns in Form von Lochkarten von Herrn Prof. HAUTOJARVI (TU Helsinki) übergeben. Es wurde im Rahmen dieser Arbeit im Organisations- und Rechenzentrum der MLU installiert, ausführlich getestet und beschrieben /22/.

Als Positronenquelle diente Na-22 in Form von NaCl, das in wässriger, saurer Lösung auf eine 0,8 μm starke Ni-Folie aufgetropft wurde. Nach Verdampfen der Säure wurde die etwa $5 \times 5 \text{ cm}^2$ große Quelle zum Schutz der Proben vor Kontamination nochmals mit Ni-Folie umgeben. Der Anteil der Positronen, der in der Quelle annihiliert, wurde durch die sogenannte Quellkorrektur, der Subtraktion des Quellenspektrums berücksichtigt. Zur Messung wird diese Quelle von zwei identischen Probenhälften umgeben, die direkt zwischen die Szintillatoren der Detektoren geklemmt werden.

Im Gegensatz zu WK- und DB-Messungen, die wie beschrieben, durch den Elektronenimpuls beeinflusst werden, wird die Positronen-LC durch die Elektronendichte am Ort der Annihilation bestimmt. In einem homogenen Elektronengas gilt (vgl. /2/, S. 152):

$$\lambda(n) = \frac{1}{\tau(n)} = \lambda_0(n) \cdot f(n) = \pi \cdot r_0^2 \cdot c \cdot n \cdot f(n) \quad (2.1)$$

- n ... Dichte des Elektronengases
- λ_0 ... Annihilationerrate für freie, nichtwechselwirkende Elektronen (SCATTERFELD-Rate)
- f ... dichteabhängiger Steigerungsfaktor, der die Elektron-Positron-Wechselwirkung berücksichtigt

- r_0 ... klassischer Elektronenradius
 c ... Vakuumlichtgeschwindigkeit

Die LD-Meßtechnik registriert somit eine andere physikalische Meßgröße als die WXM- bzw. DS-Technik, und die Kombination kann zusätzliche, wertvolle Informationen liefern (vgl. Kap. 4).

2.3. Ergänzend angewendete Untersuchungsmethoden

Entsprechend der Aufgabenstellung wurden die tragenden Experimente dieser Arbeit mit den vorgestellten drei Methoden der PA durchgeführt. Einige Untersuchungen wurden jedoch mit solchen von anderen Methoden kombiniert, um den Ausscheidungszustand in Abhängigkeit der gewählten Probenbehandlung näher zu charakterisieren. Im folgenden werden einige Angaben über diese Methoden gemacht, wobei auf die Darstellung der physikalischen Grundlagen verzichtet wurde und jeweils auf die entsprechende Literatur verwiesen wird.

Die sich ausscheidende Phase kann oft mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie beobachtet werden, da sich in der Regel andere Kristallstrukturen oder zumindest andere Gitterkonstanten einstellen. Die Messungen wurden mit einer Anlage vom Typ M 63 in unseren Laboratorien durchgeführt. Die (111)-BRAGG-Reflexe der neuen Phase wurden mit einem Horizontalgoniometer vom Typ HZG 3 und einer Szintillationssonde registriert. Die charakteristische K_{α} -Strahlung der Mo-Anode ($\lambda = 0,071069$ nm) wurde mit einer Spannung von 60 kV und einem Strom von 40 mA angeregt und mit einem LiF-Kristall ausgefiltert. Zu den Grundlagen der Methode siehe /24/.

Mikrohärtemessungen wurden ebenfalls in unserem Wissenschaftsbereich durchgeführt. Dazu wurde ein Mikrohärteprüfer nach HANEMANN und ein Kernmikroskop vom Typ NEOPHOT 2 (VEB Carl Zeiss Jena) verwendet. Die Eindruckkraft betrug für alle Messungen 0,7 N. Jede Messung bestand aus 20 Eindrücken, wobei aus den verschiedenen und geteilten Eindruckdiagonalen die VICKERS-Härte als Quotient aus Prüfkraft und Oberfläche

der Eindruckpyramide bestimmt wurde. Die Proben wurden vor Beginn der Messungen mechanisch und später elektrochemisch poliert. Die Grundlagen der Methode findet man in /25/.

Die wichtigste Zusatzmethode war die Röntgenkleinwinkelstreuung (RKWS), die von Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. LÖFFLER (PH Halle-Kröllwitz) ausgeführt wurde. Die im Kleinwinkelstreuungsbereich bis zu einigen Grad vom Primärstrahl gestreuten Röntgen- λ -Quanten erlauben die Ermittlung der Größe und unter Umständen auch der mittleren Abstände der streuenden Partikel, die hier in der Regel GPZ waren. Für die Bestimmung wurde die GUINIER'sche Näherung für kugelförmige Teilchen benutzt /26/. Das Streuvermögen ist dabei von der Elektronendichtedifferenz zwischen Ausscheidung und Matrix abhängig. Dieser Unterschied ist für Si-Ausscheidungen in Al zu gering, um die Methode fruchtbringend einzusetzen.

In anderen Legierungen (z.B. Al-Zn, Al-Ag) erwies sich diese Methode als sehr aussagekräftig, was sich in der großen Zahl der Arbeiten auf diesem Gebiet widerspiegelt (vgl. Kap. 4.1. und Kap. 4.3.).

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen haben sich in der Vergangenheit beim Studium von Ausscheidungsprozessen vielfältig bewährt /21/, /26/. Sie wurden hier eingesetzt, um die Größe, die Größenverteilung und die Homogenität der ausgeschiedenen Teilchen zu studieren. Die Aufnahmen wurden von Herrn Dr. HAUSSLER im Institut für Elektronenmikroskopie Halle am JEM 100C aufgenommen. Die Hellfeldaufnahmen hatten Vergrößerungen von 40 000 bis 400 000. Bei einer Beschleunigungsspannung von 100 kV betrug der Strahlstrom 0,1 mA. Die maximale Auflösung des Gerätes wurde nicht ausgenutzt.

Der elektrische Widerstand bei Temperaturen $T > 0$ setzt sich aus dem Anteil der Wechselwirkung der Elektronen mit den Phononen und mit den Kristallbaufehlern zusammen. Die Messung des Widerstandsverhältnisses bei hohen und niedrigen Tempe-

raturen erlaubt daher wegen des unterschiedlichen Einflusses der Phononen Aussagen zur Realstruktur des Probenmaterials.

Entsprechende Messungen wurden durch Mitarbeiter der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. JAKOBI (Institut für Nichteisenmetalle Freiberg) durchgeführt. Als Temperaturen wurden die Raumtemperatur (RT) und 77 K (flüssiger Stickstoff) gewählt. Als Konstantspannungsquelle diente ein Stromversorgungsgesetz vom Typ 3217 (VEB Statron Fürstenwalde). Die Spannungen wurden mit einem Digitalvoltmeter vom Typ G-1206.010 gemessen. Die Strommessung erfolgte mit Hilfe von Präzisionswiderständen als Spannungsmessung.

3. Die Positronenwechselwirkung mit Kristalldefekten und Ausscheidungen in aushärtbaren Al-Legierungen

Bedingt durch die großen Fortschritte der elektronischen Kernmeßtechnik nahm die Zahl der Experimente auf dem Gebiet der PA Anfang der sechziger Jahre sprunghaft zu. Man verstand es immer besser, die den γ -Quanten aufgeprägten Informationen über die Probeneigenschaften zu gewinnen. Die Möglichkeit der Positronenlokalisierung an Nichtgleichgewichts- oder Gleichgewichtsdefekten ist dabei eine relativ neue Erkenntnis. So wurde auf der 1. Internationalen Positronenkonferenz im Jahre 1965 /28/ der Positroneneinfang durch Gitterdefekte in Metallen noch nicht diskutiert. Das änderte sich am Ende der sechziger Jahre. Die Untersuchung von Kristalldefekten (Leerstellen, Leerstellenagglomerate, Versetzungen, Korngrenzen) wurde zur eigenständigen Forschungsrichtung innerhalb der PA. So wurden u.a. für unterschiedliche Metalle und Legierungen die Leerstellenbildungs- und Wanderungsenergien bestimmt und die Defektheilkinetik wurde unter verschiedenen Probenbedingungen für abgeschreckte, deformierte und bestrahlte Proben untersucht. Übersichten über die Anwendung der PA auf diesem Gebiet findet man in /2/ und /29/ bis /32/.

Im folgenden Kapitel wird eine Übersicht über die Wechselwirkung der Positronen mit der Al-Matrix, den verschiedenen Kri-

stalldefekten und mit Ausscheidungen gegeben. Bei der Darstellung der Möglichkeiten der Positronenlokalisierung in Ausscheidungen wird auf Ergebnisse der Arbeit vorgegriffen, die später in Kap. 4 noch detailliert erläutert werden.

3.1. Lokalisation der Positronen an Kristalldefekten der Al-Matrix

Ein anschauliches Bild des Verhaltens der Positronen in Kristalldefekten mit offenem Volumen (Leerstellen, Leerstellenagglomerate, Versetzungen) sowie an substitutionellen Fremdstomen wurde mit Hilfe der Methode der Pseudopotentiale gegeben /33/. (Interstitialle Fremdatome üben eine stoßende Wirkung auf die Positronen aus und sollten daher die PA nicht beeinflussen.)

Betrachtet wird ein thermalisiertes Positron in einer A-B-Substitutionslegierung. Die Positronenwellenfunktion $\psi(\vec{r})$ wird für die A-Zelle und entsprechend auch für die B-Zelle in 2 Faktoren separiert:

$$\psi(\vec{r}) = U(\vec{r}) \cdot \psi_{\text{pseudo}}(\vec{r}) \quad (3.1)$$

$$U(\vec{r}) = U_0^x(\vec{r} - \vec{R}).$$

$U(\vec{r})$ ist dabei die WIGNER-SEITZ-Wellenfunktion der Zelle x (A oder B) am Ort \vec{R} . Die Amplitude der Wellenfunktion wird dabei so normiert, daß die Lösungen für die zwei Arten am Rand den selben Wert annehmen $U_0^A(R_a) = U_0^B(R_a)$. Die Pseudowellenfunktion $\psi_{\text{pseudo}}(\vec{r})$ erhält man, indem die zugehörige SCHRÖDINGER-Gleichung gelöst wird.

Für das einzusetzende Positronen-Pseudopotential $V^x(\vec{r})$ in der Zelle x sind vier Terme zu berücksichtigen.

$$V^x(\vec{r}) = E_0^x + E_F^x + E_{\text{corr}}^x - \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d}{dr} \ln U_0^x(\vec{r}) \right] \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{\nabla} \quad (3.2)$$

E_0^x ... Positronen-Nullpunktenergie

E_F^X ... innere FERMI-Energie
 E_{Corr}^X ... Positron-Valenzelektronen-Korrelationsenergie

Da sich die Funktion $\ln U_c^X(\vec{r})$ nur schwach ändert, kann der Gradiententerm vernachlässigt werden /33/. In diesem Fall ist das Positronen-Pseudopotential eine Konstante, und die Frage nach der Möglichkeit der Positronenlokalisierung reduziert sich auf das einfache Problem des dreidimensionalen Potentialtopfes (Abb. 5).

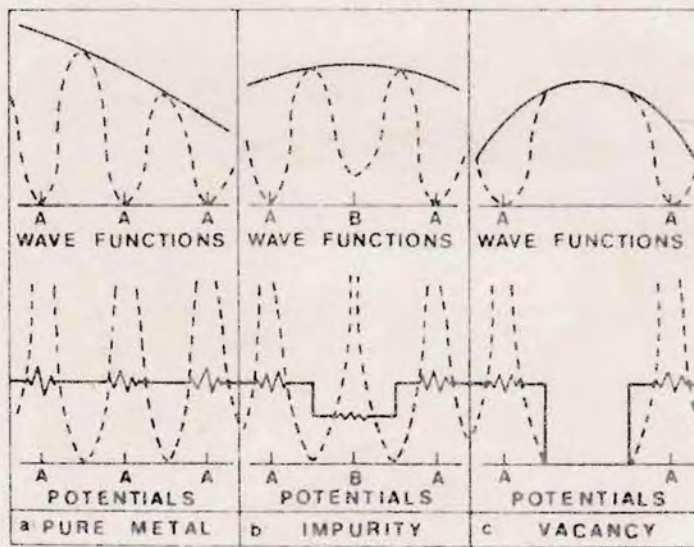


Abb. 5 Schematische Darstellung von Positronenpotential und Positronenwellenfunktion (- - -)
 a) in reinen Metallen
 b) in einer A-B-Legierung
 c) für eine Einfachlücke
 verglichen mit dem Positronenpseudopotential bzw. der Positronenpseudowellenfunktion (—).

Für das resultierende Potential V_0 steht die Differenz der Pseudopotentiale der Zellen A und B:

$$V_0 = E_0^A - E_0^B + E_F^A - E_F^B + E_{\text{Corr}}^A - E_{\text{Corr}}^B \quad (3.3)$$

Ein isolierter sphärischer Potentialtopf mit dem Radius R_B kann nur dann einen gebundenen Zustand besitzen, wenn

$$\lambda = \pi_0 (2m^* \cdot v_0 \sqrt{n^2})^{1/2}, \pi/2 \quad (3.4)$$

gilt (m^* ... effektive Positronenmasse). In Tab. 1 wurden die entsprechenden Terme der Positronen-Pseudopotentiale für Al, Zn und Mg zusammengestellt. Die Positronen-Nullpunktenergien wurden /2/ entzogen und die innere FERMI-Energien entzogen /34/.

Tab. 1 Positronen-Nullpunktenergie E_0 , Positronenvalenzelektronen-Korrelationsenergie, die innere FERMI-Energie sowie das resultierende Positronen-Pseudopotential V für Al, Zn und Mg

Element	E_0 (eV)	E_{corr} (eV)	E_F (eV)	V (eV)
Al	4,8	- 8,8	- 0,8	- 4,8
Zn	4,6	- 8,4	- 1,4	- 5,2
Mg	5,1	- 7,9	- 1,7	- 6,5

Mit einem Wert $v_0 = V^A - V^B$ von 0,4 (Al-Zn) und 1,7 eV (Al-Mg) und mit einer effektiven Masse von $m^*/m_0 = 1,8$ (nach /35/) kann die Ungleichung (3.4) nicht erfüllt werden. Das bedeutet, daß sowohl Mg- wie auch Zn-Atome, isoliert in der Al-Matrix nicht in der Lage sind, ein Positron an sich zu binden, obwohl sie ein attraktives Potential (positives Vorzeichen von v_0) aufweisen. Jedoch erhöht sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Positronen in der Umgebung dieser Atome deutlich, somit diese Atome einen stärkeren Einfluß auf die Annihilationsparameter haben als nach ihrer atomaren Konzentration zu erwarten wäre. Diesen Effekt bezeichnet man als Affinität der Positronen zu der Atomsorte B in einer Legierung aus A- und B-Atomen.

Nach Gleichung (3.4) wird deutlich, daß eine Lokalisation dann möglich ist, wenn die geometrische Ausdehnung R_0 des Potentialtopfes zunimmt, wie im Fall von Fremdatomagglomeraten (vgl. weiter unten) oder im Fall von größeren Potentialunterschieden v_0 .

Solche tiefen Fallen stellen die Defekte mit offenem Volumen dar (Leerstellen, Leerstellenagglomerate, Versetzungen), da

Die stark abstoßenden Atombereife fehlen. Für Leerstellen in der Al-Matrix wird eine Positronenbindungsenergie von 2 eV angegeben /36/, wogegen die thermische Energie des nichtlokalisierten Positrons (für RT etwa 0,025 eV) zu vernachlässigen ist.

In folgenden wird eine Übersicht über die verschiedenen Zustände gegeben, aus denen die Positronen annihilieren können. Dabei wird auch die Reaktion der meßbaren Annihilationsparameter mittlere LD $\bar{\tau}$ und Kurvenformparameter S (bzw. H) erläutert.

In der defektfreien Al-Matrix existieren die Positronen in ausgedehnten Blockzuständen, die über den ganzen Kristall ausgebreitet sind. Die Positronenaufenthaltswahrscheinlichkeit klingt dabei entsprechend des HARTREE-Potentials in Atomernähe bis auf Null ab und ist in den Bereichen zwischen den Atomen maximal, wobei sie sich dort nur wenig ändert. Folglich ist der Anteil der Annihilationen mit den Valenzelektronen groß. Diese Elektronen lassen sich in Al gut als freies Elektronengas beschreiben und liefern für die WK-Kurven den Anteil der invertierten Parabel, da wegen der apparativen Integration in zwei Raumrichtungen die Koinzidenzzählrate proportional der Fläche einer Kreisscheibe durch die Fermikugel ist, die mit zunehmendem Impuls und damit zunehmendem Winkel quadratisch abnimmt. Der zweite Anteil der Winkelkorrelationskurve läßt sich auf die Annihilation mit den gebundenen, kernnahen Elektronen zurückführen. Dieser Anteil kann gut als Gaußkurve angenähert werden (vgl. Abb. 10, Kap. 4.1.2.).

Die Linienformparameter S und H, die man für die Annihilation in der defektfreien Matrix erhält, werden zu Vergleichswerten für alle anderen Messungen, d.h. in dieser Arbeit werden alle S- und H-Parameter durch den bei gleicher Auflösung gemessenen Wert für reines, gut getempertes Al dividiert.

Die LD τ_b^{Al} (Index b von engl. bulk) wurde von verschiedenen Autoren bestimmt. Sie liegt zwischen 162 und 167 ps, was gut mit dem berechneten Wert von 164 ps /37/ übereinstimmt. Wir erhalten einen Wert von $\tau_b^{Al} = 165$ ps.

Leerstellen stellen Positronenfallen mit einem tiefen Potential dar. Es ist gleichgültig, ob es sich um Nichtgleichgewichtsl Leerstellen, z.B. nach Abschrecken von 580 °C zu tiefen Temperaturen /38/ oder ob es sich um thermisch angeregte Gleichgewichtsl Leerstellen handelt (z.B. /39/).

Die Positronen werden bei RT dabei in jedem Fall bis zu ihrer Annihilation gebunden. Das anziehende Potential beruht hier, wie auch in den anderen Fällen von Defekten mit offenem Volumen darauf, daß die abstoßenden Atomrümpfe am Ort der Leerstelle fehlen und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der gebundenen Elektronen der Nachbarschicht sowie der Valenzelektronen in dieses Gebiet hineinreicht. Das resultierende attraktive Potential ist so tief, daß eine thermische Anregung der Positronen, die zum Verlassen der Falle führen würde, bei RT unwahrscheinlich ist.

Da in der Leerstelle die Annihilation mit Valenzelektronen gegenüber gebundenen Elektronen häufiger erfolgt als in der Matrix, führt deren Beitrag bei kleinen Impulsen und damit kleinen Winkeln zu einer schärferen WK-Kurve. Dadurch erhöht sich der S-Parameter ($S_v^{Al}/S_b^{Al} = 1.05 \pm 0.005$, Winkelauflösung der Anlage 5 mrad) und der W-Parameter.

Wegen der verringerten Elektronendichte der Leerstellen erhöht sich die LD für die Annihilation aus diesem stark lokalisierten Zustand von $\tau_b^{Al} = 165$ ps auf $\tau_v^{Al} = (240 \pm 2)$ ps /40/.

In Leerstellenagglomeraten verringert sich die Elektronendichte noch weiter. Dies führt zur weiteren Erhöhung der charakteristischen Positronenlebensdauer (Anzahl der Leerstellen $n = 2$), 329 ps ($n = 4$), 351 ps ($n = 6$), 422 ps ($n = 13$) und 470 ps ($n = 50$), wobei die letztgenannte LD dem Sättigungswert für die Annihilation an inneren Oberflächen entspricht /41/. Entsprechend lange LD'n wurden für neutronenbestrahltes Al beobachtet.

Der S-Parameter erhöht sich ebenfalls weiter (vgl. Abb. 3). So wurde die DB-Technik eingesetzt, um die Leerstellenagglomeration nach Abschrecken zu 200 K beim isochronen Aufheizen zu

studieren /38/. Da jedoch die Sättigungsparameter für den Einfang praktisch aller Positronen nicht erreicht werden und da sie außerdem von der mittleren Zahl der Leerstellen pro Agglomerat abhängen, können solche Untersuchungen nur qualitativ interpretiert werden. Einen Ausweg bietet die Zerlegung der LD-Spektren in zwei Komponenten (vgl. Kap. 3.3.). Die längere LD-Komponente des Spektrums gibt die Größe des Agglomerates an, während deren Intensität es erlaubt, Aussagen über deren Zahl zu machen.

Versetzungen können in ihrem Dilatationsgebiet ebenfalls Positronen lokalisieren. Die dabei auftretende Bindungsenergie ist mit der für Leerstellen vergleichbar und beträgt etwa 3 eV /43/. Die LD wird mit $\tau_d^{Al} = (235 \pm 5)$ geringfügig niedriger angegeben als die LD für Einfachleerstellen. Der gemessene S-Parameter der WK-Kurve erhöht sich bei 5 mrad Winkelaufhebung auf $S_d^{Al}/S_b^{Al} = 1.050 \pm 0.005$.

Eine in /44/ gegebene Interpretation des Positroneneinfanges in Versetzungen setzt eine hohe Beweglichkeit der Positronen in der Versetzungslinie als relativ flacher Potentialmulde voraus. Die Positronen werden dann in den, in dieser Linie vorhandenen Punktdefekten mit tieferem Potential, den sogenannten "Jogs" bis zu ihrer Annihilation lokalisiert.

Korngrenzen sind ebenfalls defektfrei und stellen somit einen möglichen Fallentyp dar. Setzt man jedoch die durchschnittliche Korngröße einer Probe ins Verhältnis zur mittleren Positronendiffusionsweglänge von 140 nm /45/, auf der die Lokalisation vonstatten gehen könnte, so erkennt man, daß dieser Einfang in der Regel unwahrscheinlich ist und in der Diskussion nicht berücksichtigt zu werden braucht. Nur in speziellen Fällen ist die Korngröße klein genug, um einen meßbaren Positroneneinfang zu verursachen. So wurde für etwa 0.4 bis 1 μ m-große Körner in der superplastischen Legierung Zn-Al (22) die Positronenlokalisierung an Korngrenzen beobachtet /45/. Die typische LD wurde mit $\tau_{gb}^{Al} = 250$ ps angegeben und daraus geschlossen, daß es sich in der Korngrenze um leerstellenähnliche Defekte handeln soll.

Fremdatome und Stapelfehler haben keinen direkten Einfluß auf die Annihilationsparameter. Eine Lokalisation der Positronen würde bislang nicht beobachtet. Ausnahmen sind solche Fälle, bei denen die genannten Kristallfehler in Kombination mit anderen auftreten. So wird eine Stapelfehlerebene von einer Versetzungschleife umgeben, die prinzipiell Positronen lokalisieren kann. Doch auch dieses ist auf Grund der geringen Versetzungslänge pro Volumeneinheit ein unwahrscheinlicher Fall, der meist nicht diskutiert werden braucht. Fremdatome sind dagegen in der Lage, Überschußleerstellen in hoher Konzentration zu binden, was bereits ausführlich untersucht wurde. So wurde in /46/ das Ausheilen solcher Leerstellen gebunden an Mg, Zn, Ge und Si in Al beim isochronen Aufheizen oberhalb RT mit den Methoden der PA studiert.

3.2. Möglichkeiten der Positronenwechselwirkung mit Ausscheidungen

Für die Verbesserung der Übersichtlichkeit des Kap. 4 werden an dieser Stelle bereits die gefundenen Möglichkeiten der Wechselwirkung der Positronen mit Ausscheidungen aufgezeigt. Für diesen Zweck wird auf einige wichtige Ergebnisse dieses Kapitels vorgegriffen. In Abb. 6 sind die möglichen Positronenfallen schematisch dargestellt.

Kohärente, leerstellenfreie GPZ können in der Lage sein, die Positronen in ihrem Inneren zu binden. Dies wurde von uns für sphärische zink- bzw. silberreiche GPZ in Al-Zn und Al-Ag beobachtet (vgl. Kap. 4.1.2. und 4.3.2.). Das schwache attraktive Potential (Positronenpseudopotentialdifferenz V_0) entsteht durch die kollektive Wirkung der Fremdatome, die in den GPZ der Al-Zn und Al-Ag-Legierungen bei RT zu 70 und 60 At.-% enthalten sind. Ein solch schwaches Potential ($V_0 \leq 1$ eV) hebt, wie oben erläutert, die Positronenaufenthaltswahrscheinlichkeit an einzelnen, isolierten Fremdatomen nur an, ohne gebundene Zustände erzeugen zu können. Für die Ausdehnung eines solchen Potentials auf die Größe von GPZ mit z.B. 2 nm Radius, können sich

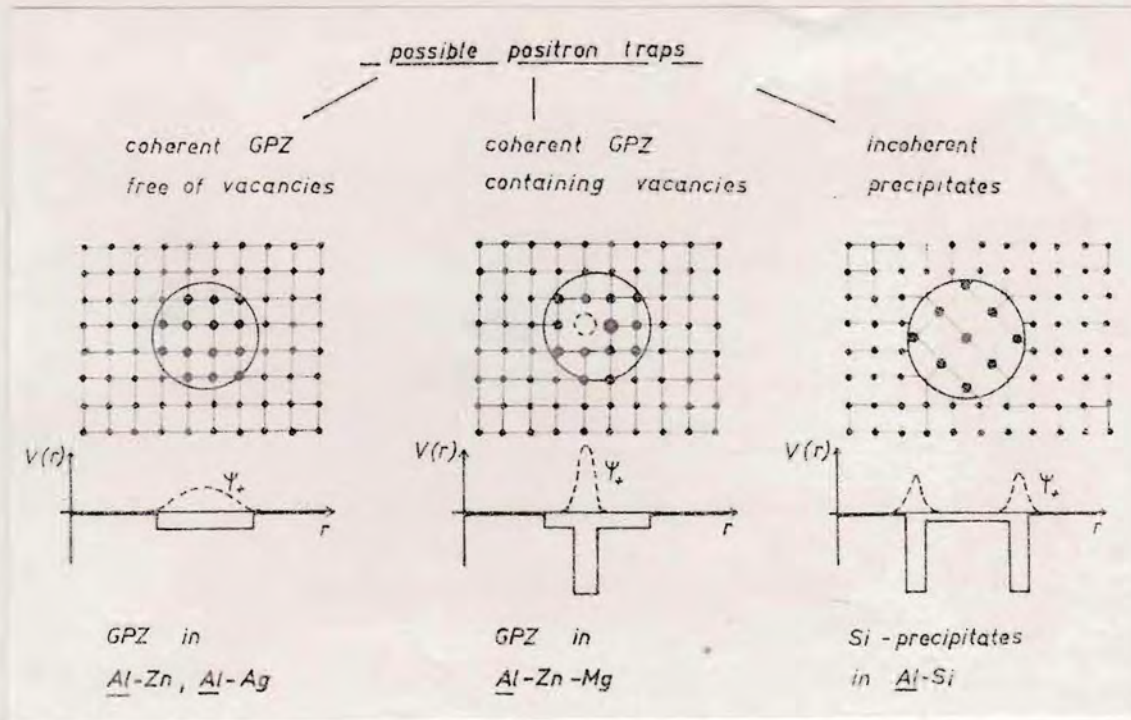


Abb. 6 Schematische Darstellung der möglichen Positronenfellen in bzw. an Ausscheidungen und des Potentials $V(r)$, das für die Positronenbindung verantwortlich ist sowie der Positronenwellenfunktion (gestrichelt gezeichnet).

jedoch gebundene Zustände ergeben (vgl. Gl. 3.4). Ursache für dieses attraktive Potential ist neben Einflüssen des Ladungstransfers die weniger repulsive Wirkung der Zn- bzw. Ag-Atomrümpfe.

Aus Tab. 1 geht jedoch auch hervor, daß sich V_0 als Summe von zumindest vier großen Summanden ergibt (verglichen mit der Endsumme). Ein kleiner Fehler einer oder mehrerer Größen verändert V_0 stark und stellt sogar das Vorzeichen in Frage. Aus diesem Grund kann die Frage einer möglichen Positronenlokalisierung durch kohärente, defektfreie GPZ zur Zeit nur durch das Experiment beantwortet werden.

Falls die Bindung an die GPZ besteht, ist die Positronenwellenfunktion über die gesamte GPZ ausgebreitet und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit klingt außerhalb auf Null ab. Der β -Parameter und die LR reflektieren in diesem Fall die chemische Zusam-

setzung und die Gitterstruktur der GPZ. So verringern sich beide Parameter beim Positroneneinfang in vollkohärenten, defektfreien GPZ in Al-Zn entsprechend dem Zn-Gehalt dieser Zonen von 70 At.-% : $S_{GPZ}^{AlZn} / S_{Al} = 0,911$ (zum Vergleich : $S_{Zn} / S_{Al} = 0,899$). Eine lineare Interpolation liefert einen Zn-Gehalt von etwa 80 At.-% Zn, da, wie oben erläutert, die Annihilation bevorzugt an Zn-Atomen erfolgt (vgl. Kap. 4.1.2.).

Die LD reagiert schwächer aber in der gleichen Weise : $\tau_{GPZ}^{AlZn} = 155$ ps ($\tau_{Al} = 165$ ps, $\tau_{Zn} = 153$ ps). Die Verringerung des S-Parameters und der LD kann nur durch den Positroneneinfang in die zinkreichen und defektfreien Zonen erklärt werden (vgl. Kap. 4.1.2.).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmalig die Positronenlokalisierung durch die kohärenten GPZ einer Al-Ag-Legierung nachgewiesen (vgl. Kap. 4.3.2.). Mit Hilfe von kombinierten LD- und DB-Messungen wurde auch hier gefunden, daß diese Zonen frei von Defekten mit offenem Volumen sind.

Der S-Parameter verringert sich auf $S_{GPZ}^{AlAg} / S_{Al} = 0,872$ ($S_{Ag} / S_{Al} = 0,800$) und die LD auf $\tau_{GPZ}^{AlAg} = 147$ ps ($\tau_{Ag} = 137$ ps).

Leerstellen, die sich in vollkohärenten GPZ befinden, wurden als eine weitere Art von Positronenfallen eingestuft. Sie wurden von uns in den GPZ der Al-Zn-Mg-Legierungen beobachtet, wo sie von Mg-Atomen stabilisiert werden (vgl. Kap. 4.2.). Das Positron wird zunächst von dem schwächeren, weiter ausgedehnten Potential der GPZ gebunden, um denn an der Leerstelle lokalisiert zu werden. Selbst wenn nur eine Leerstelle in einer GPZ mittlerer Größe existiert, so ist die Wahrscheinlichkeit des Einfanges der Positronen durch sie bereits sehr hoch, d.h. die Positronen, die durch das weit ausgedehnte, flache Potential der GPZ gebunden wurden, werden anschließend im tiefen Potentialtopf der Leerstelle sicher lokalisiert (vgl. Abb. 5). Diese GPZ werden im folgenden mit GPZ2 bezeichnet. Es wurde festgestellt, daß sich neben diesen GPZ2 auch noch defektfreie GPZ der Al-Zn-Mutterlegierung in den Al-Zn-

Hg-Legierungen mit $C_{Hg} \leq 2 \text{ at.}\%$ befinden können, die mit GPZ1 bezeichnet werden.

Die mittlere LD erhöht sich im Fall der vollständigen Annihilation aus diesen GPZ2 auf $\tau_{GPZ2} = 220 \text{ ps}$ (zum Vergleich: $\tau_V^{Al} = 240 \text{ ps}$, $\tau_V^{Zn} = 320 \text{ ps}$, $\tau_{GPZ1} = 155 \text{ ps}$). Der S-Parameter erhöht sich gegenüber dem Wert für die GPZ1 von $S_{GPZ1}/S_{Al} = 0,955$ auf $S_{GPZ2}/S_{Al} = 1,010$, erreicht damit nicht den Wert für Leerstellen in Al $S_V^{Al}/S_{Al} = 1,05$. Der Wert für die Annihilation an Leerstellen in Zn von $S_V^{Zn}/S_{Al} = 0,966$ wird dagegen wegen der Anwesenheit von Hg an Ort der Annihilation überschritten ($S_V^{Hg}/S_{Al} = 1,13$) (vgl. Kap. 4.2.).

Völlig inkohärente bzw. teilkohärente Ausscheidungen weisen null- und eindimensionale Kristalldefekte in der Grenzfläche zwischen Matrix und Ausscheidung auf.

Im Fall von teilkohärenten Ausscheidungen, wie sie an den d'_R -Ausscheidungen der Legierung Al-In(15) studiert wurden, wirken Anpaßversetzungen als Positronenfallen, die durch Einschieben von zusätzlichen Gitterebenen in der Ausscheidung entstehen (vgl. Kap. 4.1.4.). Die Positronen können entweder direkt in die Versetzung eingefangen werden oder sie werden zunächst in den zirkulären d'_R -Teilchen gebunden, um dann ebenfalls mit großer Wahrscheinlichkeit durch die Versetzungen eingefangen zu werden. Die LD $\tau_{d'_R} = 240 \text{ ps}$ entspricht in etwa dem Wert für Leerstellen $\tau_V^{Al} = 240 \text{ ps}$ und Versetzungen $\tau_d^{Al} = 235 \text{ ps}$. Der S-Parameter erhöht sich auf $S_{d'_R}/S_{Al} = 0,997$ und liegt damit zwischen dem Wert für Leerstellen in Zn $S_V^{Zn}/S_{Al} = 0,985$ und dem Wert für Leerstellen bzw. Versetzungen in Al $S_{V,d}^{Al}/S_{Al} = 1,05$.

Die Grenzfläche zwischen inkohärenten Ausscheidungen und der Matrix ist im Sinne einer Großwinkelkerngrenze defektreich. Es ist für die Lokalisation der Positronen in diesem Fall gleichgültig, ob das Potential der Ausscheidung selbst für ein anziehend oder abstoßend ist. Die werden in jedem Fall in den Defekten der Grenzschicht gebunden (vgl. Abb. 8). Solche Ausscheidungen wurden u.a. in Al-Si(1) studiert (vgl. Kap. 4.5.). Die LD wurde mit $\tau_{Al-Si}^{Al-Si} = 210 \text{ ps}$ ermittelt, der S-Parameter

erreicht einen Wert von $\frac{\sigma_{Al-Cr}}{\sigma_{Al}} = 1,01$.

Die angegebenen Beispiele machen deutlich, daß die Kombination von LF- und OB- bzw. WK-Messungen erforderlich ist, um Aussagen über Ort und Stärke der Positronenlokalisierung zu treffen. Die LF-Technik erlaubt dabei die Entscheidung, ob die Positronen in Defekten mit offener Volumen lokalisiert sind, während die OB-(WK)-Messungen empfindlich auf die chemische Umgebung des Annihilationsortes reagieren.

3.2. Kinetische Beschreibung des Positroneneinfanges mit Hilfe des Treppingmodells

3.2.1. Das konventionelle Treppingmodell einer Defektart

Das Treppingmodell stellt sich die Aufgabe, unter Berücksichtigung der verschiedenen, konstant angenommenen Annihilations- und Einfangraten, die Zeitabhängigkeit des Positronenzerfalls, d.h. das LF-Spektrum zu berechnen. Bei der praktischen Auswertung von LF-Messungen ermittelt man dann mit Hilfe der mehrkomponentigen Zerlegung der Spektren (vgl. Kap. 2.2.3.) diese Raten und kann damit Rückschlüsse auf die Art und die Konzentration der Positronenfallen ziehen. Mit Hilfe des Treppingmodells wird dabei angestrebt, die Kinetik des Einfangprozesses eines Positrons in eine Falle zu beschreiben. Die Tatsache der Lokalisation der Positronen wird dabei vorausgesetzt, und der Fallentyp wird durch seine spezifische Annihilationsrate λ_1 und seine Konzentration sowie sein spezifisches Einfangvermögen werden durch die Einfangrate σ_1 charakterisiert. Ein mögliches Entweichen der Positronen aus den Fallen durch thermische Anregung wird hier ausgeschlossen, da die in dieser Arbeit behandelten Fallen bei RT tief genug sind, um die Positronen bis zu ihrer Annihilation zu binden.

Die λ_1 sind definitionsgemäß die reziproken LF $\tau_1 = 1/\lambda_1$ und die σ_1 werden, wie oben erwähnt, durch die Konzentration und die Möglichkeit des Überganges des Positrons in den gebundenen Zustand bestimmt. Im Falle von Leerstellen, kleinen Leerstellengglomeraten und Versetzungen als Lokalisationszentren ist

der Einfang durch die Übergangsrate begrenzt. Die Positroneneinfangrate \mathcal{C} ergibt sich nach /47/ als Produkt aus der Volumenkonzentration der Positronenfallen N und der defektabhängigen spezifischen Einfangrate μ , die eine Materialkonstante darstellt.

$$\mathcal{C} = \mu \cdot N \quad (3.5)$$

Für Al gilt :

$$\mu_{1V}^{Al} = 2.5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \quad \text{und} \quad \mu_d^{Al} = 0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad /2/.$$

Für kleine Leerstellenagglomerate ($n \leq 10$) gilt /48/ :

$$\mu_{nV} = n \cdot \mu_{1V} \quad (3.6)$$

Für Positronenfallen mit großen geometrischen Abmessungen, wie Poren oder Ausscheidungen, ist der Positroneneinfang diffusionsbegrenzt /47/.

Die Einfangrate ergibt sich durch

$$\mathcal{C} = 4 \cdot \pi \cdot r \cdot D_+ \cdot N \quad (3.7)$$

D_+ ist die Diffusionskonstante der Positronen (bei RT in Al gilt $D_+ = 0.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ /49/), r ist der Radius, der sphärisch angeordneten Ausscheidungen und N ist ihre Volumenkonzentration, die man aus der Beziehung $N = 6/\pi \cdot d^3$ erhält (d ist der mittlere Abstand der Einfangzentren).

Abb. 7 zeigt das Schema des konventionellen Trappingsmodells für eine Defektart.

Die Positronen, die sich nach der Thermalisation zur Zeit $t=0$ alle in der Matrix befinden (n_b Anzahl der Positronen in der Matrix) können entweder mit der Annihilationsrate λ_b annihilieren oder werden mit der Einfangrate \mathcal{C}_t in den Defekt eingefangen, wo sie mit der Annihilationsrate λ_t annihilieren. Die Indizes b und t stehen für die Matrix und für die Falle (engl. bulk und trap).

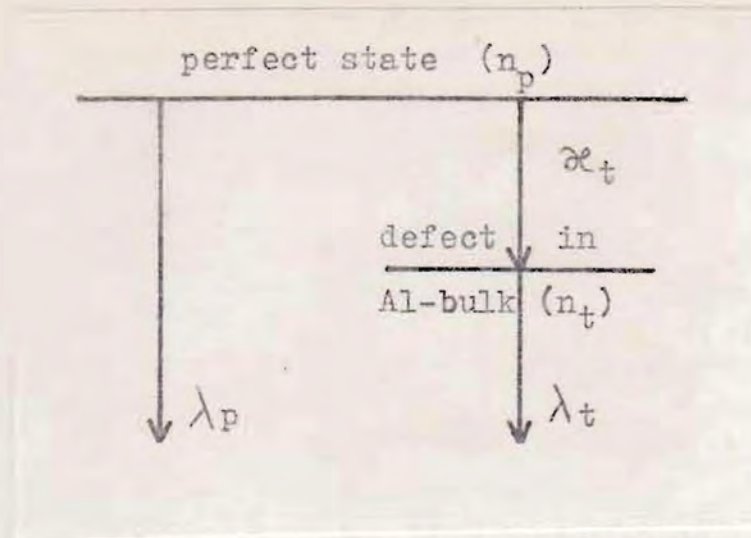


Abb. 7 Schema des konventionellen Trappingmodells für eine Defektart

Daraus resultieren die Gleichungen

$$\begin{aligned} \frac{dn_b(t)}{dt} &= -(\lambda_b + \alpha_t) \cdot n_b(t) \\ \frac{dn_t(t)}{dt} &= -\lambda_t \cdot n_t(t) + \alpha_t \cdot n_b(t) \end{aligned} \quad (3.8)$$

Löst man sie unter Beachtung der Anfangsbedingungen

$n_b(t=0) = n_0$, $n_t(t=0) = 0$, so erhält man zwei Exponentialterme mit negativen Exponenten (vgl. /17/).

Die reziproken Beträge dieser Exponenten werden als Lebensdauer des Spektrums bezeichnet:

$$\tau_1 = \frac{1}{\lambda_b + \alpha_t} \quad \tau_2 = \frac{1}{\lambda_t} \quad (3.9)$$

Die entsprechenden Vorfaktoren sind die sogenannten Intensitäten der Komponenten:

$$I_1 = 1 - I_2 \quad I_2 = \frac{\alpha_t}{\lambda_b + \alpha_t - \lambda_t} \quad (3.10)$$

Werden aus den experimentellen Spektren die Größen τ_2 und I_2 ermittelt (vgl. Kap. 2.2.3.) und ist $\tau_b = \frac{1}{\lambda_b}$ bekannt (in Al $\tau_b = 165$ ns), so kann die Wositroneneinfangrate α_t und damit die Defektkonzentration N bestimmt werden.

Der Anteil der eingefangenen Positronen η_e ergibt sich zu

$$\eta_e = \frac{\alpha_e}{\lambda_b + \alpha_e} \quad (3.11)$$

In Abb. 8 wurde er in Abhängigkeit der Einfangrate dargestellt. Den Werten der Einfangrate wurden die Einfachleerstellenkonzentration C_{1V} , die Versetzungsdichte und der mittlere Abstand zwischen Ausscheidungen mit einem Radius von 2 nm entsprechend den Gleichungen (3.5) und (3.7) zugeordnet, wobei die spezifischen Einfangraten und die Diffusionskonstante in Al zugrunde gelegt wurden.

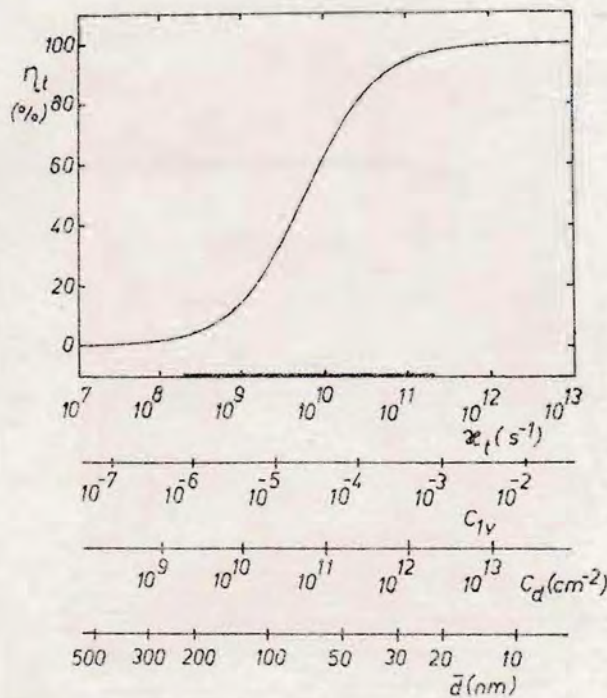


Abb. 8 Anteil der eingefangenen Positronen η_e in Abhängigkeit der Einfangrate α_e sowie der entsprechenden Einfachleerstellenkonzentration C_{1V} , der Versetzungsdichte und des entsprechenden mittleren Abstand von Ausscheidungen mit einem Radius von 2 nm.

Aus dieser Abbildung gehen die Empfindlichkeitsbereiche der Methode der Positronenannihilation hervor (stärker gezeichneter Teil der Abszisse). Für geringere Konzentration sind die Einfangraten nicht nachweisbar, bei größeren Konzentrationen sind alle Positronen lokalisiert (Sättigungseinfang), wobei der Defektyp aber nicht die Defektkonzentration ermittelbar ist.

Der S- (und H-)Parameter folgt ebenfalls einer solchen S-förmigen Kurve:

$$S = (1 - \gamma_e) \cdot S_b + \gamma_e \cdot S_d \quad (3.12)$$

Prinzipiell läßt sich also die Positroneneinfangrate λ_e auch durch WK- bzw. DB-Experimente bestimmen (nach Gl. (3.11) und (3.12)). Dies erfordert jedoch die Kenntnis der Werte des S-Parameters für die Annihilation aus perfekten Gitterbereichen S_b und des Wertes S_d für die Annihilation ausschließlich aus Defekten. Meßergebnisse aus der Literatur können nur bedingt angewendet werden, da die S-Parameter von der geometrischen Auflösung der WK-Anlage bzw. von der Energieauflösung des DB-spektrometers abhängig sind. Diese Werte müssen demnach gemessen werden, was nicht immer möglich ist.

3.3.2. Das erweiterte Trappingmodell

Das oben beschriebene Trappingmodell wurde Ende der sechziger Jahre entwickelt und später für beliebig viele Defektarten generalisiert /50/, die aber voneinander unabhängig sein müssen. Das bedeutet, daß eingefangene Positronen entweder annihilieren oder wieder in die Matrix entweichen können. Der Fall, daß die Positronen aus einer größeren, flachen Falle direkt in eine lokal begrenzte, tiefe Falle eingefangen werden können, ist nicht eingeschlossen. Diese Möglichkeit muß jedoch für Leerstellen in den GPZ der Al-Zn-Mg-Legierungen berücksichtigt werden. Ein entsprechendes Trappingmodell wurde bereits im Zusammenhang mit der Positronenlokalisierung in Versetzungen vorgeschlagen /44/, ohne daß dort die zeitabhängige Lösung der Differentialgleichung angegeben wurde.

Dieses Modell wurde in Rahmen der Arbeit unter Berücksichtigung von Defekten in der Al-Matrix, von defektfreien GPZ und von GPZ, die Leerstellen enthalten, berechnet. Aus Abb. 9 kann schematisch der Einfang und die Annihilation der Positronen abgelesen werden.

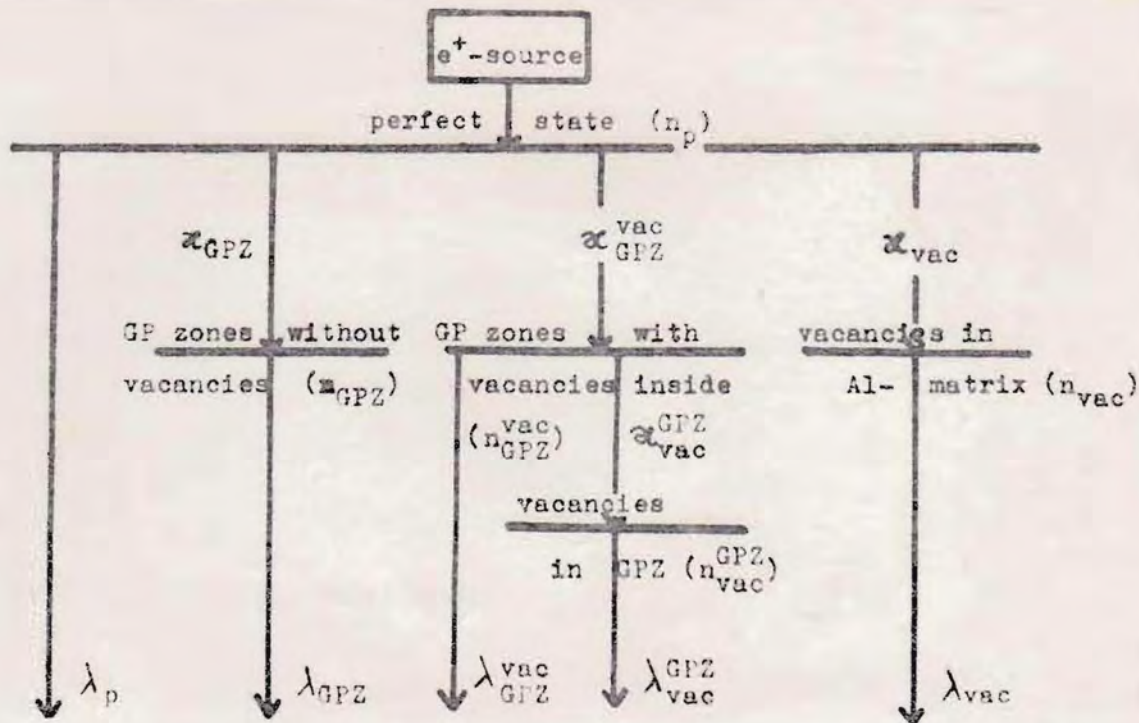


Abb. 9 Die schematische Darstellung des Positroneneinfanges und der Positronenannihilation. Die α_i sind die Positroneneinfangraten in die Defekte und die $\lambda_i = 1/\tau_i$ sind die Annihilationsraten, die nach Definition den reziproken Lebensdauern entsprechen. Die Erklärung der Indizes geht aus dem Text hervor.

Als Anfangsbedingung steht auch hier die Forderung, daß alle Positronen nach ihrer Thermalisation den Diffusionsweg im perfekten Kristallbereich beginnen ($n_b(t=0) = N_0$). Die Zahl der Positronen, die sich im perfekten Kristallbereich befinden, kann folglich nur abnehmen, was sich im negativen Vorzeichen der rechten Seite in der ersten Gleichung des sich ergebenden Differentialgleichungssystems (Gl. 3.13) wieder spiegelt.

$$\frac{dn_b}{dt} = - (\lambda_b + \alpha_{GPZ1} + \alpha_{GPZ2} + \alpha_v^b) \cdot n_b$$

$$\frac{dn_{GPZ1}}{dt} = \alpha_{GPZ1} \cdot n_b - \lambda_{GPZ1} \cdot n_{GPZ1} \quad (3.13)$$

$$\frac{dn_{GPZ2}}{dt} = \alpha_{GPZ2} \cdot n_b - (\lambda_{GPZ2} + \alpha_v^{GPZ2}) \cdot n_{GPZ2}$$

$$\frac{dn_v^{GPZ2}}{dt} = \alpha_v^{GPZ2} \cdot n_{GPZ2} - \lambda_v^{GPZ2} \cdot n_v^{GPZ2}$$

$$\frac{dn_v^b}{dt} = \alpha_v^b \cdot n_b - \lambda_v^b \cdot n_v^b$$

Die Zahl der Positronen im perfekten Bereich nimmt demnach durch Annihilation mit der Rate λ_b , durch Einfang in GPZ mit der Rate α_{GPZ1} , durch Einfang in Leerstellen enthaltende GPZ mit der Rate α_{GPZ2} und durch Einfang in Leerstellen in der Al-Matrix mit der Rate α_v^b ab. Die Zahl der Positronen in den defektfreien GPZ nimmt durch Annihilation mit der Rate λ_{GPZ1} ab und durch Einfang aus dem perfekten Zustand mit der Einfangrate α_{GPZ1} zu. Die Positronenzahl in defektfreien Volumen der Leerstellen enthaltenden GPZ nimmt durch Annihilation (λ_{GPZ2}) und Einfang in die Leerstellen (α_v^{GPZ2}) ab und durch Einfang aus der Al-Matrix (α_{GPZ2}) zu. Die Zahl der Positronen, die an Leerstellen in diesen GPZ gebunden sind, verringert sich durch Annihilation (λ_v^{GPZ2}) und erhöht sich durch den Einfang aus dem Volumen der GPZ (α_v^{GPZ2}). Für die Defekte in der Matrix, hier ein Beispiel der Leerstellen, gilt, daß die Positronenzahl durch Annihilation (λ_v^b) ab- und durch Einfang (α_v^b) zunimmt.

Es handelt sich um ein System von gekoppelten Differentialgleichungen erster Ordnung mit konstanten Koeffizienten. Die erste Gleichung läßt sich sofort lösen. Mit dieser Lösung ergeben sich dann die der zweiten, dritten und fünften Gleichung. Für die Lösung der vierten Gleichung ist zuvor die der dritten zu bestimmen. Als funktionale Abhängigkeiten von der Zeit ergeben sich für die $n_i(t)$ Exponentialfunktionen. Faßt man die Terme mit gleichen Exponenten zusammen, so erhält man eine Summe von fünf Exponentialfunktionen, deren reziproke Exponenten (Absolutbeträge) als Lebensdauern τ_i des Spektrums bezeichnet werden (vgl. Kap. 2.2.3.) und deren Intensitätsvorfaktoren (in allgemeiner vereinfacht als Intensitäten I_i

bezeichnet) in der Summe die Gesamtzahl der Positronen N ergeben, die auf Eins normiert wird:

$$\tau_1 = \frac{1}{\lambda_b + \alpha_{GPZ1} + \alpha_{GPZ2} + \alpha_v^b}$$

$$\tau_2 = \frac{1}{\lambda_{GPZ2} + \alpha_v^{GPZ2}}$$

$$\tau_3 = \frac{1}{\lambda_{GPZ1}} \quad \tau_4 = \frac{1}{\lambda_v^{GPZ2}} \quad \tau_5 = \frac{1}{\lambda_b} \quad (3.14)$$

$$I_1 = 1 - (I_2 + I_3 + I_4 + I_5)$$

$$I_2 = \frac{\alpha_{GPZ2} (\lambda_{GPZ2} - \lambda_v^{GPZ2})}{(\lambda_v^{GPZ2} - \lambda_{GPZ2} - \alpha_v^{GPZ2}) (\lambda_{GPZ2} + \alpha_v^{GPZ2} - \lambda_b - \alpha_{GPZ1} - \alpha_{GPZ2} - \alpha_v^b)}$$

$$I_3 = \frac{\alpha_{GPZ1}}{\lambda_b + \alpha_{GPZ1} + \alpha_{GPZ2} + \alpha_v^b - \lambda_{GPZ1}}$$

$$I_4 = \frac{\alpha_{GPZ2} \cdot \alpha_v^{GPZ2}}{(\lambda_v^{GPZ2} - \lambda_b - \alpha_{GPZ1} - \alpha_{GPZ2} - \alpha_v^b) (\lambda_v^{GPZ2} - \lambda_{GPZ2} - \alpha_v^{GPZ2})}$$

$$I_5 = \frac{\alpha_v^b}{\lambda_b + \alpha_{GPZ1} + \alpha_{GPZ2} + \alpha_v^b - \lambda_b}$$

Beim heutigen Stand der Meßtechnik ist es auf Grund der verhältnismäßig schlechten Zeitauflösung nur möglich, die experimentellen Spektren in zwei, maximal drei Komponenten zu zerlegen. Man muß folglich die Versuchsbedingungen so wählen, daß nicht alle beschriebenen Positronenfallen gleichzeitig mit ver-

gleichbaren Einfangraten auftreten. In diesem Fall kann man das Modell durch Nullsetzen der Einfangraten der nicht auftretenden Fallen vereinfachen und eine physikalisch relevante Interpretation der erhaltenen LD-Komponenten wird möglich. Für zwei Fälle, die später von Interesse sind, wird im folgenden eine solche Modellvereinfachung vorgenommen.

3.3.2. Die Vereinfachung des Trappingmodells auf einige praktisch interessante Sonderfälle

$$1. \alpha_{GPZ2} = \alpha_v^b = 0$$

Dieser Fall liegt vor, wenn nur Leerstellen- bzw. anpaßversetzungsfreie GPZ in der Al-Matrix als Einfangzentren wirken. Er ist identisch mit dem, für den Einfang in Kristalldefekte, wie man im Vergleich der Einfangprozesse (Abb. 9) erkennt. Die hier gegebene Interpretation gilt dementsprechend ebenso für Leerstellen, ihre Agglomerate und Versetzungen. Es sind lediglich die Indizes entsprechend auszutauschen. Es wird außerdem deutlich, daß die Verhältnisse mit denen des im Kap. 3.3.1. beschriebenen konventionellen Trappingmodells für eine Defektart übereinstimmen.

Das LD-Spektrum erhält man, indem man die oben genannten Einfangraten in die Gleichungen (3.4) der Intensitäten durch Null ersetzt: Nur noch die Intensitäten der ersten und dritten Komponente sind von Null verschieden. Dieses zweikomponentige LD-Spektrum wird durch eine konstante LD $\tau_2 = 1/\lambda_{GPZ1} = \tau_{GPZ1}$ mit der Intensität $I_2 = \alpha_{GPZ1}/(\lambda_b + \alpha_{GPZ1} - \lambda_{GPZ1})$ und einer LD $\tau_1 = 1/(\lambda_b + \alpha_{GPZ1})$ gekennzeichnet.

Mit steigendem Produkt aus GPZ-Radius und Konzentration und damit steigender Einfangrate (nach Gl. 3.7) steigt die Intensität I_2 von Null auf Eins (bzw. von Null auf einhundert Prozent) und die LD τ_1 sinkt vom Wert für perfektes Aluminium $\tau_b = 1/\lambda_b = 165$ ps asymptotisch gegen Null. Falls $\alpha_{GPZ1} \gg$

λ_b , so ist die erste Komponente zu vernachlässigen und es ergibt sich ein einkomponentiges Spektrum mit $\tau = 1/\lambda_{GPZ1}$ = τ_{GPZ1} und $I = 100$ Prozent.

$$2. \alpha_v^b = 0, \quad \alpha_v^{GPZ2} \gg \lambda_{GPZ2}, \quad \alpha_{GPZ1} + \alpha_{GPZ2} \gg \lambda_b$$

Mit diesen Bedingungen ist dann zu rechnen, wenn ein Teil der GPZ tiefere Fallen, wie bspw. Leerstellen, enthält. Beobachtet wird dies für Al-Zn-Mg-Legierungen, die an Mg-Atome gebundene Leerstellen enthalten (vgl. Kap. 3.2.). Nach kurzer Auslagerungszeit bei RT nach dem Abschrecken von Homogenisierungstemperatur sind die Überschussleerstellen in der Matrix ausgeheilt. Die Einfangrate α_{GPZ2} für die Positronen, die in Leerstellen enthaltene GPZ gebunden wurden, ist viel größer als die Annihilationsrate λ_{GPZ2} (vgl. Kap. 4.2.). Wegen der großen Volumenkonzentration der ausgeschiedenen Zonen kann auch die Annihilation aus dem perfekten Kristallbereich vernachlässigt werden. Die Positronen annihilieren entweder aus den defektfreien GPZ1 oder aus den Leerstellen, die in den GPZ2 an Mg-Atome gebunden sind. Die in Gl. 3.14 mit 1 bzw. 2 indizierten LD'n werden durch die genannten Bedingungen unmeßbar klein und tragen nicht sehr zum LD-Spektrum bei. Daraus ergibt sich ein LD-Spektrum mit zwei Konstanten LD'n $\tau_1 = \tau_{GPZ1} = 155$ ps und $\tau_2 = \tau_v^{GPZ2} = 220$ ps. Die Intensität $I_2 = \alpha_{GPZ2} / (\alpha_{GPZ1} + \alpha_{GPZ2})$ gibt dabei direkt den Anteil der in die GPZ eingefangenen Positronen an.

Zur Vereinfachung wird in folgenden die LD τ_v^{GPZ2} als τ_{GPZ2} bezeichnet.

4. Anwendung der PA zum Studium der Ausscheidungsprozesse in aushärtbaren Al-Legierungen

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen an den aushärtbaren Al-Legierungen dargestellt. Es wurde nach den untersuchten Legierungen unterteilt, wobei jedem Un-

terkapitel einige grundlegende Ergebnisse der Literatur zum allgemeinen Ausscheidungsverhalten vorangestellt wurden. Eine Einführung in die metallphysikalischen Grundlagen findet man in /1/ und /51/. In /52/ wurden sie ebenfalls ausführlich dargestellt und auf die Prozesse der Keimbildung und Ausscheidung in Al-Zn-Legierungen angewandt.

4.1. Al-Zn-Legierungen

4.1.1. Allgemeines Ausscheidungsverhalten

Die Legierungen des Systems Al-Zn gehören zu den am besten untersuchten Al-Legierungen überhaupt. Das spiegelt sich in der großen Zahl der Arbeiten und Ergebnisse wider. Abb. 10 zeigt ein vereinfachtes Phasendiagramm des Systems /53/.

Einige, durch Präzisionsgitterkonstantenmessungen gefundene zusätzliche Phasen /54/ im Bereich von 30 bis 70 At.-% Zn und von 275 °C bis etwa 430 °C wurden wegen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

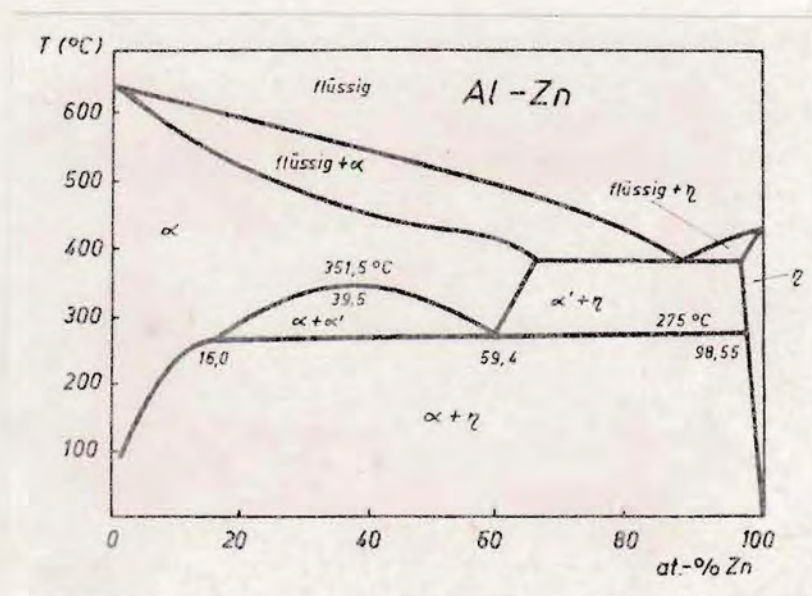


Abb. 10. Das vereinfachte Phasendiagramm des Systems Al-Zn nach /53/

Bei RT löst sich etwa 1 At.-% Zn in Al /55/. Die Zn-Diffusion ist bei dieser Temperatur im wesentlichen auf die Mitwirkung

von Leerstellen angewiesen. Die Mischungslücke reicht über den gesamten Konzentrationsbereich bis fast zum reinen Zn, in dem bei RT Al fast unlöslich ist. Schreckt man eine Al-Zn-Legierung mit einem Zn-Gehalt von 3 bis 15 At.-% aus dem Homogenitätsgebiet in die Mischungslücke $\delta + \eta$ ab, so bilden sich nicht sofort die Gleichgewichtsausscheidungen, die aus fast reinem Zn in hexagonalen Gitter bestehen und auch oft mit β bezeichnet werden und eine hohe Grenzflächenenergie aufweisen. Vielmehr existieren verschiedene metastabile Zwischenzustände. Direkt nach dem Abschrecken zu RT bilden sich die sphärischen zinkreichen GPZ (≈ 70 At.-% Zn) im kfz-Gitter des Al, wobei sich die Gitterkonstante in die GPZ um ein bis zwei Prozent gegenüber dem Matrixwert verkleinert /56/.

Die Bildung der GPZ geht schnell vor sich und verlangsamt sich wenige Minuten nach dem Abschrecken erheblich, wenn die Oberflächleerstellen abgebaut worden sind. Der Radius der GPZ hat die Größenordnung von 1 bis 3 nm und die mittleren Abstände liegen im Bereich von 8 bis 20 nm /7/.

Bei höheren Temperaturen und zunehmender Zn-Beweglichkeit wachsen die GPZ weiter. Überschreitet der Radius den Wert von 2 nm, so werden die GPZ ellipsoidel, wobei sie bevorzugt in den (111)-Ebenen weiterwachsen. Sie sind noch vollkohärent zur Matrix. Das Abweichen vom kfz-Gitter infolge der Kontraktion in einer /111/-Richtung äußert sich in der rhomboedrischen Verzerrung des Gitters innerhalb der Zonen.

Bei einem mit Hilfe der RKWS-Technik bestimmten GUINIER-Radius von 8 nm wird die Gitter-Verzerrung so groß, daß das Kohärenzspannungsfeld mit Hilfe von Anpaßversetzungen unter Einbau einer zusätzlichen Gitterebene in die GPZ vermindert wird. Dieser Übergang der ellipsoidalen GPZ zur teilkohärenten δ'_R -Phase ist mit einer Zunahme des Wachstumscoeffizienten der GPZ verbunden und ist bereits durch verschiedene Methoden untersucht worden (vgl. Kap. 4.1.4.). Diese Teilchen kristallisieren ebenfalls im kfz-Al-Gitter mit einem Zn-Gehalt, der dem der GPZ vergleichbar ist.

Die letzte Zwischenphase auf dem Weg zu den hexagonalen Zn-Gleichgewichtsausscheidungen stellt die δ'_m -Phase dar, die eben-

falls etwa 70 At.-% enthält. Auch diese Partikel kristallisieren in kfz-Gitter, sind jedoch völlig inkohärent zur sie umgebenden Matrix. Die Gitterkonstante dieser Teilchen beträgt $a = 0,397 \text{ nm}$, die der Al-Matrix $a = 0,404 \text{ nm}$.

Das letzte Entzweichungsstadium ist die hexagonale η -Phase, die fast vollständig aus reinem Zn besteht. Die Gitterparameter sind bei RT $a = 0,2555 \text{ nm}$ und $c = 0,4547 \text{ nm}$. Die volle Ausscheidungssequenz vom übersättigten Mischkristall über die GPZ, die d'_R - und d'_B -Teilchen zu den Zn-Ausscheidungen der η -Phase wird nur unter bestimmten Konzentrations- und Temperaturbedingungen durchlaufen. So gehen in Al-Zn(15) bei Temperaturen 65°C die ellipsoidalen GPZ direkt in die η -Teilchen über. Bei Temperaturen zwischen 90°C und 161°C ist die zusätzliche Bildung der d'_R -Teilchen beobachtet worden, und für Temperaturen zwischen 185°C und 255°C wird die vollständige Ausscheidungsfolge durchlaufen.

Obersichtliche Literaturzusammenstellungen zur Ausscheidungsverhalten der Al-Zn-Legierungen findet man in /57/, /58/ sowie in /52/, wo die oben dargestellten Ergebnisse entnommen wurden, sofern dies nicht anderweitig kenntlich gemacht wurde.

4.1.2. Der Zustand nach Abschrecken und Alterung

Schreckt man eine Al-Zn-Legierung aus dem Gebiet der d_B -Phase in die Mischungslücke zu RT ab, so erhält man über einen weiten Konzentrationsbereich nach kurzer RT-Auflagerung die sphärischen GPZ. Für eine Homogenisierungstemperatur von 450°C wurde für die Legierung Al-Zn(3) ein GUINIER-Radius $r_G = 1 \text{ nm}$ und ein mittlerer Abstand der GPZ von $d = 10 \text{ nm}$, für Al-Zn(15) ein Radius von $r_G = 1,8 \text{ nm}$ mit $d = 8,3 \text{ nm}$ gemessen. Wie schon erwähnt, sind solche zirkulären GPZ in der Lage, Positronen, die auf ihrem Diffusionsweg in solche Zonen eindringen, auf ihr Inneres zu lokalisieren. Nach Gl. (3.7) ergibt sich für die genannten Beispiele der Anteil der eingefangenen Positronen zu $\eta = 99,4 \%$ für Al-Zn(3) und $\eta = 99,8 \%$ für Al-Zn(15). Dies entspricht nahezu dem vollständigen Einfang aller Positronen in die GPZ, wie es auch im Experiment beobachtet wird.

Ein solcher Einfang wurde schon 1970 von Mitarbeitern unseres Bereiches auf Grund von Experimenten vermutet /3/. Die Experimente wurden später in unserem Wissenschaftsbereich weitergeführt, wobei der gesättigte Positroneneinfang durch kombinierte LC- und Impulsdichtemessungen zweifelsfrei nachgewiesen wurde (/7/ bis /10/). In der jüngeren Vergangenheit wurde auch von anderen Autoren die PA zum Studium der GPZ in Al-Zn-Legierungen benutzt. So wurde die Bildung und Auflösung von GPZ nach dem Abschrecken zu tiefen Temperaturen für eine Al-Zn(3)-Legierung mit Hilfe der EB untersucht /59/. Sehr ausführlich wurde auch die Kinetik der GPZ-Bildung und Auflösung in einer Al-Zn-Legierung mit 8,5 Gewichtsprozent Zink studiert /60/, wobei ebenfalls die EB-Messtechnik zum Einsatz kam.

Abb. 10b zeigt die Winkelkorrelationskurven für gut getempertes und langsam abgekühltes Al und Zn sowie für Al-Zn(6), das von 450 °C in Wasser von RT abgeschreckt und einen Tag bei RT ausgelagert wurde. Die Winkelauflösung der WK-Anlage betrug 1 Grad. Die Kurven wurden auf gleiche Gesamtfläche normiert.

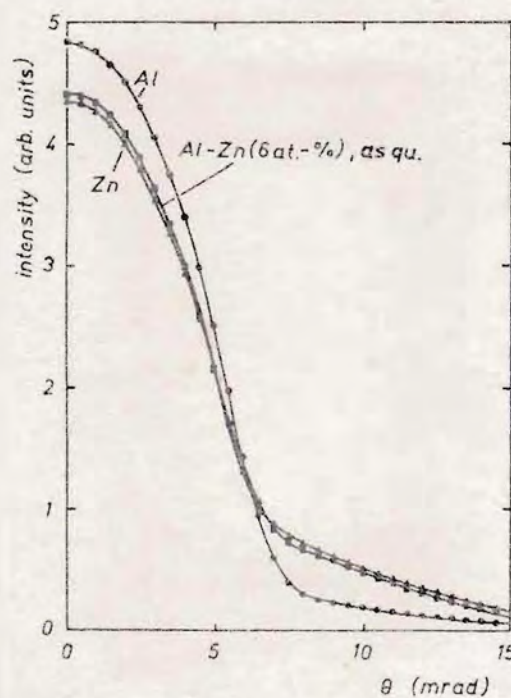


Abb. 10b Die auf gleiche Gesamtfläche normierten Winkelkorrelationskurven für gut getempertes Al und Zn sowie für Al-Zn(6), das von 450 °C in Wasser bei RT abgeschreckt wurde und bei RT für einen Tag ausgelagert wurde

Die überraschende Ähnlichkeit der Kurven von Zn und Al-Zn(6) wird verständlich, wenn man den Einfang der Positronen in die GPZ voraussetzt. Sie annihilieren dann nicht aus der übersättigten, etwa 6 At.-% Zn enthaltenden Al-Matrix, sondern aus den Innern der GPZ, die 70 At.-% Zn enthalten.

Stellt man sich die Legierung aus atomaren Zn- und Al-Zellen zusammengesetzt vor, die im Vergleich zu den reinen Metallen unverändert sind, so ergibt sich der in Kap. 2.2.1. definierte S-Parameter für die vollständige Annihilation aller Positronen aus den GPZ als gewichtete Überlagerung der S-Parameter der Metalle:

$$S_{GPZ} = (1 - C_{Zn}) \cdot S_{Al} + C_{Zn} \cdot S_{Zn} \quad (4.1)$$

Daraus ergibt sich die Zn-Konzentration C_{Zn} der GPZ als relative S-Parameteränderung der S-Parameter von Al und den GPZ, bezogen auf die Änderung der Parameter von Al und Zn:

$$C_{Zn} = \frac{S_{Al} - S_{GPZ}}{S_{Al} - S_{Zn}} \quad (4.2)$$

Eingesetzt werden die auf S_{Al} normierten S-Parameter. Mit den Werten $S_{Al}/S_{Al} = 1$, $S_{GPZ}/S_{Al} = 0.911 \pm 0.002$, $S_{Zn}/S_{Al} = 0.890 \pm 0.002$ erhält man eine Zn-Konzentration von $C_{Zn} \approx 82$ At.-%. Unberücksichtigt bleiben dabei Änderungen der Zn- bzw. Al-Zellen in der Legierung im Vergleich zu den reinen Metallen (Ladungsübergang) und der Effekt der bevorzugten Annihilation der Positronen an Zn-Plätzen, die sogenannte Legierungseffinität. Führt man eine Korrektur aus, die diese Affinität berücksichtigt (nach /7/), so erhält man einen Zn-Gehalt von (70 ± 4) At.-%, der gut mit den in der Literatur angegebenen Werten übereinstimmt. Der Einfluß des Ladungsüberganges ist daher als gering anzusehen.

Die starke Verringerung des S-Parameters läßt sich nur in der angegebenen Weise interpretieren. Anders, in der Literatur beobachtete Änderungen beim Auftreten von Kristalldefekten

mit offenes Volumen (Leerstellen, Leerstellenagglomerate, Versetzungen) führten stets zur Vergrößerung des S-Parameters. Ursache dafür ist der steigende Anteil der Valenzelektronen an den annihilierenden Elektronen, die wegen der kleinen Impulse vor allem bei kleinen Winkeln zur Koinzidenzrate beitragen. So wurden von uns bei 5 Grad Winkelauflösung S-Parameterwerte normiert auf den Wert von Al von $S_v/S_{Al} = 1,05 \pm 0,005$ für die Annihilation aus Versetzungen in der Al-Matrix beobachtet. Für Leerstellenagglomerate als Positronenfälle erhöht sich dieser Wert weiter.

Für die Annihilation aus den GPZ wurde ein LD von $\tau_{GPZ} = 155$ ps bestimmt. Dieser Wert liegt zwischen den Werten für Zn ($\tau_{Zn} = 152$ ps) und Al ($\tau_{Al} = 165$ ps). Damit ist der Einfang durch Kristalldefekte (Leerstellen, Versetzungen) ausgeschlossen, denn in diesem Fall würde eine LD-Komponente mit $\tau_v = 240$ ps auftreten, wie das in anderen Experimenten auch beobachtet wurde (vgl. Kap. 4.1.4. und 4.2.2.).

4.1.3. Ermittlung der Auflösungstemperatur der GUINIER-PRESTON-Zonen

Die Auflösung der GPZ wurde von einer ganzen Reihe von Autoren mit verschiedenen Methoden untersucht, wobei sehr unterschiedliche Ergebnisse angegeben wurden, die in /63/, /52/ und /57/ referiert wurden. Ursache dafür waren neben der unterschiedlichen Empfindlichkeit der verwendeten Methoden, Fehlinterpretationen sowie Unstimmigkeiten in der Definition der Auflösungstemperatur der GPZ. Das führte dazu, daß bspw. die metastabile Linie der GPZ-Auflösung in /64/ sogar oberhalb der stabilen Phasengrenzlinie der inkohärenten η -Zinkausscheidungen angegeben wurde.

Zum Studium der GPZ-Auflösung mit Hilfe der PA wurde eine Reihe von Al-Zn-Legierungen mit einem Zn-Gehalt von 3 bis 24 At.-% ausgewählt. Die Peakhöhen der WK wurden dabei in Abhängigkeit vom Zn-Gehalt der Legierung, der Auslagerungszeit bei RT nach dem Abschrecken in Wasser (zwei Auslagerungszeiten: 2 h und 720 h) und von der isochronen Aufheizrate gemessen, Abb. 11

zeigt Ergebnisse für die Legierung Al-Zn(3) mit drei verschiedenen Aufheizraten.

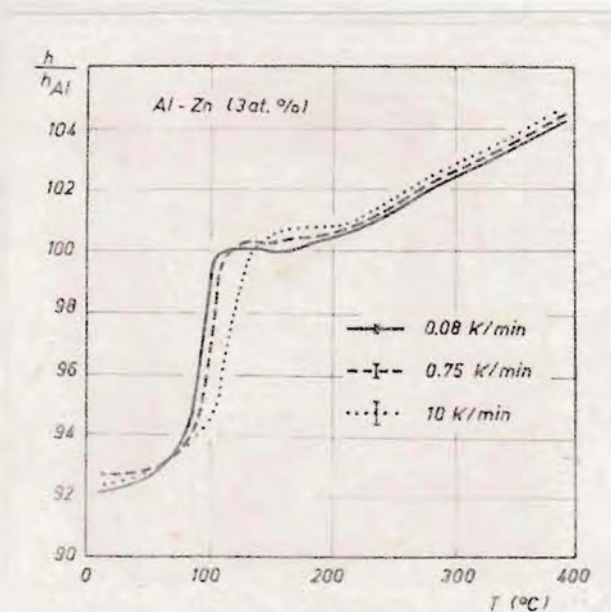


Abb. 11 Die Auflösung der GPZ in einer Al-Zn(3)-Legierung in Abhängigkeit von der Aufheizrate beim isochronen Aufheizen. Dargestellt ist die Peakhöhe normiert auf den Wert von Al bei RT (entspricht 100).

Vor dem Beginn der isochronen Aufheizung wurde bei RT die Winkelkorrelationskurve gemessen, um die normierte Peakhöhe zu gewinnen. Dadurch waren die absoluten Peakhöhenwerte für unterschiedliche Kurven zu Beginn der Aufheizkurve aufeinander normierbar. Diese normierten Peakhöhen betragen (multipliziert mit 100) für $h_{Al}/h_{Al} = 100$, $h_{GPZ}/h_{Al} = 92,0$ und $h_{Zn}/h_{Al} = 90,5$. Auch der h -Parameter der WK-Kurve reflektiert damit den Einfang der Positronen in die GPZ.

Beim Aufheizen erhöht sich die Peakhöhe bei etwa 100°C auf den Wert für die Annihilation aus der Matrix ($h/h_{Al} = 100$). Die GPZ lösen sich auf. Diese Interpretation konnte mit Hilfe parallel durchgeführter RKWS-Untersuchungen gestützt werden /55/. Auch hier lösen sich die GPZ oberhalb 90°C schnell auf, wobei das Ende dieses Prozesses bei einer Aufheizrate von 2 K/min bei etwa 120°C erreicht ist. Dies ordnet sich gut in

die Reihe der Endtemperaturen des Anstieges der Peakhöhenkurven ein (vgl. Abb. 11). Die Endtemperaturen wurden als Schnittpunkt der Verlängerungen der linearen Abschnitte der Kurve während und nach der Auflösung der Zonen ermittelt. Die Verschiebung dieser Temperatur zu höheren Werten mit steigender Aufheizrate ist sicher auf die Tatsache zurückzuführen, daß die Beweglichkeit der Zn-Atome bei Abwesenheit von Oberflächenerstellen bei 100 °C noch sehr begrenzt ist, was auch durch die Ergebnisse in /66/ (Abb. 8 und Abb. 9) belegt wird. Es wird deutlich, daß die Aufheizrate einen entscheidenden Einfluß auf die Auflösungstemperatur ausübt, der sich insbesondere bei solchen Methoden stark auswirkt, bei denen in der Regel hohe Aufheizraten verwendet werden (z.B. Differentialkalorimetrie). Dieser Einfluß der Aufheizrate wird mit steigendem Zn-Gehalt und damit steigender Auflösungstemperatur der GPZ geringer, da die Zn-Beweglichkeit auf Grund der Zunahme der kinetischen Energie der Zn-Atome und auf Grund der zunehmenden Zahl der thermisch angeregten Leerstellen zunimmt. So ist für Al-Zn(10) kein Unterschied zwischen den Kurven mit 0,08 K/min und 10 K/min mehr festzustellen. Die Auflösungstemperatur der GPZ wurde auf diese Weise für die Legierungen Al-Zn (3, 4,5, 6 und 10) bestimmt (Tab. 2).

Tab. 2 Ende des Anstieges der Peakhöhenkurven während der GPZ-Auflösung in °C in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung und der Auslagerungszeit bei 35 °C (zwischen Abschrecken und Beginn der Aufheizung). Die Aufheizrate betrug 0,75 K/min, der Fehler beträgt für alle Werte ± 3 °C.

Vorauslagerungszeit bei 35 °C	Zn-Legierungsgehalt in At.-%			
	3	4,5	6	10
2 h	112	121	129	187
720 h	121	130	143	215

Dabei wurden zwei unterschiedliche Auslagerungszeiten bei 35 °C zwischen dem Abschrecken und dem Beginn der Messung angewendet. Es wird deutlich, daß die GPZ-Auflösung von dieser Auslagerungszeit abhängig ist. Je länger die Proben bei 35 °C

altern, um so höher wird die Auflösungstemperatur. Ursache dafür ist die Tatsache, daß die GPZ trotz geringer Zn-Diffusionsfähigkeit in diesem Temperaturbereich weiter wachsen. So entwickelten sich bspw. die GPZ in einer Al-Zn(7)-Legierung bei 50 °C innerhalb eines Monats von einem GUINIER-Radius von 0,8 nm bis zu einer Größe von 1,2 nm /67/. Der kritische Radius der GPZ-Auflösung wird für GPZ mit größerem Startradius während der Aufheizung bei höheren Temperaturen erreicht, was zur beobachteten Verschiebung der Auflösungstemperatur führt.

Die isochronen Aufheizkurven der Legierungen Al-Zn(14, 18, 21,5 und 24) zeigen deutliche Unterschiede zu den oben diskutierten Kurven für Al-Zn(3 - 10). Abb. 12 zeigt die Kurven, die zur besseren Übersichtlichkeit um jeweils 3 % nach oben verschoben wurden. Die Aufheizrate betrug 0,75 K/min.

Zunächst fällt auf, daß die Kurven mit einer Vorauslagerung von 2 h bei höheren Temperaturen ansteigen, als die Kurven für eine Alterungszeit von einem Gehalt von $C_{Zn} \leq 10$ At.-% ist ebenfalls, daß sich die Auflösungstemperatur mit steigendem Zn-Gehalt scheinbar zu tieferen Werten verschiebt. Außerdem stellt man für Al-Zn(21,5) gerade die entgegengesetzte Abhängigkeit von der Aufheizrate fest, wie sie für Al-Zn(3) beobachtet wurde: Beim Aufheizen mit einer Rate von 0,08 K/min steigt die Kurve deutlich eher an, als das für 10 K/min der Fall ist (nicht im Bild dargestellt).

Der Anstieg der Kurve reflektiert hier offenbar nicht mehr die GPZ-Auflösung, sondern wird durch einen anderen Prozeß bestimmt. Diese genannten Besonderheiten lassen sich nur dann übereinstimmend interpretieren, wenn man den Positroneneinfang durch in die Grenzfläche zwischen Matrix und Ausscheidung eingebaute Anpaßversetzungen voraussetzt. Sie erweisen sich damit als Positronenfallen des teil- bzw. inkohärenten Typ's der Klassifikation entsprechend Kap. 3.2., Abb. 6 und erhöhen die Peakhöhen der WK-Kurve deutlich. Sie steigt deshalb bei langer Vorauslagerung, höherem Legierungsgehalt an Zn sowie geringerer Aufheizrate früher an, da in diesen Fällen der kritische Radius für den

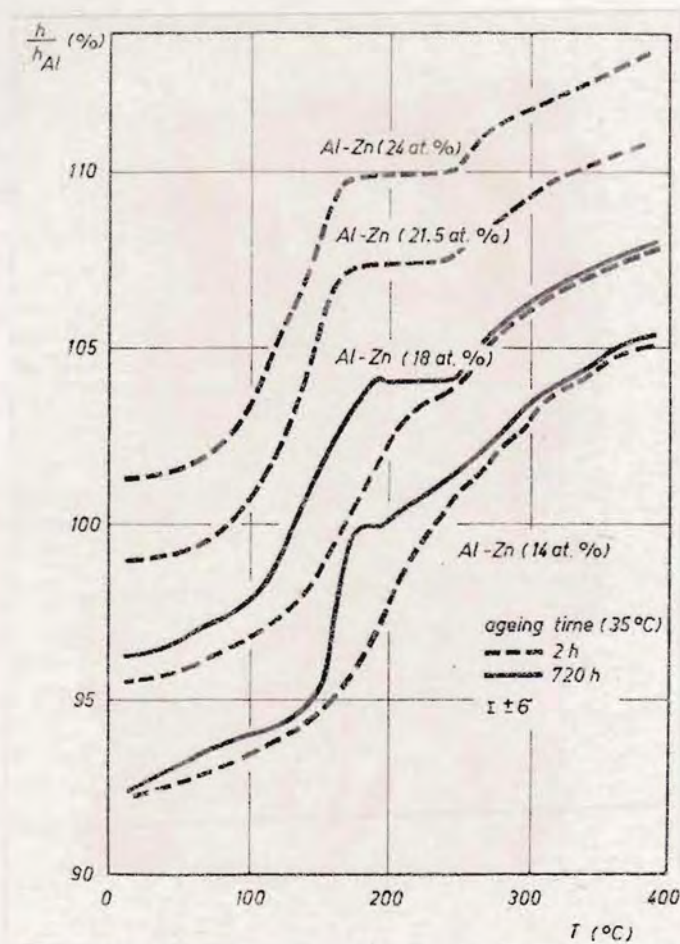


Abb. 12 Die isochronen Aufheizexperimente für die Legierungen Al-Zn(14, 18, 21,5 und 24) für die Alterungszeiten 2 h und 720 h bei 35 °C. Die Kurven wurden zur besseren Übersichtlichkeit jeweils um 3 % nach oben verschoben.

Obergang zu teilkohärenten λ_R^I -Teilchen durch Einbau der Anpaßverestzungen bei niedrigeren Temperaturen erreicht ist. Verantwortlich dafür ist wiederum die Tatsache, daß bei größeren Stertradien, höherem Zn-Legierungsgehalt sowie bei sehr langsamer Aufheizung die Zonen schmaller wachsen. In der Literatur wird für den kritischen Wert des GUINIER-Radius B_{nc} angegeben, wobei diese Größe nicht von Zn-Gehalt der Legierung abhängen soll /68/.

Die PA erweist sich damit als Methode, den Obergang von vollkohärenten und defektfreien GPZ zu teilkohärenten Ausschei-

dungen zu studieren. Für das Auftreten von Defekten mit offenen Volumen als Positronenlokalisationszentren ist jedoch die Positronenlebensdauermeßtechnik und die Zerlegung deren Spektren in zwei Komponenten aussagefähiger als die Linienformparameter der WK- bzw. γ -Spektroskopie allein. Die Kombination beider Techniken liefert insbesondere bei der Untersuchung von Defekten und Ausscheidungen in Legierungen stets einen Informationsgewinn, da die LD-Meßtechnik sehr empfindlich auf das Auftreten von Kristalldefekten reagiert und die Impulstechniken Aussagen über die chemische Umgebung des Annihilationsortes erlauben. Aus diesem Grund wurde ein Experiment durchgeführt, daß die Kombination beider Methoden einschloß, wobei durch den Einsatz von Mikrohärtemessungen und der RKVS-Meßtechnik zusätzliche Aussagen über das Wachstum der Ausscheidungen sowie den Einfluß auf die Werkstoffeigenschaft Härte gewonnen wurden.

4.1.4. Studium des Überganges von den GUINIER-PRESTO: Zonen zu teilkohärenten d'_R -Teilchen

Für das oben beschriebene Experiment wurde eine Al-Zn(15)-Legierung ausgewählt, die nach Homogenisierung bei 450 °C zu RT abgeschreckt wurde. Anschließend wurden die Proben, die für alle Experimente von derselben Probencharge stammen, bei 100 °C für die auf der Abszisse aufgetragene Zeit ausgelagert und anschließend bei RT untersucht. Die Temperatur von 100 °C wurde deshalb ausgewählt, weil hier die Ausscheidungsfolge: sphärische GPZ \rightarrow ellipsoide GPZ \rightarrow teilkohärente d'_R -Teilchen \rightarrow η -Gleichgewichtsausscheidungen beobachtet wurde (/69/ bis /73/, siehe auch /52/).

Nach dem Abschrecken zu RT wurden sphärische, kohärente GPZ mit einem GUINIER-Radius von 1,8 nm und einem mittleren Abstand von 8 nm beobachtet.

Der Positroneneinfang in die GPZ ist vollständig, der Anteil der eingefangenen Positronen beträgt nach Gl. 3.7 $\eta = 99,8\%$. Im Experiment werden die Sättigungsparameter $S_{GPZ}/S_{Al} = 0,911$ für den Linienformparameter der Dopplerspektren und die LD $\tau_{GPZ} = 155$ ps ermittelt. Beim Auslagern zeigen sich bei etwa 10^3 s Abweichungen von der GUINIER-Gerade der KWS-Spektren, die als Auftreten eines zweiten Radius interpretiert werden können. Die GPZ werden ellipsoidal. Dies ist mit einem leichten Härteabfall verbunden, der auch schon in der Literatur beobachtet wurde /69/, da dieser Prozess mit einem Abbau des Kohärenzspannungsfeldes verbunden ist. Mit dem weiteren Wachstum der Zonen, die inner noch vollkohärent und defektfrei sind, wächst die Härte wieder an.

Die Positronenparameter steigen bis zu einer Auslagerungszeit von etwa 10^4 s schwach und kontinuierlich an. Die Änderung der Form zu ellipsoidalen Teilchen wird nicht reflektiert. Der schwache Anstieg kann auf die Verringerung des Zn-Gehaltes in den GPZ zurückgeführt werden. Bei RT beträgt er (70 ± 2) At.-% und bei 165 °C wurde er zu (89 ± 4) At.-% bestimmt /74/. Man kann daher etwa 65 At.-% erwarten, was zu einer Erhöhung des S-Parameters um 0,005 führen sollte.

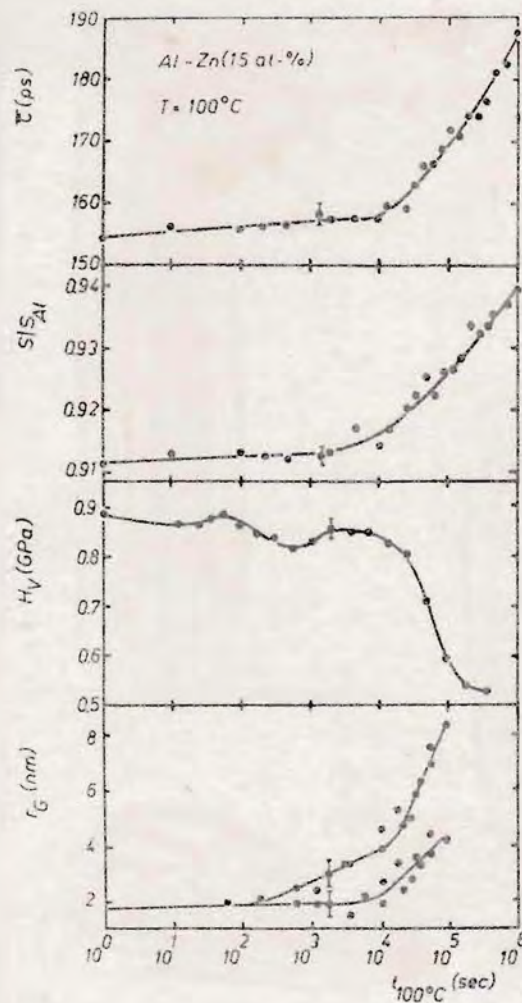


Abb. 13 Der S-Parameter der DB-Meßtechnik, die mittlere Positronenlebensdauer $\bar{\tau}$, die VICKERS-Mikrohärte H_V sowie die GUINIER-Radien der RIKWS-Meßtechnik für die isotherme Auslagerung einer Al-Zn(15)-Legierung bei 100 °C nach dem Abschrecken von 450 °C zu RT.

Nach einer Auslagerung von etwa 10^4 s erhöhen sich die Wachstumskoeffizienten der Ausscheidung. Dies wird von einem starken Abfall der Mikrohärte begleitet, für den in der Literatur als Ursache die starke Verringerung der Kohärenzspannungsfelder durch den Einbau von Anpaßveretzungen in die Grenzfläche zwischen Matrix und Ausscheidung vermutet wurde [75/].

Dabei wird in die GPZ eine zusätzliche Gitterebene eingebaut, die von einer Anpaßveretzung umgeben ist.

Eine einfache Abschätzung der zu erwartenden Positroneneinfangrate und der daraus resultierenden Zahl der eingefangenen Positronen ergibt folgendes Bild: Bei einer Auslagerungszeit von $2 \cdot 10^4$ s wurden Teilchen mit einer großen Halbachse von 5 nm und einer kleinen von 3 nm beobachtet. Die Versetzungsdichte einer um die Äquator Ebene angeordneten Versetzung ergibt dann eine Linienlänge von 10^{13} cm/cm³, bezogen auf das Volumen der Ausscheidung, in dem das Positron sich zunächst frei bewegen wird. Nach Gl. 3.5 ergibt sich dann die Positroneneinfangrate für den Einfang in die Anpaßversetzung zu $\kappa = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ($\mu = 0.1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ nach /2/) und der Anteil der eingefangenen Positronen $\eta = 99.4 \%$ (nach Gl. 3.7, $\lambda_b = 1/\tau_{\text{GPZ}} = 6.45 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$). Es wird deutlich, daß schon die erste auftretende Anpaßversetzung alle Positronen einfangen wird und daß sich die zu messenden Parameter charakteristisch ändern werden.

Die gemessenen S-Parameter bzw. LD-Werte bestätigen dies. Gleichzeitig mit dem starken Abfall der Mikrohärtigkeit, der den Abbau der Kohärenzspannungsfelder um die GPZ widerspiegelt, steigen diese Annihilationsparameter an, wie es für das Auftreten von Defekten mit offenem Volumen typisch ist. Kann man die isoliert betrachteten DB-Ergebnisse auch durch zunehmende Vergrößerung und geringer werdende Einfangrate in die defektfreien GPZ (fehl-)interpretieren, so lassen sich die kombinierten Ergebnisse der LD und DB nicht anders befriedigend erklären, als daß der Einfang der Positronen in Defekte mit offenem Volumen in der Grenzfläche zwischen Matrix und Ausscheidung vorausgesetzt wird. Dafür kommen nur die Anpaßversetzungen in Frage.

Diese Interpretation wird durch die Ergebnisse der Zweikomponentenzerlegung beweiskräftig gestützt (Abb. 14).

Diese Zerlegung war für die Spektren mit Auslagerungszeiten von mehr als 10^4 s möglich. Vorher ergaben sich einkomponentige Spektren mit der in Abb. 13 angegebenen LD. Bei der Zerlegung wurden 2 konstante LD erhalten: $\tau_2 = 240$ ps entspricht dem Wert für Leerstellen oder Versetzungen in reinem Al und $\tau_1 = 155$ ps entspricht der Annihilation aus den de-

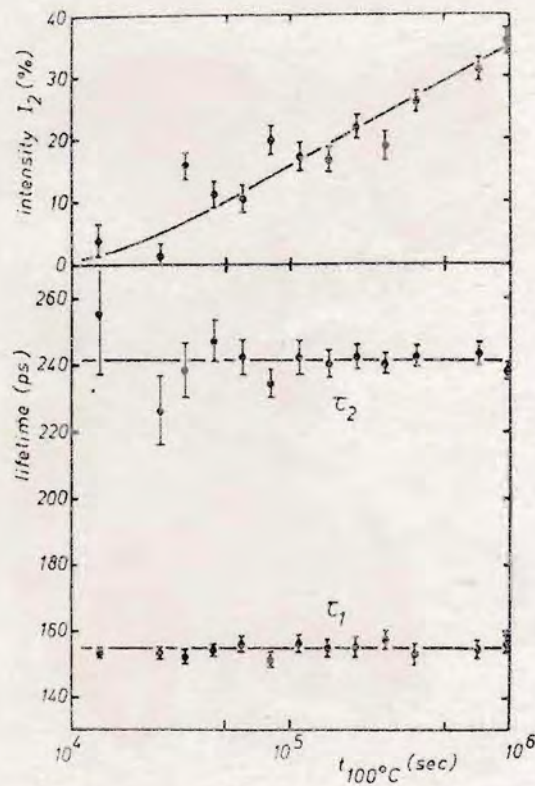


Abb. 14 Die Lebensdauer τ_1 , τ_2 und die Intensität I_2 als Ergebnis der Zweikomponentenzerlegung für die LD-Spektren der isothermen Auslagerung bei 100°C für Al-Zn(15).

fektfreien GPZ. Diese Bedingungen lassen auf die Gültigkeit der Voraussetzung der Trappingmodellvereinfachung entsprechend dem 2. Abschnitt von Kap. 3.3.2. schließen. Als Einfangzentren existieren zwei Sorten von Ausscheidungen, die defektfreien GPZ und die von Anpaßversetzungen umgebenen d_R^1 -Teilchen. Die Bedingung, daß von den Ausscheidungen entfernte Kristalldefekte in der Matrix ausgeheilt sein sollen, ist sicher erfüllt. Die Einfangrate in die Defekte der d_R^1 -Teilchen ist mit etwa 10^{12} s^{-1} viel größer, als die Annihilationsrate von $6.4 \cdot 10^9$, wie oben gezeigt werden konnte.

Die dritte Bedingung lautet, die Summe der Einfangraten beider Ausscheidungstypen solle viel größer als $\lambda_D = 1/\tau_D = 6.06 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ sein. Für 10^5 s wurden Teilchen mit einem mittleren Radius von 6 nm und einem mittleren Abstand von etwa

27 na beobachtet. Das ergibt nach Gl. 3.7 eine Einfangrate von $3 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$, womit alle Voraussetzungen als erfüllt angesehen werden dürfen.

In diesem Fall sollte sich ein zweikomponentiges LD-Spektrum ergeben, dessen LD'n konstant sind. Die kleinere LD ist dann die charakteristische LD für die Annihilation aus den defektfreien GPZ $\tau_{\text{GPZ}} = 155 \text{ ps}$, die größere LD ist die für die Annihilation aus den Anpaßversetzungen der d'_R -Teilchen $\tau_{d'_R} = 240 \text{ ps}$. Dies stimmt mit den Ergebnissen gut überein. Die Intensität I_2 gibt dann den Anteil der Positronen an, der aus der Grenzfläche der d'_R -Teilchen annihiliert. Ist dieser Anteil bekannt, so kann nach Gl. 3.12 der charakteristische S-Parameter für den Sättigungseinfang durch diese Defektart angegeben werden: $S_{d'_R}/S_{\text{Al}} = 0.977 \pm 0.005$. Dieser Wert liegt wie erwartet zwischen dem für Leerstellen oder Versetzungen in Zn $S_{v,d}^{\text{Zn}}/S_{\text{Al}} = 0.956$ und dem für Leerstellen oder Versetzungen in Al $S_{v,d}^{\text{Al}}/S_{\text{Al}} = 1.05$.

4.1.5. Ermittlung der metastabilen Phasengrenzlinie der kohärenten Entmischung

Kühlt man eine Al-Zn(10)-Legierung aus dem Homogenitätsgebiet zu tieferen Temperaturen ab, so wird bei 240°C die stabile Phasengrenzlinie überschritten. Auch bei langsamer Abkühlung setzt die Ausscheidung nur an Orten mit vermindelter Keimbildungsenergie ein, wie bspw. an Korngrenzen. Es wird kein wesentlicher Anteil des Zinks ausgeschieden. Erst bei 165°C kommt es infolge zunehmender Matrixübersättigung zur sogenannten "schnellen kohärenten Entmischung", die bereits von verschiedenen Autoren untersucht wurde (siehe z.B. /76/ und /77/). Es entstehen in großer Dichte kohärente, zinkreiche Ausscheidungen. Dieser Prozeß wurde für Al-Zn(10, 12, 13, 14 und 15)-Legierungen mit Hilfe der PA und der RKVS-Technik studiert. Abb. 15 zeigt die Ergebnisse von Winkelkorrelationsmessungen bei der auf der Abzisse angegebenen Temperatur für Al, Zn und Al-Zn(10).

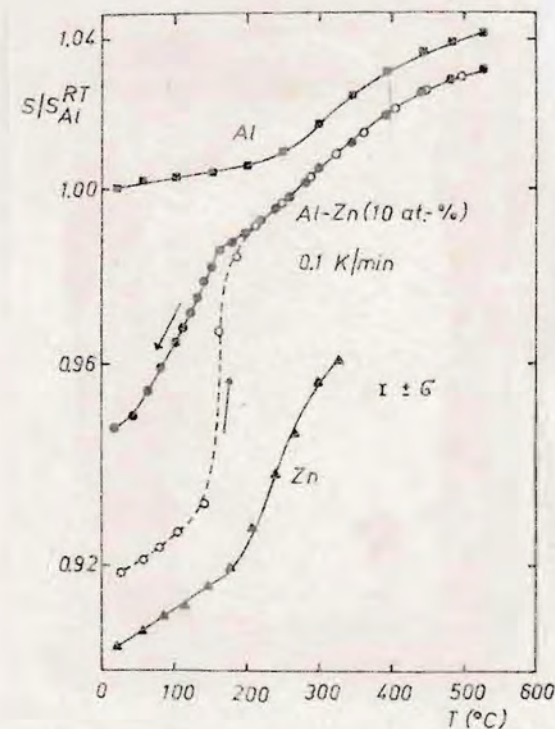
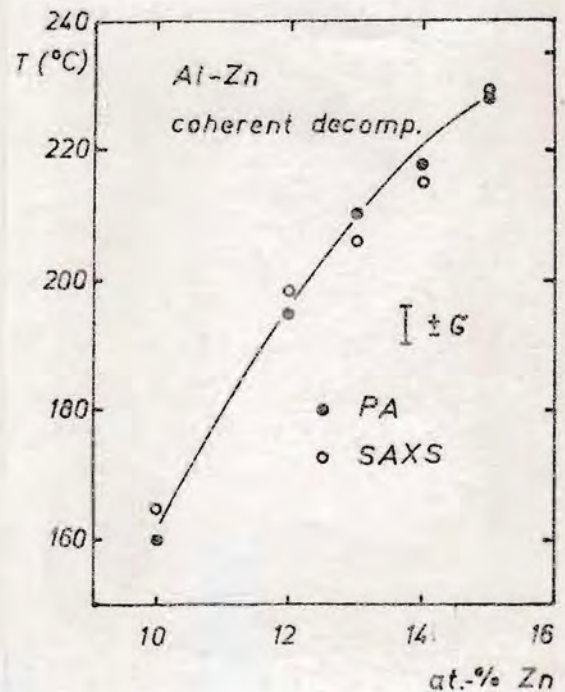
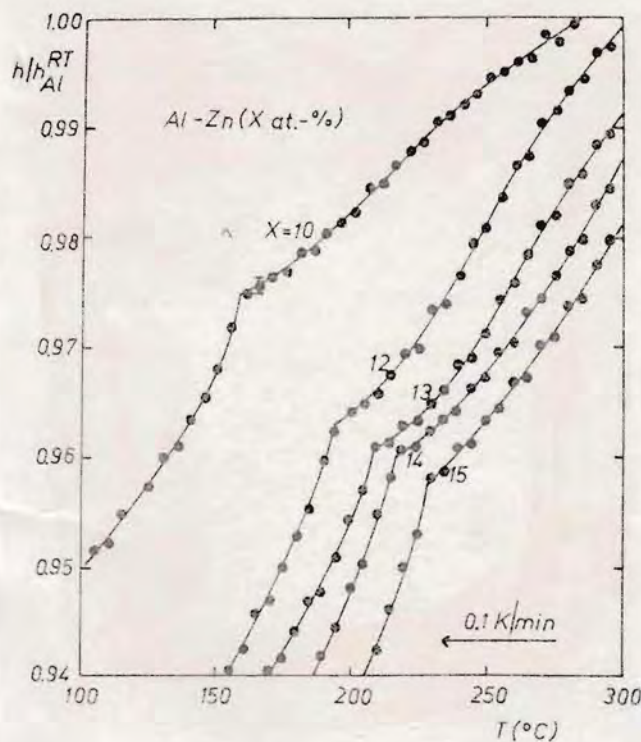


Abb. 15 Der S-Parameter der Winkelkorrelationsmessungen von Al, Zn und Al-Zn(10), aufgetragen gegen die Temperatur während der Messung. Die Legierung wurde zunächst zu RT abgeschreckt und isochron aufgeheizt (offene Kreise) und dann aus dem Homogenitätsgebiet abgekühlt (geschlossene Kreise).

Die zum Vergleich gemessenen reinen Metalle zeigen zunächst einen linearen Anstieg, von dem sich die Kurven s-förmig abheben. Dieses Verhalten ist gut bekannt und läßt sich auf die lineare Gitterausdehnung der Matrix und auf den sich anschließenden zunehmenden Einfang in die sich bildenden thermischen Defekte zurückführen /17/.

Die Al-Zn(10)-Legierung wurde vor Beginn der Messung zu RT abgeschreckt. Beim langsamen Aufheizen mit einer Rate von 0.1 K/min ist zunächst der Einfang der Positronen in die GPZ zu beobachten. Der S-Parameter reflektiert deren Zn-Gehalt von 70 At.-%. Bei der Auflösung dieser Zonen oberhalb von 120 $^{\circ}C$ steigt der S-Parameter stark an, da die Positronen zunehmend in der Matrix annihilieren, die nur 10 At.-% Zn enthält (vgl. Kap. 4.1.3.). Der sich anschließende s-förmige An-

stieg ist auch hier auf die Bildung von Leerstellen im thermischen Gleichgewicht zurückzuführen. Während des Abkühlens der Probe von der Homogenisierungstemperatur (520 °C) bilden sich keine Ausscheidungen beim Unterschreiten der inkohärenten Phasengrenze (240 °C), wie durch parallele RKWS-Messungen gezeigt wurde. Erst bei 165 °C ergab sich ein Knickpunkt der Kurve, der auf zunehmenden Einfang von Positronen in entstehende kohärente Ausscheidungen schließen läßt; die metastabile Phasengrenzlinie der schnellen kohärenten Entmischung wurde unterschritten. Dieser Knickpunkt wurde für die oben genannten Legierungen mit Hilfe von Peakhöhenmessungen bestimmt. Die Abkühlrate betrug ebenfalls 0.1 K/min (Abb. 16a).



a)

b)

Abb. 16 Die Abkühlkurven (0.1 K/min) der Legierungen Al-Zn(10, 12, 13, 14 und 15) (Abb. 16a) und die Temperatur des ersten Auftretens von kohärenten Ausscheidungen (Knickpunkt der Kurven), aufgetragen gegen den Zn-Legierungsgehalt (Abb. 16b) für die RKWS- und PA-Experimente.

Er verschiebt sich bei höherem Zn-Gehalt zu höheren Temperaturen, da die Matrixübersättigung steigt. Trägt man die Temperatur des ersten Auftretens der kohärenten Ausscheidungen gegen den Legierungsgehalt an Zn auf, so erhält man die genannte metastabile Phasengrenzlinie (Abb. 16b). Die Experimente der PA wurden mit denen der RKWS-Meßtechnik verglichen. Es ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung innerhalb der Meßfehler, die für beide Methoden etwa gleich waren und durch einen Balken in Abb. 16b gekennzeichnet sind.

Bei der genauen Analyse der Abkühlkurven stellt man eine weitere Besonderheit fest. In Abb. 17 wurde die Differenzkurve der Abkühlkurven von Al und Al-Zn(10) nach graphischer Glättung der Meßwerte (aus Abb. 15) dargestellt. Die konstante Abweichung beider Kurven voneinander im Bereich von 520 °C bis 250 °C ist auf den zehnprozentigen Zinkanteil der Matrix zurückzuführen.

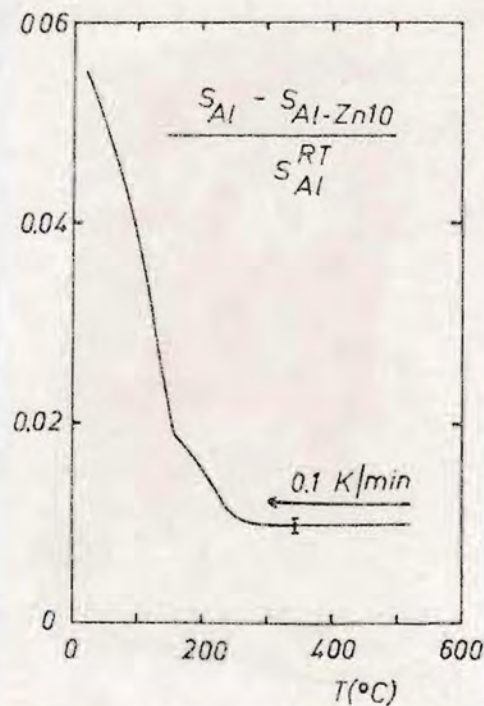


Abb. 17 Differenz der Abkühlkurven von Al und Al-Zn(10) entsprechend Abb. 15.

Beim weiteren Abkühlen der Probe zeigt sich zwischen 250°C und 165°C bereits ein Ansteigen der Differenz; der S-Parameter der Legierung fällt schneller als der des Metalls. Wie schon erwähnt, konnten keine Ausscheidungsprozesse nach dem Überschreiten der stabilen Phasengrenzlinie bei 240°C mit Hilfe der RKWS-Technik nachgewiesen werden. Jedoch wurde bereits die Möglichkeit von kurzzeitig existierenden Zinkagglomeraten im Homogenitätsgebiet vermutet /78/, und charakteristische Änderungen des Streuuntergrundes von RKWS-Kurven wurden ebenfalls mit dem Auftreten von zeitweilig vorhandenen noch instabilen Zn-Agglomeraten im Temperaturbereich oberhalb und unterhalb der stabilen Phasengrenze interpretiert /79/.

Fremdatome können die Positronen nicht an sich binden (vgl. Kap. 3.1). Für das weiter ausgedehnte Potential von Fremdatomagglomeraten sind jedoch gebundene Zustände möglich, wenn die Ungleichung Gl. 3.4 erfüllt ist. Unterhalb des kritischen Radius werden die Positronenannihilationsparameter demnach nur in der Größenordnung des Volumenanteils der Agglomerate beeinflusst, der im vorliegenden Fall verschwindend gering ist. Erreicht das Agglomerat einen Radius, der oberhalb dieser Grenze liegt, so werden die Positronen dort gebunden und die Annihilationsparameter ändern sich meßbar. Aus Gl. 3.4 läßt sich diese kritische Teilchengröße berechnen, wofür jedoch V_0 als Pseudopotentialdifferenz der Metalle Al und Zn bekannt sein muß. Der aus der Literatur bekannte Wert von $V_0 = 0.4$ eV ist jedoch unsicher (vgl. Diskussion in Kap. 3.1.), so daß die Ergebnisse dieser Berechnung nur qualitativen Charakter haben.

Parallele Untersuchungen der PA und der RKWS an Al-Zn(3) ergeben für GPZ mit einem Radius von 0.8 nm noch ausgeprägte Positronenlokalisierung /65/, so daß diese kritische Größe einen kleineren Wert haben muß.

Die wahrscheinliche Ursache für das Ansteigen der Differenz der S-Parameter zwischen Al und Al-Zn(10) scheint daher der beginnende Einfang in die, beim Abkühlen größer werdenden, zeitweilig existierenden Konzentrationsfluktuationen in der Al-Matrix zu sein. Diese Zn-Anreicherungen können denn beim Unterschrei-

ten der Phasengrenzlinie der kohärenten Entmischung bei 165°C als Keimzentren für die sich bildenden stabilen kohärenten Ausscheidungen dienen.

4.2. Al-Zn-Mg-Legierungen

4.2.1. Allgemeines Ausscheidungsverhalten

Al-Zn-Mg-Legierungen haben wegen ihrer Schweißbarkeit eine hohe technische Bedeutung. Aus diesem Grund ist das Ausscheidungsverhalten von vielen Autoren untersucht worden. Insbesondere in den letzten 15 Jahren wurde das Verständnis für die Vielzahl der ablaufenden Prozesse entscheidend vertieft. Ein 1983 erschienener Übersichtsartikel faßt die Ergebnisse von 185 Originalarbeiten zusammen und stellt den gegenwärtigen Wissensstand dar [80]. Im folgenden sollen einige der Schlußfolgerungen dieser Autoren zum Ausscheidungsverhalten wiedergegeben werden.

Die allgemeine Ausscheidungssequenz lautet nach dem Abschrecken von der Homogenisierungstemperatur zu RT: Übersättigter Mischkristall \rightarrow GPZ \rightarrow metastabile Zwischenprodukte \rightarrow Gleichgewichtsausscheidungen. Die Stabilitätsgrenze der GPZ liegt zwischen 100°C und 180°C , je nach Legierungszusammensetzung. Sieht man vom Anfangsstadium der GPZ-Bildung nach dem Abschrecken ab, so ist die Kinetik des GPZ-Wachstums weitgehend von den Abschreckbedingungen unabhängig (im Gegensatz zu Al-Zn) und wird offenbar von der Diffusion der Mg-Leerstellen-Paare gesteuert. Unterhalb 60°C existieren nur GPZ, oberhalb können sich außerdem γ' -Teilchen bilden, die als metastabile Zwischenprodukte der Ausscheidungssequenz wirken und stabiler als die GPZ sind. Unter anderem wurde für sie eine hexagonale Struktur ($a = 0,496 \text{ nm}$, $c = 0,258 \text{ nm}$) angegeben. Sie sind sphärisch oder plattenförmig und teil- bzw. inkohärent zur Matrix. Die Keimbildung dieser Teilchen ist wahrscheinlich an bevorzugte Stellen mit vermindelter Keimbildungsenergie gebunden, deren exakte Struktur noch nicht aufgeklärt ist. Es kommen verschie-

dene Keimbildungszentren in Frage; Konzentrationschwankungen, die nach der Auflösung der GPZ zurückbleiben; GPZ mit überkritischer Größe; eingeschreckte, leerstellenreiche Agglomerate und Fremdstoffagglomerate. Von einigen Autoren wurde darauf hingewiesen, daß in Al-Zn-Mg-Legierungen zwei Sorten von GPZ existieren können, die Zn-reichen GPZ der Al-Zn-Mutterlegierung und Leerstellen enthaltende GPZ, die stabiler sind und sich erst bei höheren Temperaturen auflösen /81/. Für die Koexistenz beider Zonentypen wird als Bedingung angegeben, daß die Mg-Konzentration der Legierung kleiner als 0,5 At.-% und die des Zinks kleiner als 3 At.-% sein soll.

Für die sich bei höheren Temperaturen bildenden Gleichgewichtsausscheidungen werden zwei Arten angegeben: die binäre γ -Phase der Zusammensetzung $MgZn_2$ und die ternäre T-Phase ($Mg_3Zn_3Al_2$). Da diese Ausscheidungen sich bei langen Auslagerungen bei höheren Temperaturen bilden, sind die mittleren Abstände sehr groß, so daß sich die Härte verringert, was als "Überalterung" der Legierung bezeichnet wird.

4.2.2. Reinstemperaturauslagerung nach dem Abschrecken

Erste Untersuchungen an Al-Zn-Mg-Legierungen mit Hilfe der PA, die in unserem Wissenschaftsbereich durchgeführt wurden, zeigten, daß bereits ein geringer ternärer Zusatz von 0,2 % Mg die Anihilationsparameter sehr stark ändert /8/. Dies wurde durch die Bildung von Mg-Zn-Leerstellenkomplexen interpretiert, die noch nicht näher charakterisiert wurden. In einer folgenden Arbeit wurde festgestellt, daß diese Leerstellen durch Mg-Atome in zinkreichen GPZ stabilisiert werden und dort als Positroneneinfangzentren wirken.

In Rahmen dieser Arbeit wurden die oben erwähnten Untersuchungen fortgesetzt. So wurde das Ausscheidungsverhalten von Al-Zn-Mg mit dem von Al-Zn-Ce-Legierungen verglichen. Die Ergebnisse dieses Vergleiches wurden in /13/ dargestellt und sollten deshalb hier nicht Gegenstand der Betrachtung sein. Bei diesen Experimenten wurde mit Hilfe der LD-Meßtechnik deutlich, daß in den untersuchten Al-Zn-Mg-Legierungen zwei Sorten

von GPZ existieren: die zinkreichen und defektfreien der Al-Zn-Mutterlegierung sowie GPZ, die von Mg stabilisierte Leerstellen enthalten. Die letzteren entsprechen dem zweiten Fallentyp der Klassifikation nach Kap. 3.2. (Abb. 6), den vollkohärenten GPZ, die Leerstellen in ihrem Inneren enthalten. Die Möglichkeit, mit Hilfe der PA diese beiden Typen von GPZ sehr empfindlich voneinander trennen zu können, wurde für weiterführende Experimente genutzt.

Die Proben einer Legierungreihe Al-Zn(4.5)-Mg(x) wurden von 450 °C zu RT abgeschreckt und dort für unterschiedliche Zeiten (1 h, 10 d, 3 m, 2 y) ausgelagert. Anschließend wurden bei RT LR- und DB-Spektren gemessen (Abb. 15).

Für die Legierung Al-Zn(4.5) ohne Mg-Zusatz wurden für alle Alterungszeiten die selben Annihilationsparameter gemessen: Das LD-Spektrum war einkomponentig mit einer LD von $\tau_{GPZ1} = 155$ ps und der S-Parameter ergab $S_{GPZ1}/S_{Al} = 0.911$. Die Positronen werden vollständig von defektfreien GPZ, den GPZ1 eingefangen und annihilieren in ihrem Inneren. Schon bei einem Mg-Zusatz von nur 0.05 % steigen beide Parameter deutlich an. Das LD-Spektrum ist zweikomponentig, wobei die zweite, defektspezifische LD τ_2 (im Bild nicht dargestellt) um den Sättigungswert $\tau_{GPZ2} = 220$ ps für die vollständige Annihilation aller Positronen in den Leerstellen enthaltenden GPZ entsprechend des Meßfehlers schwankte. Diese LD entspricht etwa der LD für die Annihilation aus Leerstellen in reinem Zink. Aus der Tatsache, daß sich dabei für die kürzere LD τ_1 der Wert $\tau_1 = \tau_{GPZ1} = 155$ ps ergibt, läßt sich schlußfolgern, daß die Voraussetzung $\alpha_{GPZ1} + \alpha_{GPZ2} \gg \lambda_b$ für die Treppensmodellvereinfachung nach Kap. 3.3.3. (2. Beispiel) erfüllt ist. Dies wird jedoch auch aus RKWS-Messungen deutlich /8/. Die Einfangrate von Defekten in der Matrix, die von den Ausscheidungen räumlich entfernt sind, ist sicher viel kleiner als die Summe der Einfangraten für die GPZ, so daß Annihilationen aus solchen Defekten nicht berücksichtigt werden brauchen ($\alpha_v^b = 0$). Schließlich gilt es zu prüfen, ob die Einfangrate für die Leerstellen in den GPZ α_v^{GPZ2} sehr viel größer ist als die Annihilationsrate aus der defektfreien Matrix die-

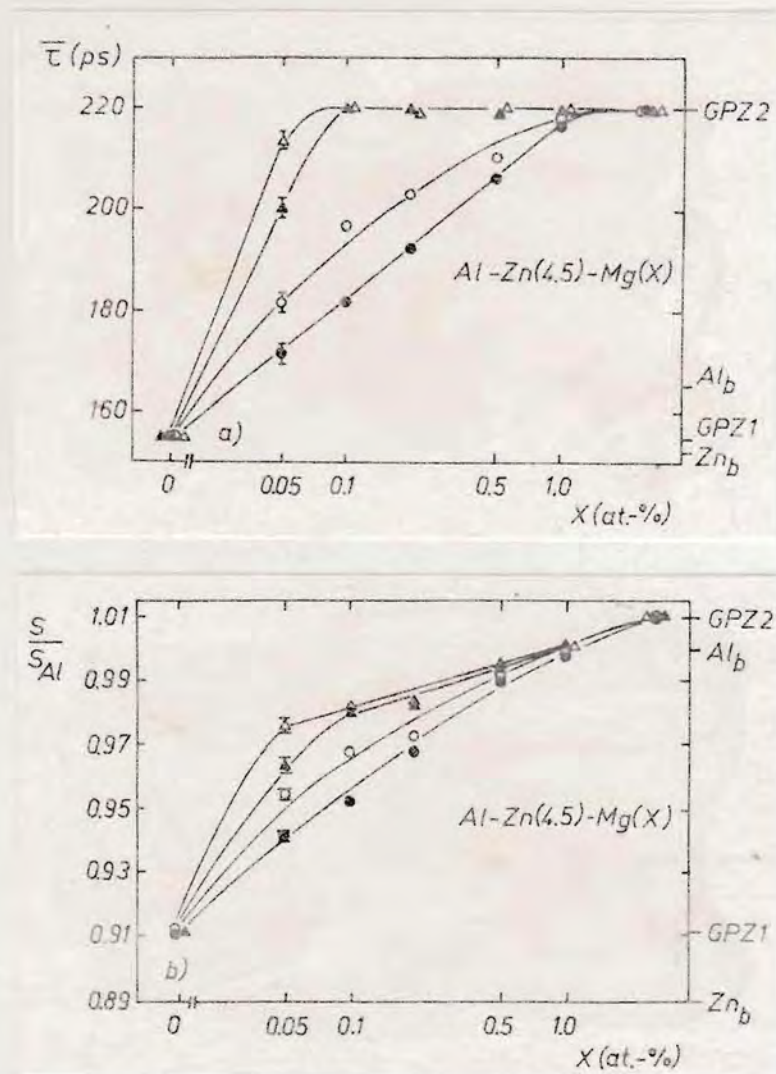


Abb. 18 Die Ergebnisse von LD(a)- und DB(b)-Messungen an einer Legierungsserie Al-Zn(4.5)-Mg(x) in Abhängigkeit des Legierungsgehaltes an Mg. Die Proben wurden von 450 °C zu RT abgeschreckt und dort für 1 h (geschlossene Kreise), 10 d (offene Kreise), 3 m (geschlossene Dreiecke) sowie für 2 y (offene Dreiecke) gelagert. Die Messungen erfolgten bei RT.

ber GPZ. λ_{GPZ2} : Eine mittelgroße GPZ mit 2 nm Radius enthält etwa 1500 Atome. Die Leerstellenkonzentration, die bereits eine Leerstelle bezogen auf das GPZ-Volumen hat, beträgt demnach $7 \cdot 10^{-4}$ pro Atom. Mit einer spezifischen Einfangrate μ_v für Leerstellen in Al von etwa $10^{15} \cdot s^{-1}$ (für Zn gilt: $\mu_v = 3,6 \cdot 10^{15} s^{-1}$, /2/) ergibt sich nach Gl. 3.6 die Einfangrate zu $\alpha_v^{GPZ2} \approx 10^{12} s^{-1}$. Sie ist damit viel größer als die

Annihilationsrate $\lambda_{GPZ2} = 6.5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Die Positronen werden daher zum überwiegenden Teil vor der Annihilation aus der defektfreien Matrix der GPZ2 in die Leerstellen eingefangen, wobei bereits eine einzelne Leerstelle für den Sättigungseinfang ausreichend ist.

Daher gilt die in Kap. 3.3.2. gezogene Schlußfolgerung auch hier: Die Intensität der zweiten LD-Komponente I_2 , die sich aus der mittleren LD $\bar{\tau}$ nach der Gleichung $\bar{\tau} = (1 - I_2) \cdot \tau_{GPZ1} + I_2 \cdot \tau_{GPZ2}$ ergibt, gibt direkt den Anteil der Positronen λ_{GPZ2} an, der in die GPZ2 eingefangen wird. Aus Abb. 18 wird deutlich, daß sich dieser Anteil mit größer werdendem Mg-Gehalt der Legierung sowie mit größer werdender Auslagerungszeit erhöht, d.h. der Anteil der GPZ2 an der Gesamtzahl der GPZ erhöht sich. Dies geschieht sehr wahrscheinlich durch Einbau von Mg-Atomen in die GPZ1. Das scheint plausibel, denn Mg löst sich zu über 2 At.-% in Al. Die Ausscheidung beginnt zunächst mit der Bildung der GPZ1. In dem entstehenden Kohärenzspannungsfeld bewegen sich die Mg-Leerstellenpaare auf die GPZ1 infolge spannungsinduzierter Diffusion zu. Dies wird durch die Tatsache bestätigt, daß der Anteil der GPZ2 bei gleichem Legierungsgehalt an Mg um so größer ist, je höher der Legierungsgehalt an Zn ist [13], denn bei größerem Zn-Gehalt der Legierung sind die GPZ und damit die Kohärenzspannungsfelder bei gleichen Wachstumsbedingungen größer. Man erkennt, daß dieser Prozeß bei RT sehr langsam vor sich geht und noch nach 3 Monaten Auslagerungszeit für $C_{Mg} = 0.05 \text{ At.-%}$ signifikante Änderungen der PA-Parameter gemessen werden konnten. Für Mg-Konzentrationen $C_{Mg} \geq 1 \text{ At.-%}$ sind keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Auslagerungszeiten mehr festzustellen. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich im Inneren der sich bildenden GPZ bereits Mg-Leerstellenpaare befinden, wird immer größer.

Die aufgezeigten Hauptmerkmale lassen sich aus den Ergebnissen der DB (Abb. 18b) ebenfalls ablesen. Die S-Parameter liegen zwischen den Werten für die GPZ1 (0.911) und für GPZ2 (1.01). Der Anteil der GPZ2 steigt mit zunehmendem Legierungsgehalt an Mg und mit zunehmender Auslagerungszeit bei RT. Oberhalb von

$C_{Mg} \approx 1$ At.-% lassen sich die Kurven nicht sehr voneinander unterscheiden. Eine Besonderheit wird jedoch deutlich: Obwohl die LD-Messungen zeigen, daß der Positroneneinfang in die GPZ2 in diesem Konzentrationsbereich gesättigt ist, steigt der S-Parameter weiter an. Besonders illustrativ ist der direkte Vergleich der LD- und DB-Ergebnisse für die Auslagerungszeit von 3 Monaten (Abb. 19).

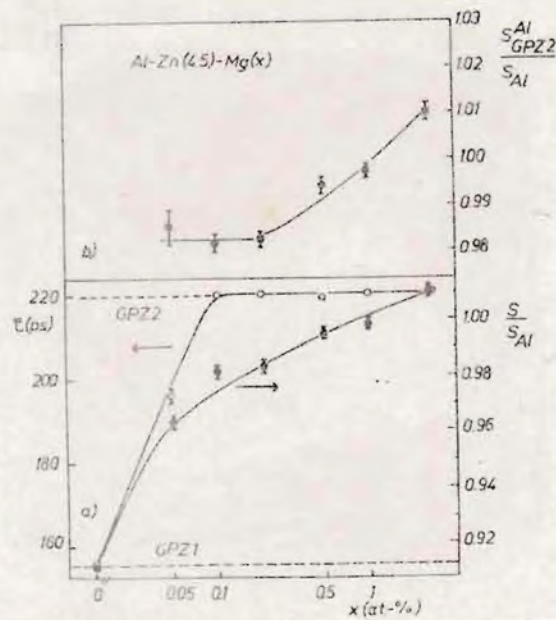


Abb. 19 Vergleich der LD-Ergebnisse (offene Kreise) und der S-Parameterwerte der DB-Spektren (geschlossene Kreise) für eine Auslagerungszeit von 3 Monaten.

In Abb. 19b wurde der S-Parameter für den Sättigungseinfang aller Positronen in die GPZ2 in Abhängigkeit des Legierungsgehaltes an Mg dargestellt.

Im unteren Teil wurden diese Ergebnisse dargestellt, wobei der Maßstab so gewählt wurde, daß die charakteristischen Parameter τ_{GPZ1} und S_{GPZ1}/S_{Al} sowie τ_{GPZ2} und S_{GPZ2}/S_{Al} übereinstimmen. Für die Legierungen mit mehr als 0,05 At.-% Mg ist der Einfang in die GPZ2 vollständig, da die LD den Sättigungswert τ_{GPZ2} erreicht. Nur für die Legierung Al-Zn(4.5)-Mg(0.05) annihiliert ein Teil der Positronen noch aus den GPZ1. Dieser Anteil γ_{GPZ1} kann, wie oben erläutert, bestimmt werden.

Damit erhält man aus der Beziehung $S = \tau_{GPZ1} \cdot S_{GPZ1} + (1 - \tau_{GPZ1}) \cdot S_{GPZ2}$ den Wert für S_{GPZ2} . Dieser Wert ergänzt die anderen S-Parameter zu einer Kurve, die die Abhängigkeit dieses Sättigungsparameters vom Mg-Gehalt erkennen läßt (Abb. 19b). Die Änderung dieses Parameters kann nur auf die Änderung der chemischen Umgebung der Leerstelle zurückgeführt werden. Dafür kommt der Einbau von zusätzlichen Mg-Atomen auf Plätze der zwölf nächsten Nachbaratome der Leerstelle der kFz-Matrix der GPZ in Frage. Dies ist auch mit dem Anstieg des Parameters zu vereinbaren, da die S-Parameter für die Annihilation aus der Mg-Matrix bzw. aus Leerstellen der Mg-Matrix deutlich größer sind als die entsprechenden Parameter in Al oder Zn: $S_b^{Mg}/S_b^{Al} = 1.10$, $S_v^{Mg}/S_v^{Al} = 1.13$ [13]. Das wird deutlich, wenn man den S-Parameter als Überlagerung der S-Parameter für die Annihilation in Leerstellen in den einzelnen Metallen zusammensetzt. Als Gewichtsfaktor fungiert jeweils der Anteil des Metalls an den 12 nächsten Nachbaratomen der Leerstelle:

$$S_{GPZ2} = (1 - C_{Zn} - C_{Mg}) \cdot S_v^{Al} + C_{Zn} \cdot S_v^{Zn} + C_{Mg} \cdot S_v^{Mg}. \quad (4.3)$$

Da, wie in Kap. 3.1. erläutert, die Vergrößerung des S-Parameters in den reinen Metallen auf den zunehmenden Anteil von Valenzelektronen an den annihilierenden Elektronen zurückzuführen ist, und weil sich die Valenzelektronen in der Legierung nicht mehr den einzelnen Atomen zuordnen lassen, eignet sich Gl. 4.3 eher zur qualitativen Diskussion.

Der zunehmende Einbau von Mg in die GPZ2 und damit auch in die Umgebung der Leerstelle wird auch durch die Ergebnisse der Literatur für die Komposition dieser GPZ bestätigt: Einer in [80] zitierten unveröffentlichten Arbeit von UNGAR zufolge beträgt bei großen Verhältnissen der Legierungskonzentration C_{Zn}/C_{Mg} der Zn-Gehalt der GPZ2 etwa 70 At.-%. wie er auch für die GPZ der Al-Zn-Legierungen gefunden wurde (vgl. Kap. 4.1.2). Sinkt dieses Verhältnis auf $C_{Zn}/C_{Mg} = 2$, so verringert sich der Zn-Gehalt auf 40 At.-%. Dieser Zn-Gehalt wurde für Verhältnisse $0.5 \leq C_{Zn}/C_{Mg} \leq 2$ ebenfalls angegeben, wobei der Mg-Gehalt der Zonen in Abhängigkeit von diesem Verhältnis zwischen

20 und 60 At.-% betragen soll /82/. Mit steigendem Mg-Gehalt der Legierung steigt auch der Mg-Gehalt der GP22,

4.2.3. Das Verhalten der Legierungen beim isochronen Aufheizen

In der Literatur wurde, wie bereits erwähnt, die Koexistenz von zwei Typen von GPZ bei bestimmten Konzentrationsbedingungen vermutet. So wurden Ergebnisse von differentialkalorimetrischen Experimenten an Al-Zn(4.5)-Mg(0.05), bei denen zwei exotherme Auflösungspeaks beobachtet wurden, in dem Sinn interpretiert, daß sich zwei Typen von Zonen geformt haben sollen /79/, wobei sich eine Sorte stabiler als die andere erwies. Nach RT-Auslagerung zwischen Abschreckung und Messung für verschiedene Zeiten zwischen 5 Minuten und 6 Monaten wurde der erste Peak (bei etwa 100 °C) immer kleiner und der zweite Peak (bei etwa 170 °C) nahm an Intensität zu. Oberhalb von 200 °C waren alle GPZ aufgelöst.

Bei diesen zwei Sorten von GPZ, über die keine näheren Angaben gemacht wurden, handelt es sich offenbar um die auch von uns beobachteten Typen der oben beschriebenen GPZ1 und GPZ2. Ein isochrones Aufheizexperiment mit den Methoden der PA sollte den Vergleich ermöglichen und zusätzliche Informationen über die Stabilität der Zonen liefern. Für dieses Experiment wurden drei Legierungen ausgewählt: Al-Zn(4.5) enthält nur GPZ1, deren Auflösung deshalb unabhängig von den GPZ2 beobachtet werden kann. Al-Zn(4.5)-Mg(0.05) zeigt nach der angewandten dreimonatigen Vorauslagerung bei RT einen etwa ausgewogenen Positroneneinfang in beide Typen von GPZ. In Al-Zn(4.5)-Mg(2.5) wird bei RT ausschließlich die Annihilation aus den Leerstellen der GPZ2 beobachtet (vgl. Diskussion zu Abb. 16). Dargestellt wurde die mittlere LD und der S-Parameter der WK-Messungen beim zeitlinearen Aufheizen mit einer Rate von 0.1 K/min (Abb. 20).

Für die Legierung Al-Zn(4.5) wird das bekannte und in Kap. 4.1.3. beschriebene Verhalten beobachtet. Die Positronen werden zunächst in den GPZ1 lokalisiert, was ihre Annihilations-

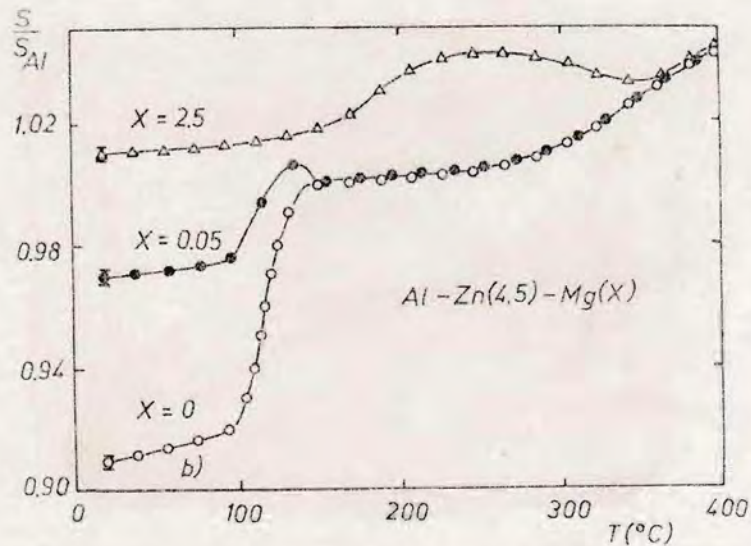
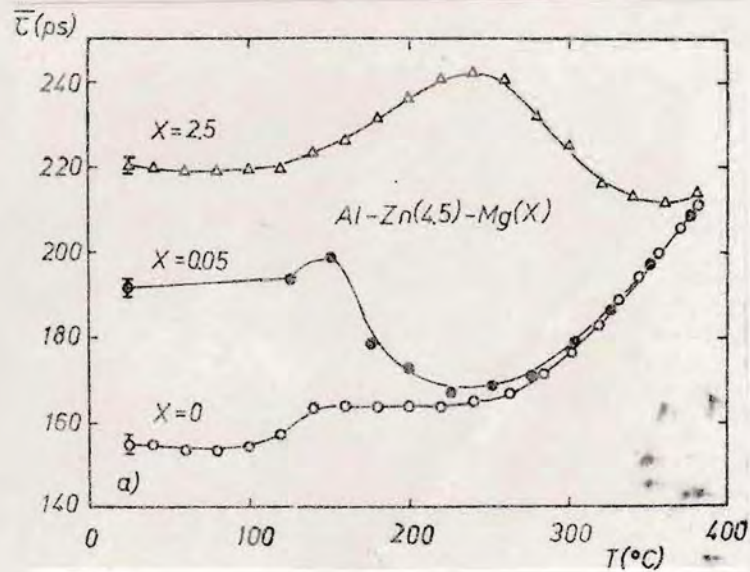


Abb. 20 Die mittlere LD $\bar{\tau}$ (a) und der S-Parameter von WK-Messungen (b) beim zeitlinearen Aufheizen mit einer Rate von 0,1 K/min. Die Proben der Legierungen Al-Zn(4,5)-Mg(x) ($x = 0, 0,05$ und 2,5) wurden nach dem Abschrecken bei RT 3 Monate ausgelagert.

parameter entsprechend deren Zn-Gehalt ändert; Die LD beträgt 155 ps und der S-Parameter 0,91. Zwischen 100 °C und 120 °C wird die Auflösung dieser GPK beobachtet, wobei der S-Parameter viel stärker reagiert als die LD, vergleicht man die Fehlerbreiten der beiden Methoden. Bei Temperaturen oberhalb 250 °C steigen die Kurven durch zunehmenden Einfang der Positronen in

die thermisch angeregten Gleichgewichtslagerstellen an.

Bei RT findet man die Annihilationsparameter für die Legierung Al-Zn(4,5)-Mg(0,05) zwischen den Sättigungswerten für die GPZ1 und GPZ2. Ein großer Teil der GPZ enthält bereits Leerstellen, die durch Mg-Atome stabilisiert werden. Der andere Teil der GPZ löst sich zur selben Zeit auf, wie das für die binäre Legierung beobachtet wurde. Dies erkennt man an Anstieg beider Parameter. Bevor jedoch das Verschwinden der GPZ1 zum Sättigungseinfang in die GPZ2 führen kann, lösen sich diese bei Temperaturen oberhalb 120 °C ebenfalls auf, wobei die Bindung der Leerstellen an die Mg-Atome verloren geht. Dies wird durch das Absinken der LD sehr empfindlich widerspiegelt. Dieser Prozeß ist bei etwa 200 °C abgeschlossen, ähnlich der Auflösung der stabileren Sorte der GPZ, entsprechend den Experimenten nach /79/. Die sich bei höheren Temperaturen bildenden teil- und inkohärenten Ausscheidungen haben so große mittlere Abstände, daß sie keinen Einfluß auf die PA ausüben.

Für die Legierung Al-Zn(4,5)-Mg(2,5) ist ein anderes Ausscheidungsverhalten zu beobachten. Im Temperaturbereich bis 120 °C erhöht sich der S-Parameter linear, was auch hier auf den Einbau von Mg in die GPZ2 und den sich damit erhöhenden Anteil an Mg in der Umgebung der Leerstellen zurückgeführt werden kann. GPZ1 werden nicht beobachtet.

Die LD ändert sich dabei wenig, wie das auch für die Raumtemperaturauslagerung der Legierungsreihe Al-Zn(4,5)-Mg(x) (Abb. 19) der Fall war. Oberhalb von 150 °C erhöhen sich beide Annihilationsparameter, was nur durch das Auftreten von andersartigen Positronenfallen erklärt werden kann. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen, ebenfalls in /79/, zeigen für Legierungen Al-Zn(4,5)-Mg(x) mit $x \geq 1$ At.-% das Auftreten von η' -Teilchen noch vor der Auflösung der GPZ2. Möglicherweise wirken diese Zonen als Keimbildungszentren der η' -Teilchen. Diese Teilchen sind teil- bzw. inkohärent zur Matrix. Die entstehenden defektreichen Grenzflächen wirken auch hier als starke Positronenfallen, wie schon für die teilkohärenten δ'_2 -Teilchen der Al-Zn(15)-Legierung gezeigt wurde (Kap.

4.1.4.). Sie entsprechen damit ebenfalls dem dritten Typ von Positronenfallen nach der Klassifikation von Kap. 3.2 (Abb. 6). Bei 250 °C wurden in der zitierten Arbeit η' - und η -Ausscheidungen beobachtet. Auch die Grenzfläche dieser inkohärenten Teilchen enthält Defekte mit offenem Volumen, die die Positronen binden können. Die zunehmende Vergrößerung der Ausscheidungen verringert das Produkt $r \cdot N$ (Gl. 3.7), wodurch sich der Positroneneinfang verringert. Die Positronen treffen auf ihrem Diffusionsweg von etwa 140 nm durch den Kristall immer seltener auf Ausscheidungen. Dadurch vergrößert sich der Anteil der in der Matrix annihilierenden Positronen. Die Kurven nähern sich den Aufheizkurven der anderen beiden Legierungen an, die mit der Kurve für reines Al übereinstimmen.

4.3. Die Legierung Al-Ag (5,9 At.-%)

4.3.1. Allgemeines Ausscheidungsverhalten

Das Verhalten der Al-Ag-Legierungen beim Ausscheidungsprozeß ist von großem wissenschaftlichen Interesse. Obwohl diese Legierungen keine direkte technische Bedeutung besitzen, können doch grundlegende Gesetzmäßigkeiten der technisch bedeutungsvollen Ausscheidungsprozesse studiert werden. Al-Ag eignet sich unter anderem gut als Modelllegierung zum Studium dieser Vorgänge, da auch hier eine Reihe von metastabilen Zwischenprodukten existieren und die Elektronendichtedifferenz zwischen den verschiedenen Ausscheidungen und der Al-Matrix groß genug ist, um die RKWS-Maßtechnik erfolgreich einzusetzen. Abb. 21 zeigt das Phasendiagramm des Systems nach /55/, S.214. Neben den stabilen Phasengrenzlinien wurde das Existenzgebiet der GPZ gestrichelt eingetragen.

Die Ausscheidungssequenz lautet nach dem Abschrecken zu RT: Übersättigter Mischkristall \rightarrow GPZ (Typ η) \rightarrow GPZ (Typ ξ) Zwischenprodukt η' \rightarrow Gleichgewichtsausscheidung η . Für die bei RT und bei Auslagerungen bis 170 °C entstehenden GPZ vom Typ η wurde zunächst eine ephärische Gestalt /83/, später eine oktaedrische Form angegeben (/84/ und /85/). Der Ag-Gehalt wurde

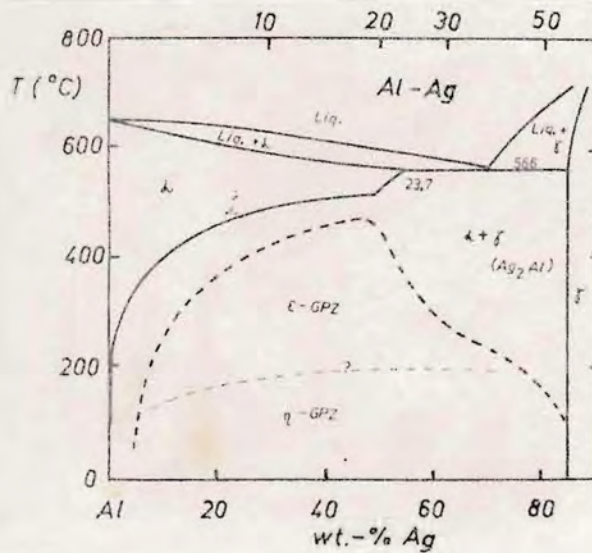


Abb. 21 Phasendiagramm des Systems Al-Ag nach /55/

zu 60 At.-% /81/ und 66 At.-% /84/ bestimmt. Die Zonen sind vollkohärent zur Matrix. Zunächst wurde vermutet, daß die η -GPZ im Gegensatz zu den ϵ -GPZ eine innere Ordnung aufweisen sollten /83/. In /84/ wird dann jedoch dieser Aussage widersprechen und festgestellt, daß die GPZ allgemein ungeordnet sind. Der Übergang von den η -GPZ zu den ϵ -GPZ wurde bei etwa 170 °C beobachtet /83/, wobei noch keine systematischen Untersuchungen für Legierungen unterschiedlicher Konzentration und für verschiedene Versuchsbedingungen (Aufheizraten) vorliegen. Die metastabilen Zwischenprodukte β' bilden sich unabhängig von den sphärischen GPZ und haben plattenförmige Gestalt /55/. Als Keimbildungszentren fungieren Versetzungen und Stapelfehler. Die Teilchen haben eine Größe von etwa 0,5 μm und besitzen hexagonale Struktur. Aus diesen bilden sich durch Umordnung der Atome die hexagonalen Gleichgewichtsausscheidungen β (Ag₂Al), die Größen von einigen Mikrometern erreichen.

4.3.2. Der Zustand nach Abschrecken und Alterung

Nach dem Homogenisieren bei 550 °C wurden die Proben zu RT in Wasser abgeschreckt. Nach der darauffolgenden Auslagerung für

24 h bei RT sind GPZ mit einer Größe von 1,5 nm Radius und einem mittleren Abstand von 10 nm entstanden (vgl. Abb. 22, Kap. 4.3.3.). Nach Gleichung 3.7 ergibt sich damit eine Einfangrate von $\alpha_{GPZ} = 1.4 \cdot 10^{12} s^{-1}$. In Abwesenheit anderer Positronenfallen mit vergleichbaren Einfangraten erhält man den Anteil eingefangener Positronen $\eta_{GPZ} = 99.7\%$. Die bei diesem Probenzustand gemessenen LD-Spektren enthielten nur eine LD-Komponente mit $\tau = (147 \pm 2)$ ps. Für die reinen Metalle wurden $\tau_{Al} = (165 \pm 2)$ ps und $\tau_{Ag} = (137 \pm 2)$ ps gemessen. Auch der letzte Wert stimmt gut mit der Literatur überein, in /86/ wurden (140 ± 3) ps angegeben. Eine zweite Komponente mit einer LD von mehr als 170 ps konnte nicht separiert werden. Daraus kann geschlossen werden, daß die Einfangrate der noch in der Matrix vorhandenen Positronenfallen (an einzelne Fremdatome gebundene Leerstellen, Versetzungen, Versetzungsringe) sehr viel kleiner ist als die Einfangrate der GPZ. Außerdem kann zweifelsfrei ausgeschlossen werden, daß sich in den GPZ Leerstellen oder Versetzungen befinden. In Abb. 22 wurden die WK-Kurven (Winkelauflösung 1 mrad) für Al, Ag und Al-Ag(5.9) im oben beschriebenen Zustand dargestellt. Wie schon für die Annihilation aus Zn-reichen GPZ in Al-Zn wird auch hier beobachtet, daß sich die WK-Kurve der Legierung zwischen den Kurven der reinen Metalle befindet.

Die Berechnung des Ag-Gehaltes in den Zonen nach Gl. 4.2 mit Hilfe der S-Parameter ($S_{GPZ}/S_{Al} = 0.972 \pm 0.002$, $S_{Ag}/S_{Al} = 0.999 \pm 0.002$) liefert einen Wert von $C_{Ag} = (64 \pm 3)$ At.-%. Dieser Wert überschätzt den oben bereits zitierten, mit Hilfe der RKWS-Technik bestimmten Wert um 4 At.-% wegen der bevorzugten Annihilation der Positronen mit Elektronen der Ag-Atome. Diese Abweichung ist jedoch kleiner als die Abweichung, die bei Al-Zn auftrat (vgl. Diskussion zu Abb. 10, Kap. 4.1.2.). Die Differenz der Elektronendichte und damit der Unterschied der Positronenlebensdauer für Al und Zn ist zu gering, um sie für die Abschätzung des Zn-Gehaltes der GPZ zu benutzen. Für Silber ist der Unterschied größer. Setzt man die oben angegebenen LD-Werte an Stelle der S-Parameter in Gl. 4.2 ein, so erhält man ebenfalls einen Silbergehalt der GPZ von $C_{Ag} = (64 \pm 8)$ At.-%.

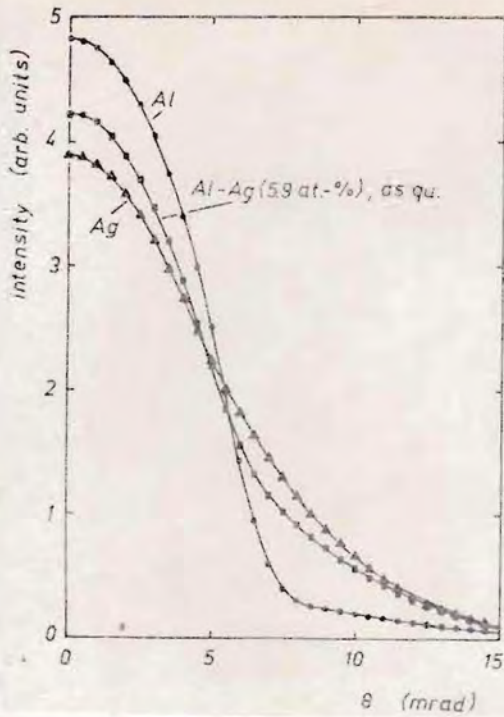


Abb. 22 Die Winkelkorrelationskurven für Al (Kreise), Ag (Dreiecke) und für Al-Ag(5.9) (Vierecke) nach dem Abschrecken zu RT.

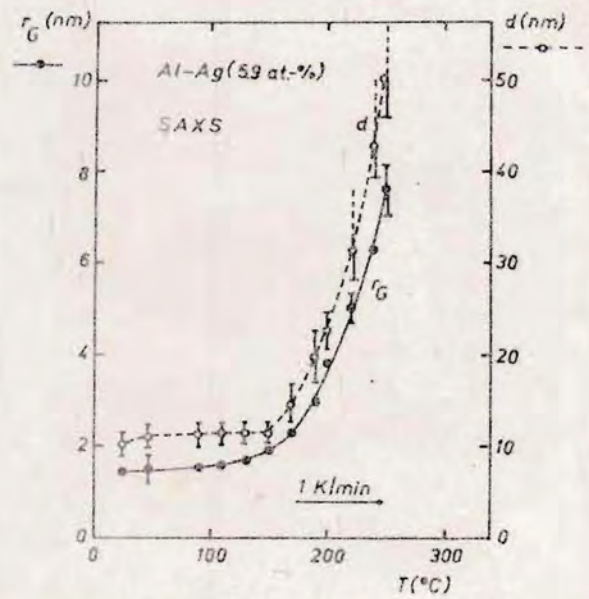


Abb. 23 Die GUINIER-Radien (geschlossene Kreise) und die mittleren Abstände der GPZ (offene Kreise) in Al-Ag(5.9) beim isochronen Aufheizen der Probe.

4.3.3. Die Ausscheidungsfolge beim isochronen Aufheizen

Als Voruntersuchung für die isochronen Aufheizexperimente mit Hilfe der PA wurden die GUINIER-Radien und die mittleren Abstände der GPZ mit Hilfe der RKWS-Maßtechnik beim isochronen Aufheizen studiert (Abb. 23).

Die Größe und der mittlere Abstand der GPZ, die sich während der 24-stündigen Auslagerung nach dem Abschrecken von 550 °C zu RT eingestellt haben, verändern sich während des Aufheizens bis zu etwa 150 °C nur geringfügig, da die Diffusionsvorgänge weitgehend "eingefroren" sind. Diese Feststellung wurde auch in /83/ getroffen. Dort wurde ebenfalls mit Hilfe der RKWS beobachtet, daß sich der Silbergehalt in den Zonen in diesem Temperaturbereich entsprechend der Phasengrenze der Mischungslücke nur wenig ändert. Erst wenn die Auslagerungstemperatur

160 °C übersteigt, geht die Silberkonzentration der Zonen rasch auf etwa 30 At.-% zurück. Mit Hilfe der Ergebnisse von Abb. 23 läßt sich nach Gl. 3.7 und Gl. 3.11 der jeweilige Anteil der in den GPZ gebundenen Positronen angeben; Bei RT annähernd, wie oben bereits angegeben, 99,7 Prozent der Positronen in den Zonen, bei 200 °C sind es 99,1 % und bei 250 °C werden noch 98,6 Prozent in den GPZ gebunden. Bei der schnell zunehmenden Vergrößerung wird der Empfindlichkeitsbereich der RKVS-Technik noch unter 300 °C verlassen. Die Bindung der Positronen durch Ausscheidungen wird immer unwahrscheinlicher, so daß auch die PA nicht weiter für die ablaufenden Ausscheidungsprozesse, der Bildung der β' - und γ' -Phase empfindlich sein wird.

Mit Hilfe der PA wurden isotherme Aufheizexperimente durchgeführt. Zunächst wurde der S-Parameter mit Hilfe der WK-Meßtechnik in Abhängigkeit von der Temperatur im Vergleich zu den reinen Metallen bestimmt (Abb. 24). Die Aufheizrate betrug 0.15 K/min und die Winkelauflösung der Anlage 5 Grad.

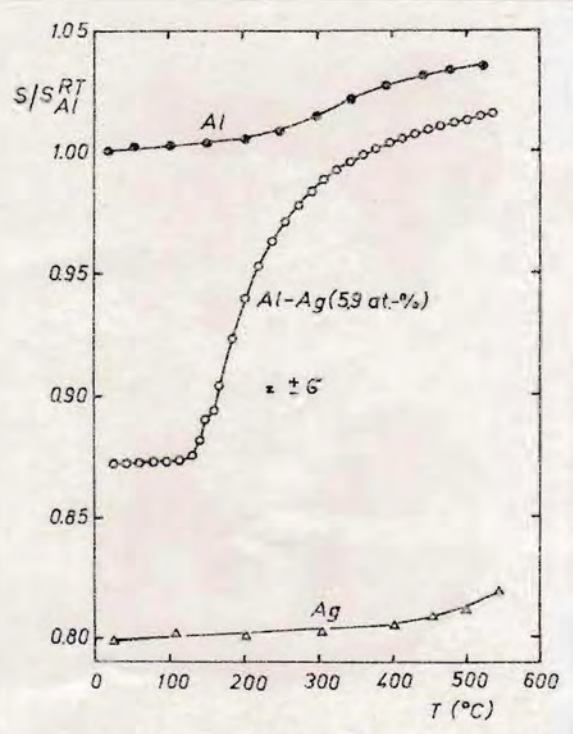


Abb. 24 Der S-Parameter der WK-Meßtechnik in Abhängigkeit von der Temperatur beim isochronen Aufheizen (0.15 K/min) für Al, Ag und Al-Ag(5,9), das nach Homogenisieren bei 550 °C zu RT abgeschreckt wurde.

Die reinen Metalle zeigen das schon in Kap. 4.1.3. erläuterte Verhalten: Zunächst steigen die S-Parameter durch die Gitterausdehnung linear an. Wenn die Konzentration der sich thermisch bildenden Leerstellen die Empfindlichkeitsachse der PA überschreitet, steigt der S-Parameter zusätzlich durch zunehmenden Einfang der Positronen in diese Leerstelle an (Al bei 250 °C, Ag bei 450 °C). Für Al-Ag(5.9), das nach dem Homogenisieren bei 550 °C zu RT abgeschreckt und dort für 24 h ausgelegt wurde, wird bei RT ein gegenüber Al deutlich verringerter S-Parameter gemessen. Diese Verringerung im Vergleich zur Gesamtänderung zwischen Al und Ag kann, wie in Kap. 4.3.2. ausgeführt, zur Bestimmung des Ag-Gehaltes der Zonen verwendet werden. Bei der Erhöhung der Temperatur bis 140 °C ist nur ein geringer Anstieg des S-Parameters zu beobachten, was auch hier auf die lineare Gitterexpansion zurückgeführt werden kann. Das Zonenwachstum ist auf Grund der beschränkten Diffusionsfähigkeit der Ag-Atome in diesem Temperaturbereich gering. Bei einer Temperatur von 150 °C beginnt die Kurve steil anzusteigen. Dieser Anstieg wird bei etwa 170 °C von einer Stufe unterbrochen, wo sich dann fortzusetzen. Für dieses Verhalten können mehrere Ursachen in Frage kommen: 1. In den Zonen entstehende Defekte (Leerstellen, Versetzungen) binden Positronen und erhöhen den S-Parameter. 2. Der Ag-Gehalt der Zonen verringert sich, wodurch sich entsprechend Gl. 4.2 der S-Parameter erhöht. 3. Das Produkt $r \cdot N$ nach Gl. 3.7 wird durch zunehmende Vergrößerung verkleinert, so daß die Positronen mehr und mehr aus der Matrix annihilieren.

Die dritte Möglichkeit kann auf Grund der RIKWS-Voruntersuchungen (Abb. 25) ausgeschlossen werden, denn noch bis etwa 250 °C kann mit nahezu Sättigungseinfang gerechnet werden. Das Auftreten von Defekten ist stets mit dem Auftreten einer LD-Komponente verbunden, deren LD größer als der Wert der Matrix ist. Daher wurden LD-Messungen eingesetzt, um diese Möglichkeit zu untersuchen. Außerdem wurde die Abhängigkeit der Peakhöhenänderung von der Aufheizrate studiert. Die Ergebnisse dieser Experimente wurden in Abb. 25 und Abb. 26 dargestellt.

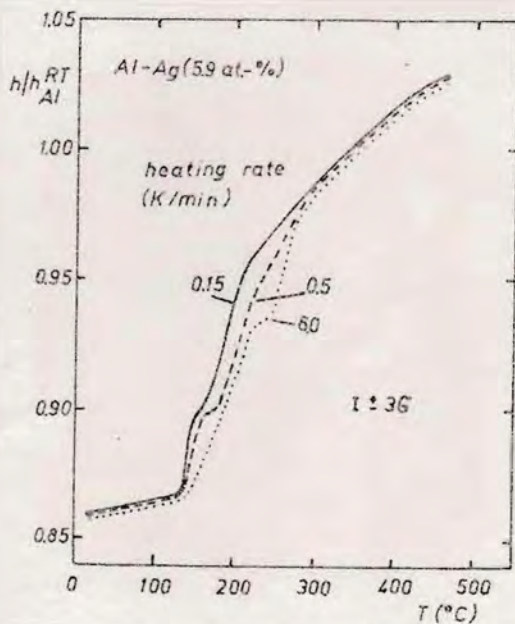


Abb.25 Die Peakhöhe h der WK-Meßtechnik in Abhängigkeit von der Temperatur beim isochronen Aufheizen mit den in Bild angegebenen Aufheizraten.

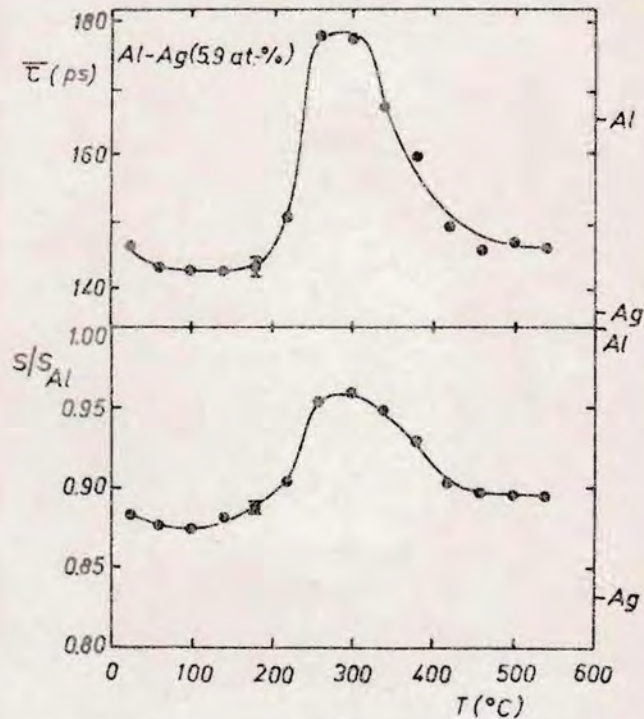


Abb.26 Die mittlere Positronenlebensdauer und der S-Parameter der DB-Meßtechnik in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur, bei der die Proben jeweils 40 min ausgelagert wurden. Sie wurden anschließend zu RT abgekühlt und gemessen.

Zum Studium der Aufheizratenabhängigkeit wurde die Peakhöhe der WK-Meßtechnik in Abhängigkeit von der Temperatur beim isochronen Aufheizen für die Aufheizraten 0.15 K/min, 0.5 K/min und 6.0 K/min ermittelt. Die Kurven wurden graphisch geglättet. Zur Normierung wurde vor Beginn der Aufheizung jeweils eine WK-Kurve gemessen und der normierte N-Parameter bestimmt. Die LD-Spektren wurden bei RT gemessen. Dafür wurden die Proben bei den auf der Abszisse angegebenen Temperaturen ausgelagert (Abb. 25) und dann langsam innerhalb von 10 min zu RT abgekühlt. Zur besseren Vergleichsmöglichkeit mit den Peakhöhenkurven wurde nach jeder LD-Messung eine S-Parametermessung mit Hilfe der DB durchgeführt, wobei die Proben-Quelle-Anordnung

nicht verändert wurde. Die Auslagerungszeit betrug jeweils 40 min, so daß sich eine integrale Aufheizrate von 1 K/min ergab.

Die Peakhöhenkurven zeigen ebenso wie die oben beschriebene S-Parametereufheizkurve (Abb. 23) bei etwa 140 °C einen steilen Anstieg. Dieser Anstieg ist für die bei RT gemessenen S-Parameter und für die mittlere LD \bar{T} nicht festzustellen. Sehr wahrscheinlich ist er darauf zurückzuführen, daß sich der Ag-Gehalt der GPZ zu verringern beginnt. Das steht in guter Übereinstimmung mit der metastabilen Phasengrenzlinie der GPZ-Auflösung des Phasendiagrammes (nach /55/, S. 214), wo sich der Ag-Gehalt bei etwa 130 °C zu verringern beginnt. Aus Abb. 24 wird weiter deutlich, daß dieser Punkt nicht von den gewählten Aufheizraten abhängig ist. Das Diffusionsverhalten der Ag-Atome hat sich gegenüber RT erhöht. Dafür spricht auch die Tatsache, daß dieser Übergang der η -GPZ zu den silberärmeren ξ -GPZ für die langsam zu RT abgekühlten Proben nicht zu beobachten ist, denn das bedeutet, daß während des zehnminütigen Abkühlprozesses die ξ -GPZ wieder Ag aufnehmen und zu den η -GPZ werden. Dieses reversible Verhalten wurde ebenfalls in /53/ bei Auslagerungstemperaturen zwischen 150 °C und 190 °C beobachtet.

Für den Knickpunkt der Kurve, der für die S-Parametereufheizkurve bei etwa 170 °C auftritt, ist eine deutliche Temperaturabhängigkeit zu verzeichnen. So verschiebt er sich von 170 °C (0,15 K/min) zu 195 °C (0,5 K/min) und schließlich zu 240 °C bei einer Aufheizrate von 6 K/min. Für den Vergleich mit den Ergebnissen von Abb. 25 interpoliert man für eine Aufheizrate von 1 K/min eine Temperatur für den erneuten steilen Anstieg der Kurve von etwa 210 °C. Bei dieser Temperatur erhöht sich auch die mittlere LD \bar{T} . Da dieser Anstieg den Wert für die Annihilation in der Al-Matrix ($\tau_{Al} = 165$ ps) noch übersteigt, muß geschlußfolgert werden, daß für diesen zweiten Anstieg der zunehmende Einfang der Positronen in Defekte mit offenem Volumen verantwortlich ist. Hierfür kommen Defekte in Frage, die in die Grenzfläche zwischen Matrix und Ausscheidung eingebaut wurden. Da die γ' -Teilchen nach /55/ sehr große Abstände von-

einander besitzen (einige μs), kann man die hier aufgeführten Ergebnisse nur dann widerspruchsfrei miteinander vereinbaren, wenn man annimmt, daß die ϵ -GPZ unter Abbau der Kohärenzspannungsfelder teilkohärent werden. Dieser Prozeß ist nicht mehr reversibel, d.h. nach dem Abkühlen zu RT bleiben diese Positronenfallen bestehen. Vergleicht man die Kurven der Abb. 26 mit den Ergebnissen der RKWS-Experimente, so läßt man einen kritischen Radius von etwa 5 nm ab. Die Teilchen haben dabei mittlere Abstände von etwa 30 nm. Damit wird deutlich, daß für diesen Übergang zur Teilkohärenz ein bedeutendes Teilchenwachstum notwendig ist. Infolgedessen wird der kritische Radius bei größer werdender Aufheizrate bei höheren Temperaturen erreicht, wie das auch für den Übergang der ellipsoidalen GPZ zu den d_p^1 -Teilchen in Al-Zn der Fall war (Kap. 4.1.3.). Im Laufe der weiteren Erwärmung vergrößern die Ausscheidungen weiter, so daß die Peakhöhen durch zunehmende Annihilation der Positronen aus der Al-Matrix bestimmt werden: Die PA wird für die weiteren Ausscheidungsprozesse (Bildung der γ^1 - und γ^2 -Phase) unempfindlich. Die Aufheizkurve der LD- und DB-Messungen durchläuft ein Maximum, um bei 550 °C etwa den Wert zu erreichen, der nach dem Abschrecken gemessen wurde. Ursache ist die zunehmende Bildung von GPZ beim Abkühlen der Probe aus den Ag-Atomen, die beim Aufheizen entsprechend dem Phasendiagramm in Lösung gegangen waren (vgl. Abb. 21). Diese GPZ, deren Konzentration mit zunehmender Auslagerungstemperatur entsprechend dem wachsenden Anteil des in Lösung gegangenen Silbers anwächst, binden Positronen und überlagern zunehmend die Annihilationsergebnisse in den teilkohärenten ϵ -GPZ.

4.4. Die Legierung Al-Cu (1,9 At.-%)

4.4.1. Allgemeines Ausscheidungsverhalten

Die Legierungen der Al-Cu-Reihe können als die klassischen Ausscheidungslegierungen bezeichnet werden. Hier wurde der Effekt der Ausscheidungshärtung erstmalig beobachtet. Auch die GUINIER-PRESTON-Zonen wurden erstmalig in einer Al-Cu-Legierung gefunden. Daher existieren zahlreiche Arbeiten, die sich mit

das komplexen Ausscheidungsverhalten dieser Legierungen beschäftigen. In folgenden sollen einige Informationen über die Ausscheidungssequenz gegeben werden, die Übersichtsartikeln entnommen wurden /1/, /35/ und /87/ bis /89/.

Auch in dieser Legierung bilden sich die stabilen Gleichgewichtsausscheidungen (vgl. Abb. 27), die mit Θ bezeichnet werden (CuAl_2), nicht unmittelbar nach dem Abschrecken. Es entstehen zunächst der Al-Matrix ähnlichere metastabile Zwischenprodukte, die mit GP1, Θ'' (oder GP2) und Θ' bezeichnet werden.

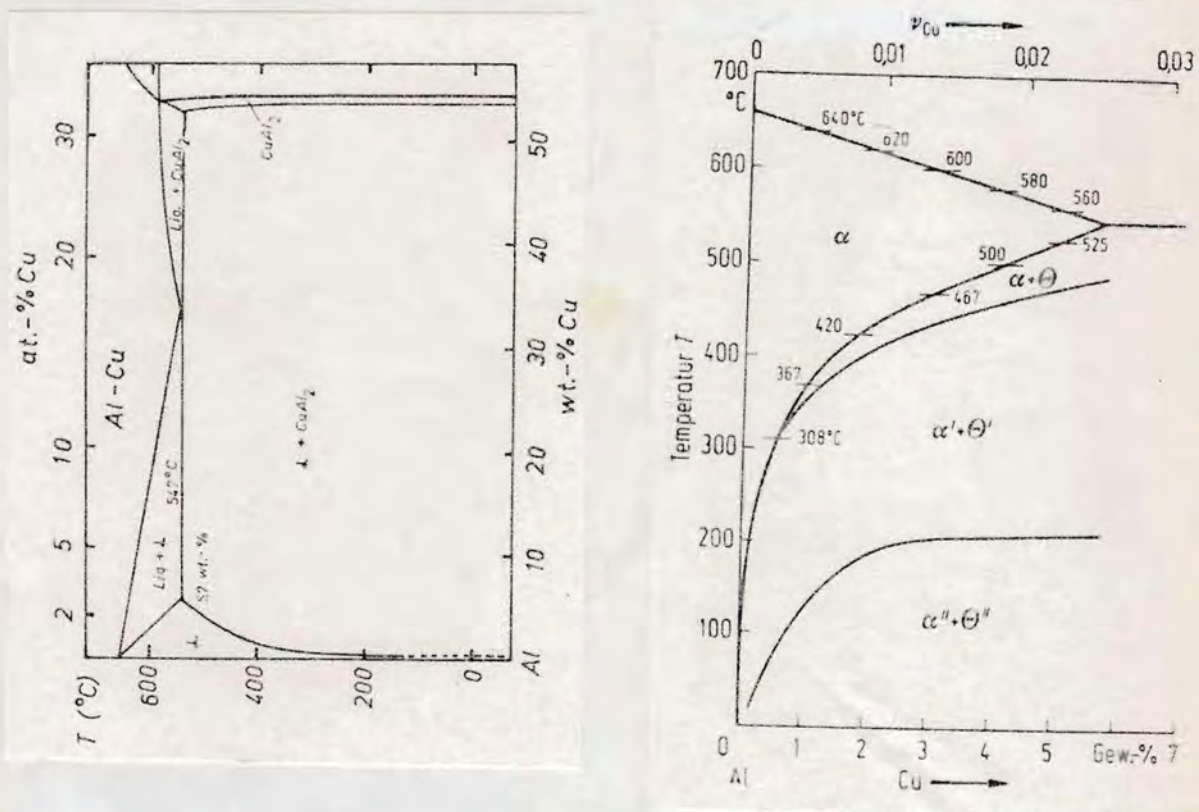


Abb. 27 Die Al-reiche Seite des Phasendiagrammes Al-Cu. Die rechte Abbildung zeigt den Ausschnitt mit dem Gebiet der lückenlosen Mischbarkeit α und die metastabilen Linien der Bildung von Θ'' bzw. Θ' aus α (nach /88/).

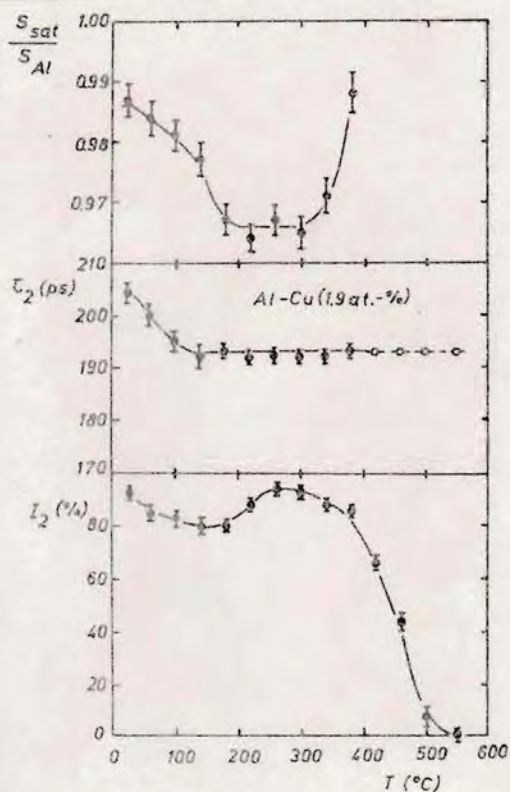
Die sich nach dem Abschrecken zu RT bildenden GPZ sind plattenförmig und besetzen (100)-Ebenen der Al-Matrix, wobei sie nach /1/ aus einzelnen einatomaren Cu-Schichten bestehen sollen. Neueren Arbeiten zufolge haben diese Zonen, die mit GP1 bezeichnet werden, jedoch eine dreidimensionale Struktur aus meh-

raren Atomelagen Cu und enthalten in ihrem Inneren und an ihrer Oberfläche Leerstellen /85/. Bei fortschreitender Alterung bilden sich aus den GP1 die θ'' -Teilchen, die auch als GP2 bezeichnet worden. Sie stellen eine Oberstruktur einzelner GP1 dar, wobei sie bis zu 25 Atomelagen völlig kohärent zur Al-Matrix sein können. Die GP1 und θ'' -Teilchen haben eine geringe Größe und werden in großer Zahl (2 nm Radius, 10^{20} Teilchen pro cm^3 für GP1 nach /90/) homogen in der Matrix gebildet. Die θ' -Ausscheidungen kristallisieren im Flußsteggitter und sind teilkohärent. Die Gleichgewichtsausscheidungen θ (CuAl_2) sind tetragonal und inkohärent. Diese teil- bzw. inkohärenten Teilchen erreichen nach kurzer Auslagerungszeit bei 300 °C Größen von einigen hundert Nanometern und Teilchenabstände von mehreren Mikrometern /88/. Daher ist zu erwarten, daß die PA besonders empfindlich für die Prozesse der Bildung der GP1 und θ' -Teilchen ist.

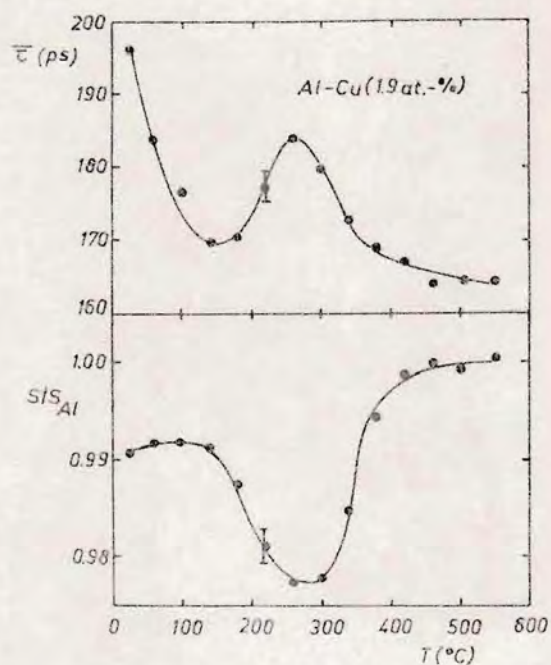
4.4.2. Die Ausscheidungsfolge beim isochronen Aufheizen

Die meisten der bisher erschienenen Arbeiten, die die Einsatzmöglichkeiten der PA zum Studium von Ausscheidungsprozessen untersuchen, beschäftigen sich mit Al-Cu (/91/ bis /96/). Es wurden ausschließlich die Impulsmeßtechniken DB und WK eingesetzt, die sich unter anderem zum Studium der Ausheilkinetik von Defekten in Metallen und Legierungen ausgezeichnet bewährt haben. Wie jedoch auch in diesem Kapitel gezeigt werden wird, ist die Interpretation entsprechender Ergebnisse bei der Untersuchung von Ausscheidungsprozessen wegen der Vielfalt der Lokalisationenmöglichkeiten unsicher. So sind selbst qualitative Aussagen über den Annihilationsort und den Lokalisationsgrad eher spekulativ. Nur die kombinierte Anwendung von DB- (bzw. WK-) und LD-Messungen bei gleichen Probenbedingungen erlaubt weitgehend abgesicherte Aussagen. Die LD-Meßtechnik reagiert sehr empfindlich beim Auftreten von Defekten mit offenem Volumen (Leerstellen, Leerstellenagglomerate, Versetzungen) und läßt unter Umständen die Bestimmung des Anteils der lokalisierten Positronen zu. Diese Größe kann benutzt werden, um den

Sättigungsparameter der DB zu beruhen. Dieser gestützt Aus-
 sagen zur chemischen Umgebung des Annihilationsortes.
 Entsprechend kombinierte Experimente wurden an der Legierung
 Al-Cu(1.9) durchgeführt. Die Proben wurden 12 h bei 540 °C ho-
 mogenisiert und zu RT abgeschreckt. Dort wurden sie 24 h aus-
 gelagert. Vor jeder Messung wurden die Proben 3.5 h bei der
 Auslagerungstemperatur in Muffelofen getempert und dann inner-
 halb von 10 min zu RT abgekühlt, so die Messungen der LD- und
 DB-Spektren mit der selben Proben-Quelle-Anordnung ausgeführt
 wurden. Die integrale Aufheizrate betrug 0,2 K/min.
 Abb. 28a zeigt die Ergebnisse der zweikomponentigen Zerlegung
 der LD-Spektren. Dargestellt wurden die LD der zweiten Kompo-
 nente τ_2 , deren Intensität I_2 und der oben erwähnten Sätti-
 gungsparameter der DB S_{sat}/S_{Al} , der aus dem in Abb. 28b dar-
 gestellten gemessenen S-Parameter und dem Anteil der eingefan-
 genen Positronen berechnet wurde (nach Gl. 3.11 und Gl. 3.12).
 In Abb. 28b wurde zusätzlich die mittlere LD $\bar{\tau}$ dargestellt.



a)



b)

Abb. 28 Die Ergebnisse der Zweikomponentenzerlegung der LD-
 Spektren und der berechnete Sättigungs-S-Parameter
 der DB (Abb. 28a) sowie die integralen Annihilations-
 parameter mittlere LD $\bar{\tau}$ und S-Parameter (Abb. 28b).

Nach der RT-Vorauslagerung erhält man eine Zerlegung des LD-Spektrums mit $\tau_2 = 205$ ps und $I_2 = 93$ %. Der berechnete Sättigungs-S-Parameter liegt wenig unterhalb des Aluminiumwertes ($S_{\text{sat}}/S_{\text{Al}} = 0.987$). Die hohe LD τ_2 ist ein eindeutiges Indiz, daß die Positronen aus Defekten annihilieren. Dafür kommen nach Homogenisieren und Abschrecken nur Leerstellen in Frege, Leerstellenringe, die ebenfalls Positronen lokalisieren können, treten bei einem Cu-Gehalt der Legierung von $C_{\text{Cu}} > 1$ At.-% nicht sehr auf /88/. Vergleicht man den Wert der LD der zweiten Komponente τ_2 , die im Bild des einfachen Trappingsmodells mit einer Defektart defekttypisch ist, mit der Lebensdauer für die Annihilation in Leerstellen der Al-Matrix $\tau_{\text{v}}^{\text{Al}} = 240$ ps, so wird deutlich, daß die Umgebung der Leerstelle nicht aus 12 Al-Atomen oder 11 Al-Atomen und einem Cu-Atom bestehen kann. Vielmehr muß davon ausgegangen werden, daß die Positronen in Leerstellen in kupferreicher Umgebung annihilieren, denn wegen der hohen Elektronendichte des Kupfers erhält man für reines Kupfer einen niedrigeren Wert als für Al /97/:

$\tau_{\text{Cu}} = 122$ ps, $\tau_{\text{Al}} = 165$ ps bzw. $\tau_{\text{v}}^{\text{Cu}} = 176$ ps, $\tau_{\text{v}}^{\text{Al}} = 240$ ps (Fehler: ± 3 ps) für die Annihilation aus Leerstellen. Das wird durch den berechneten S-Parameter für Sättigungseinfang bestätigt. Für die Annihilation aus Einfachleerstellen in der Al-Matrix, auch wenn diese an isolierte Cu-Atome gebunden wären, würde man einen S-Parameter von etwa 1.05 erhalten (vgl. Kap. 3.1.). Die beobachtete Verringerung läßt sich auch hier durch einen hohen Cu-Anteil an den die Leerstellen umgebenden Atomen erklären, denn der S-Parameter für die Annihilation in reinem Kupfer ist auf Grund des hohen Anteils der annihilierenden gebundenen Elektronen mit hohen Impulsen bedeutend niedriger als in Al ($S_{\text{Cu}}/S_{\text{Al}} = 0.792 \pm 0.004$).

Wenn die Verhältnisse komplizierter und zwei Typen von Lokalisationszentren vorhanden sind, ist zu deren getrennten Beobachtung eine dreikomponentige Zerlegung der Spektren erforderlich, die auf Grund der begrenzten Zeitauflösung und Stabilität des LD-Spektrometers beim heutigen Stand der Meßtechnik nicht durchführbar ist. Aber auch in diesem Fall läßt sich aus den gewonnenen Ergebnissen der Zweikomponentenzerlegung eindeutig schlußfolgern, daß ein großer Teil der Positronen in

Leerstellen in kupferreicher Umgebung annihilieren. Mit großer Wahrscheinlichkeit sind diese Kupferstossglomerate die GP1, die, wie oben bereits erwähnt, Leerstellen enthalten sollen (/85/ und /98/). Das wurde mit Hilfe der sogenannten "Ascendenden"-Methode (Feldionmikroskop mit nachgeschalteten Messenspektrometer) bereits beobachtet. In diesem Fall ist es unerheblich, ob die kupferreichen GP1 auch ohne Leerstellen attraktive Positronenfallen darstellen würden, d.h. ob die Positronenpseudopotentialdifferenz V_0 (Gl. 3.3) positiv ist oder nicht. Die durch dieses Gebiet diffundierenden Positronen werden in jedem Fall durch die Leerstellen gebunden.

Während der ersten Aufheizschritte bis 160 °C verringert sich die LD/τ_2 auf einen Wert von 192 ps und der S-Parameter S_{sat}/S_{Al} von 0,987 auf etwa 0,955. Beide Parameter sind dann bis 300 °C konstant. Das Abklingen der Parameter begleitet die Umformung der GP1 zu den Θ^H -Teilchen, die bei etwa 170 °C abgeschlossen ist (/99/, /55/ und /91/). Offenbar spiegelt diese Verminderung eine Vergrößerung des Anteils der Cu-Atome in der Umgebung der Leerstelle wider. Das kann man darauf zurückführen, daß die an der Grenzfläche der GP1 zur Al-Matrix vorhandenen Leerstellen beim Bilden der mehrlagigen Θ^H -Teilchen nun im Inneren der kupferreichen Ausscheidungen wiederzufinden sind.

Die starken Änderungen des gemessenen S-Parameters sowie der mittleren LD/τ (Abb. 28b) im Temperaturbereich von 150 °C bis 300 °C sind daher einzig auf die Veränderung der Konzentration der Positronenfallen zurückzuführen. Der Typ der Falle ändert sich nicht. Die Intensität I_2 ist ein Maß für die Konzentration der Positronenfallen. Sie verringert sich während der ersten Aufheizschritte, da die Zahl der GP1-Zonen bei der Bildung der Θ^H -Teilchen abnimmt. Mit zunehmender Temperatur steigt die Diffusionsfähigkeit der Cu-Atome, so daß die Ausscheidungen weiter wachsen können und damit die Einfangrate in die Defekte und I_2 zunehmen. Die fortschreitende Vergrößerung und Auflösung der Θ^H -Teilchen führt dann bei höheren Temperaturen zur schnellen Verringerung von I_2 .

Oberhalb von 300 °C steigt der Sättigungs-S-Parameter steil an.

während die LD τ_2 konstant bleibt. Die sich in diesem Temperaturintervall bildenden teilkohärenten Θ^1 -Teilchen könnten hier zunehmend als Einfangzentren wirken. Bei der Annihilation in der Grenzfläche zwischen Ausscheidung und Matrix könnte der Anteil der Al-Atome in der Umgebung des Annihilationsortes wieder steigen, was zum beobachteten Anstieg von $S_{\text{sat}}/S_{\text{Al}}$ führen würde. Die Klärung der Verhältnisse im Temperaturbereich $T_0 > 300^\circ\text{C}$ bedarf daher weiterer Experimente. Vergleicht man die Ergebnisse der S-Parametermessung mit denen der Literatur (Abb. 1 in /94/, Kurve für Al-Cu (4 Gew.-%)), so stellt man eine sehr gute Übereinstimmung fest. Auch dort ist die Kurve bei 150°C etwa konstant, erreicht ihr Minimum bei 270°C und steigt bei etwa 350°C wieder steil an. Die dort vertretene Interpretation weicht jedoch von der oben gegebenen wesentlich ab. So wird aus der Tatsache, daß sich der S-Parameter während der Umbildung der GP1 zu den Θ^1 -Teilchen bis 150°C nicht ändert, geschlossen, daß die PA für diesen Prozeß unempfindlich sei. Aber bereits die mittlere LD, die von der Unsicherheit der Mehrkomponentenzerlegung frei ist, zeigt das Gegenteil. Der S-Parameter ist sowohl von der Konzentration der Einfangzentren als auch von der chemischen Umgebung des Annihilationsortes abhängig. Im vorliegenden Fall ändern sich beide Einflußfaktoren in gegenläufiger Tendenz, so daß es zur angegebenen Fehlinterpretation kam. Das ausgeprägte Minimum bei 270°C wurde von den oben zitierten Autoren als große Empfindlichkeit der PA für die Bildung der teilkohärenten Θ^1 -Phase interpretiert. Die LD-Ergebnisse dieser Arbeit zeigen jedoch, daß sich der Typ der Positronenfalle, der dieses Minimum hervorruft, bereits bei 170°C ausgebildet hat und sich im folgenden Verlauf der Ausscheidung nicht mehr ändert. Die Θ^1 -Teilchen bilden sich jedoch erst bei langer Auslagerung um 250°C und können daher nicht für dieses Minimum verantwortlich gemacht werden. Es wird deutlich, daß erst die Kombination von LD- und Impulsmeßtechniken zuverlässige Aussagen über den Lokalisationsgrad und die chemische Umgebung des Annihilationsortes gestatten.

4.5. Die Legierung Al-Si (1 At.-%)

4.5.1. Allgemeines Ausscheidungsverhalten

Technisch interessante und moderne Al-Legierungen sind ternärer oder quaternärer Natur. Al-Si ist eine Ausnahme einer technisch interessanten binären Legierung. Golddraht wird weltweit durch Al-Si(1)-Mikrodraht zum Bonden von Schaltkreisen der Mikroelektronik abgelötet. Für die Erarbeitung der Technologie der Mikrodrahtherstellung sind detaillierte Kenntnisse des Ausscheidungsverhaltens der Legierung unerlässlich.

Abb. 29 zeigt die Al-reiche Seite des Phasendiagramms des Systems Al-Si (nach /55/). Das Gebiet lückenloser Mischbarkeit erstreckt sich bei 577 °C bis 1,58 At.-% Si in Al.

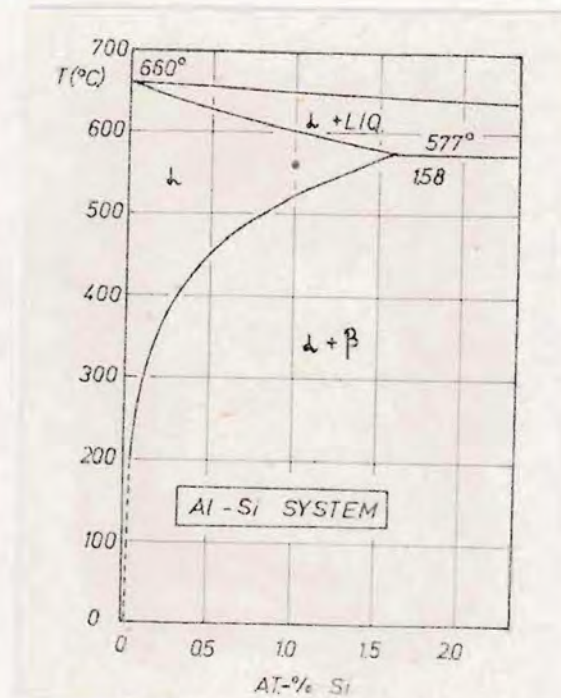


Abb. 29 Die Al-reiche Seite des Phasendiagramms des Systems Al-Si (nach /55/).

Bei RT ist Si in Al fest unlöslich. Bei der Ausscheidung des Si kommt es in Gegensatz zu den vorher behandelten Legierungen nicht zu metastabilen Zwischenprodukten. Das Si scheidet sich sofort in seiner Diamantstruktur mit 20 % größerem Atomvolumen aus. Die Größe und die Zahl dieser Ausscheidungen hängt dabei entscheidend von der Probenbehandlung ab. In /100/ wird diese

Zahl zwischen 10^6 und 10^{14} Teilchen/cm³ angegeben. Verantwortlich für dieses Verhalten ist offensichtlich die Zahl der Leerstellen, die sich nach dem Abkühlen von der Homogenisierungstemperatur bei RT noch in der Al-Matrix befinden: Nach dem Abschrecken zu RT und anschließendes Auslagern der Probe bei Temperaturen zwischen 200 °C und 400 °C ist die Teilchendichte sehr hoch. Unterbricht man dagegen den Abschreckungsprozess zu RT für 10 sec bei 200 °C und lagert man anschließend bei höheren Temperaturen aus, so erhält man sehr große Teilchen (einige µm) mit sehr großen mittleren Abständen. In diesem Fall geht außerdem der Ausscheidungsprozess langsamer vonstatten, d.h. um eine vergleichbare Menge Si auszuschcheiden, wird eine längere Zeit benötigt (vgl. Abb. 34, Kap. 4.5.2.). Die Ursache für diese starke Abhängigkeit der Ausscheidungsvorgänge ist im heterogenen Keimbildungsprozess zu suchen, in dem die Überschüßkristalle eine bedeutende Rolle spielen. Sie haben dabei drei Funktionen: 1. Sie erhöhen die Diffusionsfähigkeit der Si-Atome bei RT erheblich, denn der Diffusionskoeffizient für Si in Al ist gering (10^{-13} ... 10^{-14} cm² · s⁻¹ /100/). 2. Das Atomvolumen des ausgeschiedenen Si ist 20 % größer als das der Al-Matrix. Es werden daher Leerstellen zum Aufbau des Si-Diamantgitters in der Al-Matrix benötigt. 3. Die Leerstellen sind für die Bildung der Keime direkt verantwortlich, für die in der Literatur entweder in Versetzungsringe kondensierte Leerstellen oder dreidimensionale Leerstellenagglomerate angegeben werden. Die oben zitierten Autoren diskutieren in /100/ zunächst beide Möglichkeiten und stellen später eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse ihrer Experimente mit dem Modell der Versetzungsringe als Keimzentren fest /101/. Auch in jüngeren Arbeiten wird dieses Modell benutzt /102/ bis /104/. Eine Reihe von Autoren bevorzugt dagegen das Modell der Leerstellenagglomerate als Ausscheidungskeime /105/ bis /111/. So wurde in /109/ festgestellt, daß sich die Versetzungsringe vor dem Beginn der Ausscheidung aufgelöst haben und in Al-Ge, deren Ausscheidungsverhalten dem der Al-Si-Legierungen sehr ähnlich ist, keine Versetzungsringe beobachtet werden. In /110/ wurde die Eigenschaft des Si in einer komplexeren Legierung dargestellt, die Tendenz zur Bil-

ding von Leerstellenringen zu unterdrücken. In /106/ bis /108/ wird für Al-Ge sehr ausführlich ein atomares Keimbildungsgesamtheit angegeben, wobei die Keime aus Ge-Atom-Leerstellen-Agglomeraten bestehen sollen. Es wird ferner angenommen, daß sich keine Leerstellenagglomerate mit $n \leq 10$ bilden.

So ist die Frage, ob die Keime der Ausscheidung durch Versetzungsringe oder Leerstellenagglomerate gebildet werden, oder ob beide Prozesse eine Rolle spielen, noch nicht völlig geklärt.

4.5.2. Das Ausscheidungsverhalten beim isochronen Aufheizen

Zur Studium der Ausscheidungsprozesse wurden isochrone Aufheizexperimente mit Hilfe der PA, der Röntgendiffraktometrie und der Mikrohärtete durchgeführt. Die Proben wurden jeweils 5 h homogenisiert und in Wasser (RT) abgeschreckt. Sie wurden im Muffelofen jeweils 30 min ausgelagert und langsam (innerhalb von 10 min) zu RT abgekühlt, wo die LD- und DB-Spektren gemessen wurden. Abb. 30 zeigt das Ergebnis der zweikomponentigen Zerlegung der LD-Spektren.

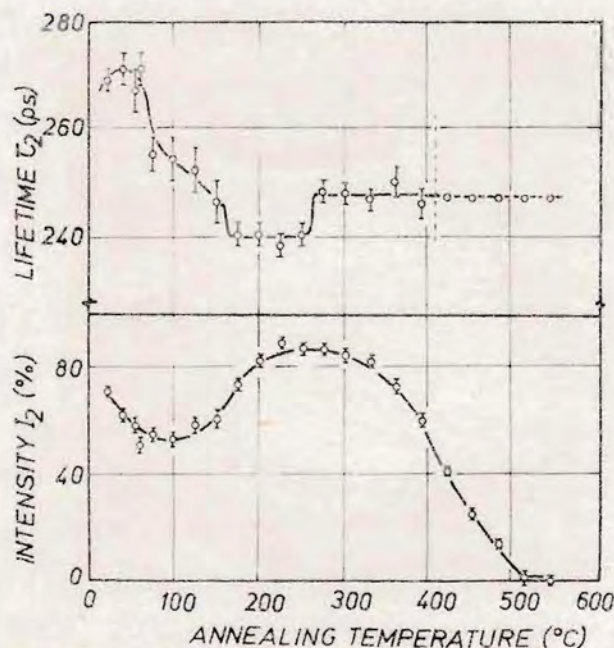


Abb. 30 Ergebnisse der Zweikomponentenzerlegung der LD-Spektren für ein isochrones Aufheizexperiment mit der Legierung Al-Si(1)

Dargestellt wurde die LD und die Intensität der zweiten Komponente in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur. Bei RT wurden Werte von $\tau_2 = 270$ ps und $I_2 = 72$ % erhalten. LD'n über 250 ps wurden bisher nur im Zusammenhang mit der Positronenlokalisierung in Leerstellenagglomeraten beobachtet (vgl. Kap. 3.1.). Entsprechend /41/ haben die Agglomerate in Al bei der oben angegebenen LD eine mittlere Zahl von Leerstellen von $n = 2$. Der Wert für die LD τ_2 war dabei sehr empfindlich von den Abschreckbedingungen abhängig. So wurden nach den Abschrecken Werte zwischen 240 ps ($n = 1$) und 300 ps ($n \approx 3$) beobachtet. Diese Leerstellen bzw. Leerstellenagglomerate sind durch Si-Atome stabilisiert, denn die Einfangrate für die Positronenlokalisierung in diesen Fällen ändert sich bei RT nur sehr langsam (vgl. Abb. 38, Kap. 4.5.3.), während sich die Konzentration von Einfach Leerstellen in reinem Al bei 25 °C alle 5 min um den Faktor 3 verringert.

Die Positronenlokalisierung durch Versetzungsringe ist zwar prinzipiell möglich, aber im vorliegenden Fall sicher zu vernachlässigen, da deren Konzentration nach /100/ bei etwa 10^{14} cm^{-3} mit einer Linienlänge von 10^9 cm/cm^{-3} zu niedrig ist, um den oben beobachteten Einfang von $\eta = 50$ % aller Positronen zu verursachen. Nach Gl. 3.6 und Gl. 3.11 ist für die angegebene Linienlänge der Versetzungsringe ein Anteil von $\eta = 1,6$ % lokalisierter Positronen unter der Voraussetzung, daß keine anderen Fallen existieren, zu erwarten. Gegen die Möglichkeit der Positronenlokalisierung in den Versetzungsschleifen als dominierende Positronenfalle spricht ebenfalls, daß noch in keinem Fall dabei eine Erhöhung der LD auf Werte bis zu 300 ps beobachtet wurde. Man kann daher mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die Positronen bei RT durch Leerstellenagglomerate lokalisiert werden, die durch Si-Atome stabilisiert werden.

Während der ersten Aufheitzschritte bis 180 °C verringert sich die LD τ_2 bis zu 240 ps, den Wert für die Annihilation aus Leerstellen oder Versetzungen. Isolierte Einfach Leerstellen und auch Versetzungsschleifen kommen hier als Fallentyp nicht in Frage, da beide Defekttypen bei dieser Temperatur ausgeheilt

sind /109/. Die Positronen werden sehr wahrscheinlich in der Grenzfläche zwischen den sich bildenden Si-Ausscheidungen und der Al-Matrix lokalisiert. Diese Grenzfläche ist im Sinne einer Großwinkelkerngrenze defektreich, da die Ausscheidungen völlig inkohärent zur Matrix sind. Es handelt sich um den dritten Typ von Positronenfallen entsprechend der Klassifikation nach Kap. 3.2., Abb. 6. Der Rückgang der LD τ_2 von 270 ps auf 240 ps ist daher auf die Umwandlung der Si-Atom-Leerstellen-Agglomerate in zunächst noch kleine (vgl. Abb. 31) Si-Ausscheidungen zurückzuführen. Die Leerstellen erleichtern bei diesem Prozeß die Si-Diffusion und ermöglichen die Bildung des 20 % größeren Si-Dissentgitters in der Al-Matrix. Die Intensität I_2 nimmt zunächst ab, da die Zahl der Leerstellenagglomerate bei der Bildung der ersten Si-Ausscheidungen abnimmt. Mit zunehmender Diffusionsfähigkeit der Si-Atome wachsen diese Ausscheidungen und die Wahrscheinlichkeit des Einfanges in die größer werdenden Grenzflächen erhöht sich. Die Intensität I_2 erhöht sich wieder.

Bei 250 °C ist ein leichter Anstieg der LD τ_2 zu beobachten. Bei dieser Temperatur wurde der Übergang von den zunächst kugelförmigen zu plattenförmigen, größeren Si-Ausscheidungen beobachtet /101/. Dieser Anstieg ist daher möglicherweise auf eine damit verbundene Änderung der Struktur der Grenzfläche zurückzuführen. Der Typ der Positronenfallen ändert sich im weiteren Ausscheidungsverlauf nicht mehr. τ_2 bleibt konstant. Die Intensität verringert sich oberhalb von 300 °C zunehmend, da die Ausscheidungen immer weiter vergrößern.

Mit vergleichbaren Bedingungen wurde eine Al-Si(1)-Probenscheibe (15 x 30 x 1 mm³) mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie und der Mikrohärtetechnik untersucht.

In Abb. 31 und Abb. 32 wurden die Ergebnisse dargestellt. In Abb. 31 wurde die Integralintensität und die Halbwertsbreite des Si-(111)-Reflexes in der Al-Si(1)-Legierung in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur dargestellt. Die Probe wurde nach jeder Auslagerung zu RT abgekühlt. Es machten sich erhebliche Meßzeiten erforderlich, um Änderungen des sehr intensi-

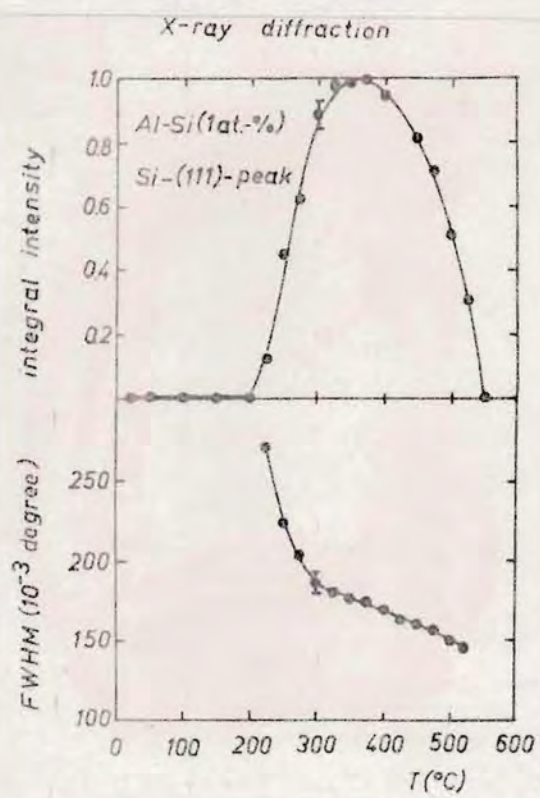


Abb. 31 Die Integralintensität und die Halbwertsbreite des Si-(111)-Reflexes in Al-Si(1) beim isochronen Aufheizen.

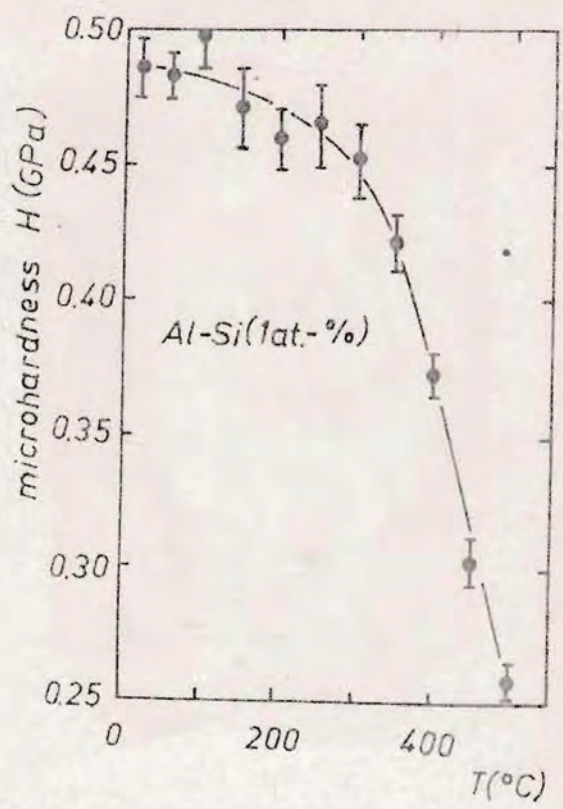


Abb. 32 Die VICKERS-Mikrohärte von Al-Si(1) beim isochronen Aufheizen. Die Härte wurde jeweils nach Abkühlen bei RT bestimmt.

stetschwachen Reflexes mit ausreichender statistischer Genauigkeit zu bestimmen. So wurde der Reflex mit 40 Punkten und 20 min/Pkt. vermessen. Die in Abb. 31 dargestellten Parameter wurden aus diesen Spektren mit Hilfe eines GAUSS-NEWTON-MARQUARDY-Iterationsverfahrens bestimmt. Dabei wurde der Röntgenreflex als Gaußkurve und der Untergrund als Gerade angepaßt. Es wird deutlich, daß bis 200 °C noch kein wesentlicher Anteil des Si ausgeschieden wurde. Die von der PA bis zu dieser Temperatur registrierten Prozesse sind daher submikroskopischer Natur. Erst oberhalb von 200 °C setzt die Ausscheidung "makroskopischer" Mengen von Si ein. Die Menge des ausgeschiedenen Materials erreicht bei etwa 350 °C ihr Maximum, um sich entsprechend des Phasendiagramms bis zum Erreichen der Phasengrenzlinie auf Null zu verringern. Die Lage der Reflexe blieb

innerhalb des Meßfehlers konstant und entspricht dem Wert, der für reines polykristallines Si bestimmt wurde, d.h. die Gitterkonstante der Si-Ausscheidung erfährt beim Wachstum keine Veränderungen. Die Halbwertsbreite der Reflexe verringerte sich jedoch deutlich. Nach /112/ können für die anfänglich beobachtete Linienverbreiterung im vorliegenden Fall zwei Ursachen in Frage: Die Verbreiterung durch Gitterverzerrungen bzw. durch die sogenannten Teilchengrößenverbreiterung, die bei Teilchen mit einer mittleren Größe unter $0,1 \mu\text{m}$ infolge der unzureichenden Zahl von an der Interferenz beteiligten Ebenen zu beobachten ist. Die letztgenannte Ursache ist zumindest zutreffend, da die Teilchen im Temperaturbereich bis 250°C geringere Durchmesser aufweisen (vgl. /100/ oder Abb. 37). Die Mikrohärtigkeit ändert sich bis 300°C nur geringfügig. Sie ist damit für die Kinetik der Keimbildung und der beginnenden Ausscheidung nicht empfindlich. Jedoch erhöht sich nach /100/ die Härte gegenüber den Proben, bei denen die Leerstellen durch die oben beschriebene unterbrochene Abschreckung ausgeheilt wurden. Es handelt sich demnach nicht um die Monokristallhärtigkeit, sondern die vergrößerte Härte ist auf das Vorhandensein der Leerstellenagglomerate (und evtl. der Leerstellenringe) sowie nach deren Verschwinden bei etwa 150°C auf die Wechselwirkung der Versetzungen mit den bereits entstandenen Si-Ausscheidungen zurückzuführen, deren Zahl stark von den Abschreckbedingungen abhängig ist. Mit dem zunehmenden Wachstum und der damit verbundenen Vergrößerung der Ausscheidungen sinkt dann auch die Härte oberhalb von 300°C stark ab. Zur Vervollständigung der Ergebnisse der isochronen Aufheizexperimente seien noch die integralen Parameter der PA mittlere $LD \bar{T}$ und S-Parameter der DB angegeben (Abb. 33).

Diese Parameter werden sowohl von den sich im Laufe des Experimentes ändernden charakteristischen Annihilationsparametern der Positronenfälle, die des Sättigungseinfang entsprechen und der sich ebenfalls ändernden Konzentration dieser Fallen bestimmt. Sie sind daher hinsichtlich der Beschreibung der ablaufenden Ausscheidungsprozesse weniger aussagefähig als die zweikomponentige Zerlegung der LD-Spektren.

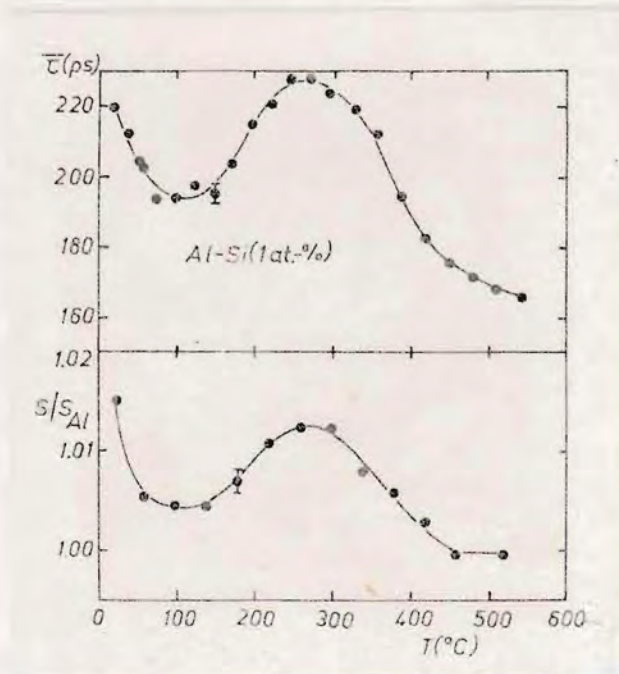


Abb. 33 Die mittlere LD $\bar{\tau}$ und der S-Parameter für das isochrone Aufheizexperiment nach Abb. 30 in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur.

Beide Parameter verringern sich während der ersten Aufheizechritte entsprechend der Verringerung der Zahl der Si-Leerstellenagglomerate während der beginnenden Bildung der Si-Ausscheidungen. Mit deren Wachstum und der damit verbundenen Zunahme der Grenzflächen steigen sie wieder an, um während der folgenden Vergrößerung der Si-Ausscheidungen bis auf die Werte für reines, defektfreies Al abzusinken.

In der einzigen bisher existierenden Arbeit, die mit Hilfe der PA die Ausscheidungsprozesse in Al-Si studiert, wurde die DB-Meßtechnik ebenfalls in einem isochronen Aufheizexperiment eingesetzt [113]. Die dort erhaltene Aufheizkurve für Al-Si(1.29) ist der in Abb. 33 gezeigten in allen wesentlichen Merkmalen gleich. Die Erhöhung des S-Parameters bei RT wurde durch Positionenlokalisations an Leerstellenringen erklärt, die sich während oder unmittelbar nach dem Abschrecken gebildet haben sollen. Auf Grund der Ergebnisse der Zerlegung der LD-Spektren in zwei Komponenten muß dieser Vorstellung widersprochen werden.

Die erhaltene LD τ_2 (Werte bis 300 ps) belegt eindeutig, daß die Positronen durch Leerstellenagglomerate lokalisiert werden, die durch Si-Atome stabilisiert sein müssen. Auch wenn die Analyse mit nur zwei Komponenten fehlerhaft sein sollte und das Spektrum tatsächlich aus einer größeren Anzahl von Komponenten bestehen sollte, ist doch die für τ_2 erhaltene LD nicht anders als durch Leerstellenagglomerate zu erklären. Diese Agglomerate sind noch bis 150 °C nachweisbar (vgl. Abb. 30), wo die Leerstellenringe bereits nicht mehr stabil existieren /103/.

Es kann nach den vorliegenden Ergebnissen nicht ausgeschlossen werden, daß auch Leerstellenringe, deren Konzentration mit 10^{14} angegeben wurde /100/, als Keimzentren für die Ausscheidungen fungieren. Jedoch steht außer Frage, daß nach dem Abschrecken eine sehr große Zahl von Leerstellen-Si-Atome-Agglomeraten existieren, die bis 150 °C nachweisbar sind. Setzt man voraus, daß vorwiegend diese Agglomerate als Positronenfallen wirken, so erhält man nach Gl. 3.5 und Gl. 3.6 ihre Konzentration mit $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Die gemachte Voraussetzung ist sicher erfüllt, da die von Si-Atomen unabhängigen Leerstellen in der Al-Matrix bis zum Beginn der Messung ausgeheilt sind und die Leerstellenringe nur eine sehr geringe Einfangrate aufweisen, wie oben gezeigt wurde.

Das in /107/ bis /109/ vorgeschlagene statistische Modell der Keimbildung in Al-Ge, nach dem Leerstellen-Ge-Agglomerate als Keimzentren wirken sollen, ist daher sehr wahrscheinlich auch für die Al-Si-Legierungen zutreffend. Diese Aussage wird dadurch gestützt, daß in unserer Arbeitsgruppe vergleichend durchgeführte isochrone Aufheizexperimente mit Hilfe der PA für Al-Ge(0.1 und 1.2) und Al-Si(0.5) das analoge Ausscheidungsverhalten der beiden Legierungssysteme belegten /12/.

4.5.3. Das Verhalten während isothermer Auslagerungen im Temperaturbereich zwischen 20 °C und 100 °C

In /105/ wurde angegeben, daß eine kritische Temperatur T_{cr} existieren soll, unterhalb der sich die Keime der späteren Ausscheidungen stabil entwickeln sollen und oberhalb der sie sich auflösen. Diese Temperatur wurde für Al-Si(1.2) mit 70 °C und für Al-Si(0.6) mit 50 °C angegeben. Sie wurde auf indirekten Weg mit Hilfe der TEM bestimmt, indem die Proben von 580 °C zu Temperaturen zwischen 0 °C und 100 °C in 10 K-Schritten abgeschreckt wurden. Sie wurden 20 min in dem Abschreckbad belassen und anschließend bei 240 °C 4 h ausgelegt. Bei der Vorauslagerung oberhalb T_{cr} traten nur sehr große Ausscheidungen mit geringer Konzentration auf.

Da die Existenz einer solchen kritischen Badtemperatur als Argument für die Gültigkeit der Hypothese der Leerstellenringe als Keimbildungszentren benutzt wird (vgl. Diskussion auf S.85 in /103/), sollten vergleichende Untersuchungen mit Hilfe der PA weitere Informationen zum Verhalten der Legierung Al-Si(1) bei isothermen Auslagerungen im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 100 °C liefern. Ausgangspunkt waren dafür die im Institut für Nichtmetalle Freiberg am gleichen Probenmaterial durchgeführten Widerstandsmessungen. Abb. 34 zeigt das Widerstandsverhältnis der Widerstände der drahtförmigen Proben bei RT und bei 77 K in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer bei 230 °C. Die Proben wurden nach dem Homogenisieren in kochendes Wasser abgeschreckt und dort für die in Bild angegebenen Zeiten vorausgelagert.

Bei Temperaturen $T > 0$ K setzt sich der elektrische Widerstand aus zwei Anteilen zusammen, dem Anteil der Phononwechselwirkung mit den Elektronen und der Streuung der Elektronen an Kristalldefekten. Der erste Anteil nimmt mit steigender Temperatur zu, so daß durch das steigende Verhältnis des Widerstandes bei RT und bei 77 K eine Verringerung des Defektanteiles angezeigt wird. Diese Defekte sind hier die gelösten Si-Atome in der Matrix (Konzentration $6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), deren "Verschwinden" durch ihre Ausscheidung bewirkt wird. Die Ausscheidungen haben

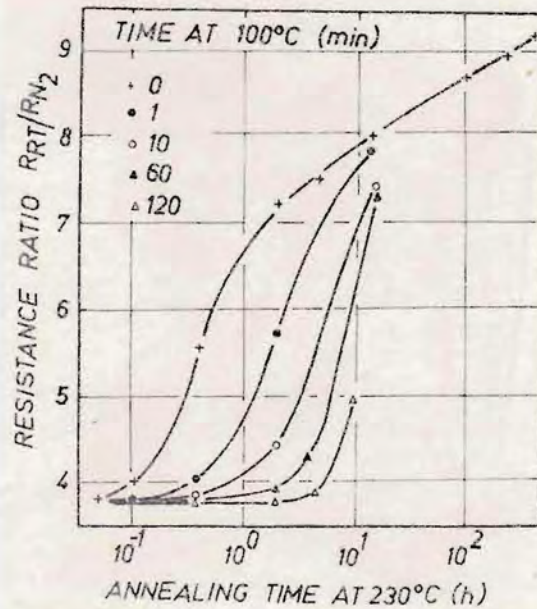


Abb. 34 Das Widerstandsverhältnis R_{RT}/R_{N_2} einer Al-Si(1)-Legierung während der isothermen Auslagerung bei 230 °C. Die Probe wurde von 550 °C zu 100 °C abgeschreckt und dort für die in Bild angegebenen Zeiten vorauegelagert.

wegen ihrer geringen Volumenkonzentration von $10^6 < N < 10^{16}$ nur einen geringen Einfluß auf den elektrischen Widerstand.

Es wird deutlich, daß die Ausscheidung am schnellsten abläuft, wenn die Proben direkt zu RT abgeschreckt werden (Kreuze). Mit zunehmender Vorauslagerungszeit bei 100 °C geht die Ausscheidung immer langsamer vonstatten, da die kritische Temperatur der Keimbildung mit 100 °C bereits überschritten wurde. Die Leerstellen werden bei der Zwischenauslagerung zunehmend ausgeheilt und stehen für die Keimbildung nicht mehr zur Verfügung. Es werden dann bei 230 °C sehr große Ausscheidungen gebildet, wofür sehr Zeit benötigt wird, da das Si größere Diffusionswege zurücklegen muß (vgl. Abb. 37).

Das Ausheilen der Leerstellen-Si-Atom-Komplexe, das so indirekt nachgewiesen wurde, sollte auf direktem Weg mit Hilfe der PA studiert werden. Die Proben wurden nach dem Homogenisieren bei 550 °C in kochendes Wasser abgeschreckt und dort unterschiedlich lange ausgelagert (Abszisse in Abb. 35).

Nach dem Abkühlen zu RT wurden die LD-Spektren gemessen. Die Ergebnisse der zweikomponentigen Zerlegung der Spektren wurden in Abb. 35 dargestellt.

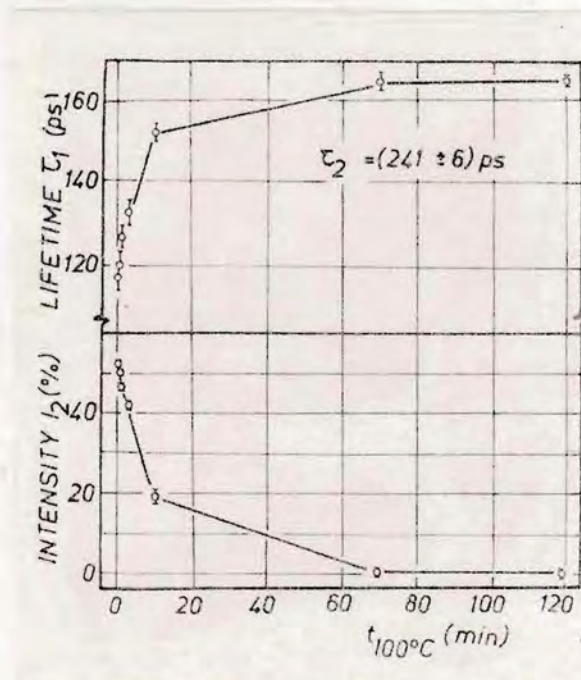


Abb. 35 Ergebnisse der zweikomponentigen Zerlegung der LD-Spektren für Al-Si(1)-Proben, die nach der Homogenisierung zu 100 °C abgeschreckt wurden und dort für die auf der Abszisse angegebenen Zeiten ausgelagert wurden. Die Spektren wurden nach dem Abkühlen zu RT gemessen.

Die LD τ_2 war für alle Spektren etwa konstant ($\tau_2 = 241 \text{ ps}$). Dargestellt wurde die Intensität I_2 und die LD τ_1 , die beide von der Defektkonzentration abhängen (nach Gl. 3.9 und Gl. 3.10). Nach einer Auslagerung von 10 min bei 100 °C findet immer noch eine deutliche Positronenlokalisierung an den Leerstellen-Si-Atom-Agglomeraten statt. Erst nach einer Auslagerung von 70 min sind die Spektren einkomponentig mit $\tau = 165 \text{ ps}$. Die Defektkonzentration ist unter die Nachweisgrenze der PA abgesunken.

Dieses Ausheilen der Kerne der späteren Ausscheidungen wirkt sich während einer Auslagerung bei 250 °C dahingehend aus, daß die Ausscheidungen größer werden und die mittleren Abstände zunehmen. Für die Positronenannihilation bedeutet das eine

sinkende Einfangrate (nach Gl. 3.7). Ein dementsprechendes Experiment belegt dies anschaulich (Abb. 36).

Es wurden zwei unterschiedliche Probenbehandlungen angewendet. Die Auslagerung zur Bildung der Ausscheidungen erfolgte in jedem Fall für 30 min bei 250 °C. Die Vorauslagerung bei 100 °C, deren Dauer von der Abszisse abzulesen ist, wurde einmal nach dem Abkühlen zu RT (offene Kreise) und einmal vorher durchgeführt (geschlossene Kreise).

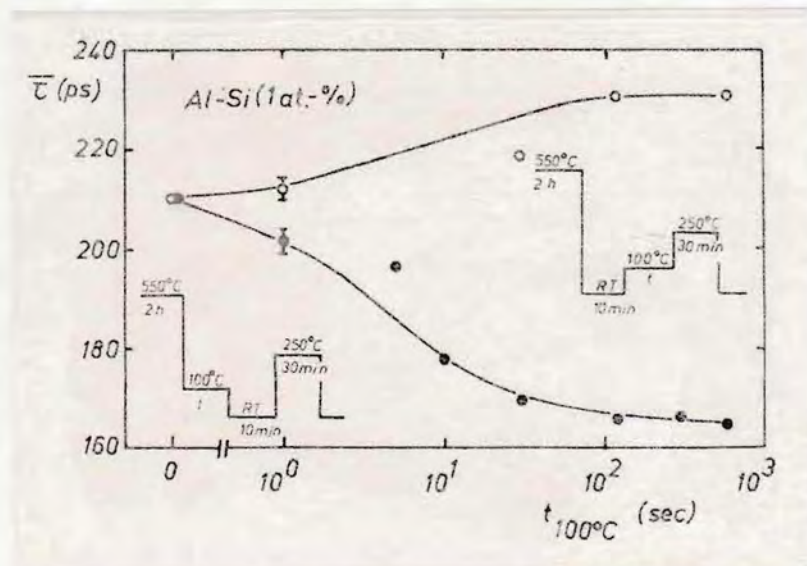


Abb. 36 Die mittlere LD $\bar{\tau}$ einer Al-Si(1)-Probe nach einer Auslagerung von 30 min bei 250 °C. Die Vorauslagerungszeit bei 100 °C ist auf der Abszisse aufgetragen. Die Probenbehandlung wurde in Bild schematisch dargestellt.

Dargestellt wurde die mittlere LD $\bar{\tau}$ der Spektren. Ihre Komponenten-Zerlegung ergab für die Spektren mit einer Vorauslagerungszeit $t_{100^\circ\text{C}} > 100$ s einkomponentige Spektren. Sonst waren sie zweikomponentig mit einer LD τ_2 von (232 ± 5) ps. Dies entspricht der Annihilation der Positronen aus den defektreichen Grenzflächen zwischen den sphärischen, inkohärenten Si-Ausscheidungen und der Matrix.

Für die Probenvorbehandlung, die auch der in Abb. 35 entspricht, d.h. die Leerstellen werden vor dem Abkühlen zu RT bei 100 °C ausgeheilt, ist das erwartete Verhalten zu beobachten:

Entsprechend der geringer werdenden Zahl der Keime verringert sich die Teilchenzahl mit zunehmender Vorauslagerungszeit. Die größeren Abstände führen zu einer verminderten Einfangrate und damit zur Verringerung der mittleren LD. Übersteigt die Vorauslagerungszeit 100 s, so erhält man einkomponentige Spektren mit $\tau = 165$ ps. Die Positronen erreichen auf ihrem Diffusionsweg von etwa 140 nm kaum noch Ausscheidungen und annihilieren daher fast nur noch aus der Matrix.

Im anderen Fall werden die Keime nach dem Abschrecken zu RT gebildet. Während der Vorauslagerung bei 100 °C können dann bereits Ausscheidungen wachsen (vgl. Diskussion zu Abb. 30), wobei auch Keime wirksam werden, die auf Grund ihrer geringen Größe bei 250 °C unterkritisch wären und sich auflösen würden. Infolgedessen steigt der Anteil der eingefangenen Positronen und damit die mittlere LD noch weiter an. Für Vorauslagerungszeiten über 100 sec wird Sättigungseinfang erreicht, d.h. das Produkt aus Teilchenradius und der Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit $r \cdot N$ (nach Gl. 3.7) ist gegenüber der Behandlung ohne Auslagerung bei 100 °C weiter angestiegen, die Teilchenzahl hat sich erhöht.

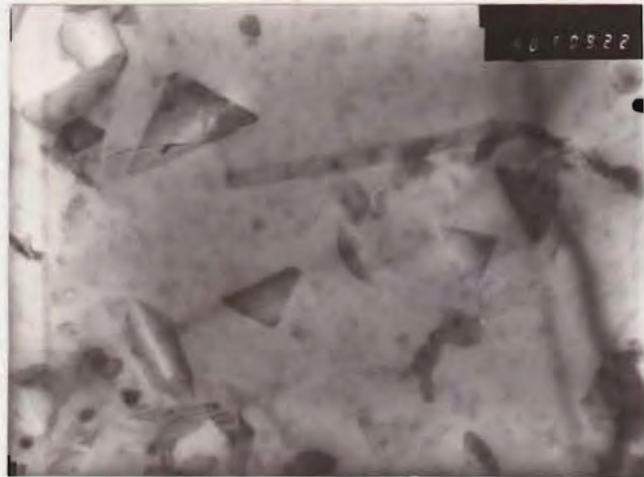
Mit Hilfe der TEM kann der beschriebene Prozeß der Vergrößerung der Ausscheidungen sehr anschaulich dargestellt werden. Abb. 37 zeigt Aufnahmen mit einer Vergrößerung von jeweils 40 000. Die Proben wurden bei 550 °C homogenisiert und zu RT abgeschreckt (Abb. 37a), bzw. zu 100 °C abgeschreckt und dort vor dem Abkühlen zu RT 15 s (Abb. 37b) oder 2 h (Abb. 37c) ausgelagert.

Nach dieser Vorbehandlung wurden alle Proben 3 h bei 230 °C ausgelagert, um die Ausscheidungen zu bilden.

Abb. 37a zeigt das typische Bild kleiner sphärischer Ausscheidungen, die eine hohe Einfangrate der Positronen in die Grenzfläche zwischen den inkohärenten Teilchen und der Matrix bewirken. Diese Ausscheidungen sind völlig homogen über die Probe verteilt. Das trifft für Abb. 37b nicht zu.



a)



b)



c)

←→ 140 nm

Abb. 37 TEM-Aufnahmen mit 40 000facher Vergrößerung von Al-Si(1), das nach dem Homogenisieren zu RT abgeschreckt wurde (a) bzw. zu 100 °C abgeschreckt und dort vor dem Abkühlen zu RT 15 s (b) oder 2 h ausgelagert wurde (c). Die Proben wurden nach dieser Vorbehandlung 3 h bei 250 °C ausgelagert. Der Pfeil entspricht einer Strecke von 140 nm und gibt damit die Diffusionsweglänge der Positronen an.

Neben Bereichen mit ähnlich hoher Teilchendichte, wie in Abb. 37a, findet man hier Bereiche der Probe, in denen die Ausscheidungen bereits stark vergrößert sind, wie im Bild zu sehen. In diesem Fall sind die Ausscheidungen jedoch nicht mehr sphärisch, sondern der Übergang zu den plattenförmigen Teilchen, der nach /101/ in diesem Temperaturbereich zu erwarten ist, wurde bereits vollzogen. Für Proben, die 2 h bei 100 °C vorausgelagert wurden, sind nur noch plattenförmige Teilchen zu beobachten. Die Vergrößerung ist stark fortgeschritten. Der Bildausschnitt ist bezüglich der Teilchendichte nicht als typisch anzusehen. Bei der gewählten Vergrößerung findet man oft ein Gesichtsfeld ohne Ausscheidungen.

Zur Klärung der Frage der Existenz der kritischen Keimbildungstemperatur wurden zusätzlich und analog zur Auslagerung bei 100 °C (Abb. 35) isotherme Auslagerungen bei 40, 50 und 60 °C mit Auslagerungszeiten zwischen 10^1 und 10^5 s durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, daß die Leerstellen auch bei 60 °C und bei 50 °C noch bis unter die Empfindlichkeitsgrenze der PA ausgeheilt werden konnten. Dazu waren Zeiten von 6000 s bzw. 60 000 s notwendig. Bei einer Badtemperatur von 40 °C ließ sich die Intensität I_2 der Zweikomponentenzersetzung der Spektren in 10^5 s auf 12 % verringern. Es wird damit deutlich, daß eine kritische Badtemperatur für die Ausheilung der Keime nicht existiert. Die in /105/ gefundene kritische Temperatur von $T_{cr} = 70$ °C für Al-Si(1.2) entspricht vermutlich der Auslagerungsdauer von 20 min. Für längere Zeiten wäre eine niedrigere Temperatur ermittelt worden. Auch bei RT vermindert sich die Zahl der Positronenfallen allmählich. In Abb. 38 wurden die Ergebnisse eines Experimentes dargestellt, bei dem die Probe zu RT abgeschreckt wurde und dann immer wieder gemessen wurde. Man erkennt eine Abnahme der Zahl der Leerstellen-Si-Atom-Agglomerate noch für Auslagerungszeiten bis zu einem Monat.

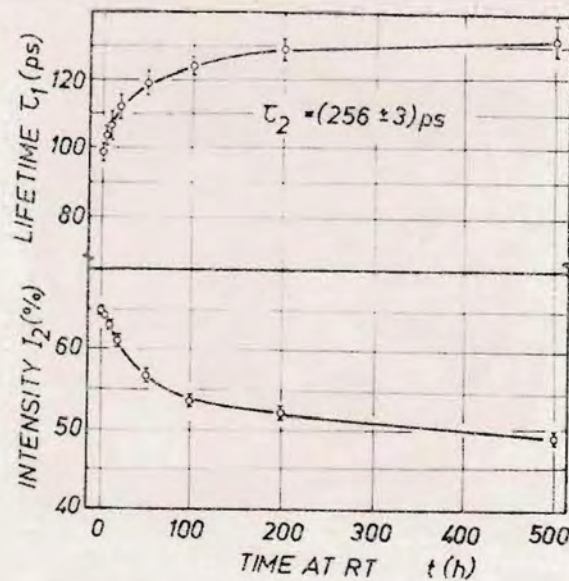


Abb. 38 Ergebnisse der Zweikomponentenzerlegung der LD-Spektren für Al-Si(1) für eine Raumtemperaturauslagerung nach dem Abschrecken von 550 °C in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit.

4.5.4. Keimbildung durch plastische Deformation

Das Verhalten der Legierung nach plastischer Deformation ist hinsichtlich der Technologie des Drahtziehens besonders interessant. Bereits in /101/ wurde festgestellt, daß die Ausscheidungsichte in verformten Proben besonders hoch ist. Es wurden offensichtlich auch durch die Deformation bei RT Keime für die Ausscheidung geschaffen. Da dieser Problematik bisher in der Literatur wenig Aufmerksamkeit geschenkt wurde, sollte das Ausscheidungsverhalten nach plastischer Deformation untersucht werden.

Um die Bildung von Ausscheidungskeimen durch eingeschreckte Leerstellen zu verhindern, wurden die Proben nach dem Homogenisieren in kochendes Wasser abgeschreckt und dort 2 h ausgelagert. Es kann dann davon ausgegangen werden, daß nach dem Abkühlen zu RT die Leerstellen-Si-Atom-Agglomerate weitgehend ausgeheilt worden sind. Die Dickenreduktion der Proben erfolgte in diesem Probenzustand durch Walzen.

Zunächst wurde die Abhängigkeit der PA-Meßgrößen S-Parameter der DB und mittlere LD von Deformationsgrad untersucht.

Abb. 39 zeigt die Ergebnisse.

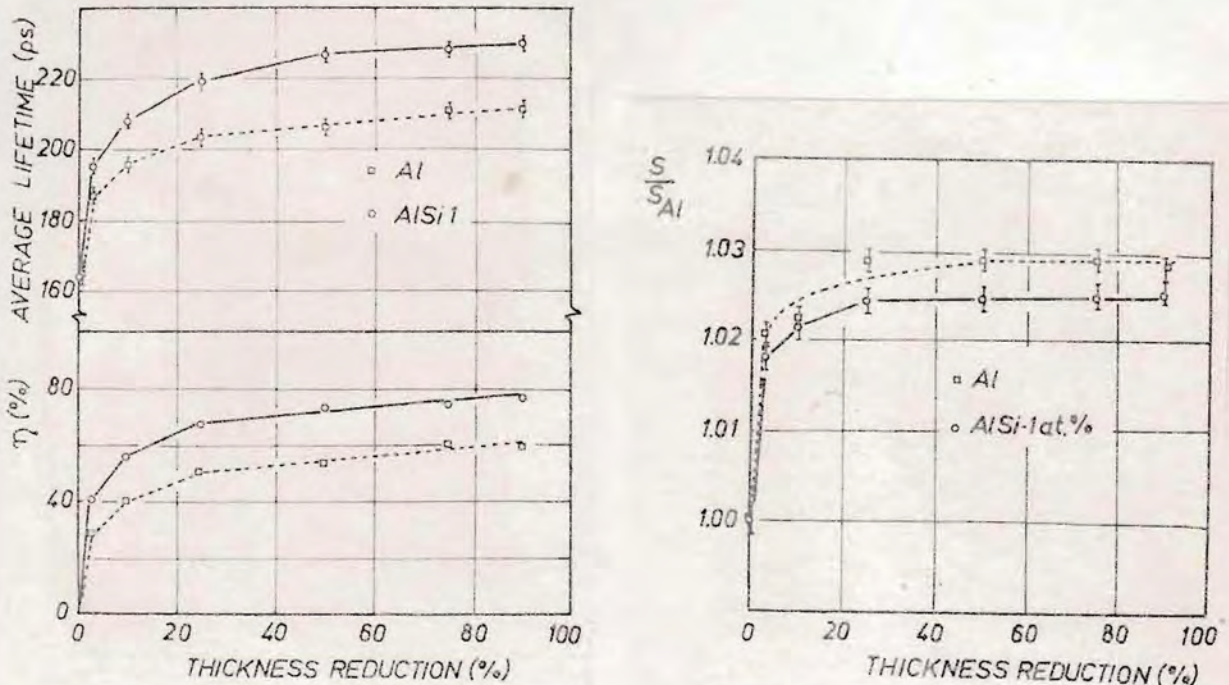


Abb. 39 Mittlere LD und S-Parameter sowie der Anteil der eingefangenen Positronen τ_1 in Abhängigkeit von der Dickenreduktion bei RT für Al-Si(1) (Kreise) und Al (Quadrate).

Zum Vergleich wurde reines Al in gleicher Weise deformiert und gemessen. Aus der Zweikomponentenzerlegung der LD-Spektren wurde entsprechend dem konventionellen Trappingsmodell einer Defektart der Anteil der eingefangenen Positronen τ_1 bestimmt. Es wird deutlich, daß auch für den höchsten Deformationsgrad (90 %) noch kein Sättigungseinfang erreicht wird. Die Zahl der Positronenfallen in Al-Si(1) ist stets größer als die Zahl der Defekte in Al. Die größeren Si-Atome können die elastischen Spannungen abbauen, indem sie Leerstellen binden, die dann nicht mehr ausheilen. Das erhöht die mittlere LD für Al-Si(1) gegenüber Al. Auffällig ist, daß der S-Parameter ein entgegengesetztes Verhalten zeigt. Trotz höherer Einfangrate in die bei der Deformation entstehenden Defekte ist der S-Parameter gerin-

ger. Offenbar werden die Defekte (Leerstellen, Versetzungen) bei der Deformation mit Si-Atomen dekoriert, so daß sich eine Verringerung des S-Parameters ergibt; (Der S-Parameter für die Annihilation in Si ist niedriger als für Al $S_{Si}/S_{Al} = 0.946$.) Für den Vergleich der S-Parameter beim isochronen Aufheizen der Legierungen mit 0,2 K/min wurden 90 % deformierte Proben ausgewählt (Abb. 40).

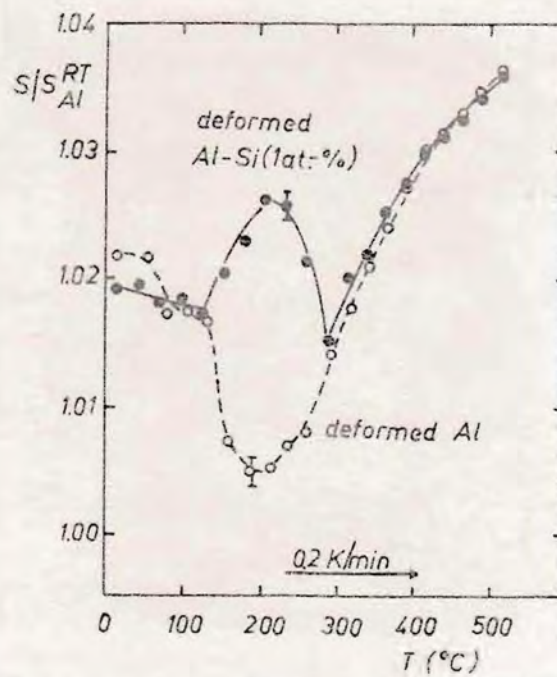


Abb. 40 Vergleich der S-Parameter von 90 % deformiertem Al-Si(1) (geschlossene Kreise) und Al (offene Kreise) beim isochronen Aufheizen mit einer Aufheizrate von 0,2 K/min.

Die Messung wurde mit Hilfe der WK-Technik während des Aufheizens ausgeführt.

Für Al erkennt man die bekannten Aushaltstufen für Leerstellen zwischen 50 °C und 100 °C und die Stufe der Rekristallisation bei etwa 150 °C. Das Ansteigen des S-Parameters oberhalb von 250 °C ist auf den zunehmenden Einfang der Positronen in die thermisch gebildeten Leerstellen zurückzuführen.

Die Legierung Al-Si(1) zeigt ein anderes Verhalten. Nach einem leichten Absinken des S-Parameters bis 150 °C, steigt er stark an und erreicht bei 200 °C sein Maximum. Anschließend verrin-

gert er sich, bis sich die Kurve nicht mehr von der des Al unterscheiden läßt. Oberhalb von 150 °C treten Positronenfällen auf, die in reinen Al nicht existieren. Dafür kommen nur die Grenzflächen zwischen den inkohärenten Ausscheidungen und der Matrix in Frage. Bis 200 °C führt das Wachstum der Ausscheidungen zur Vergrößerung der Grenzflächen und zur Erhöhung des S-Parameters. Oberhalb dieser Temperatur wird durch die zunehmende Vergrößerung der Teilchen die Einfangrate und damit auch der S-Parameter wieder verringert.

Ein isochrones Aufheizexperiment mit Hilfe der LD-Meßtechnik sollte belegen, daß es sich bei diesen auftretenden Positronenfällen tatsächlich um Defekte mit offenem Volumen handelt, wie sie für die Grenzfläche der inkohärenten Teilchen zu erwarten sind. Die Proben wurden 90 % deformiert und in Schritten von 40 K jeweils 30 min in Muffelöfen ausgelagert und anschließend zu RT abgekühlt. Zum Vergleich wurde auch der S-Parameter mit Hilfe der DB bei RT gemessen (Abb. 41).

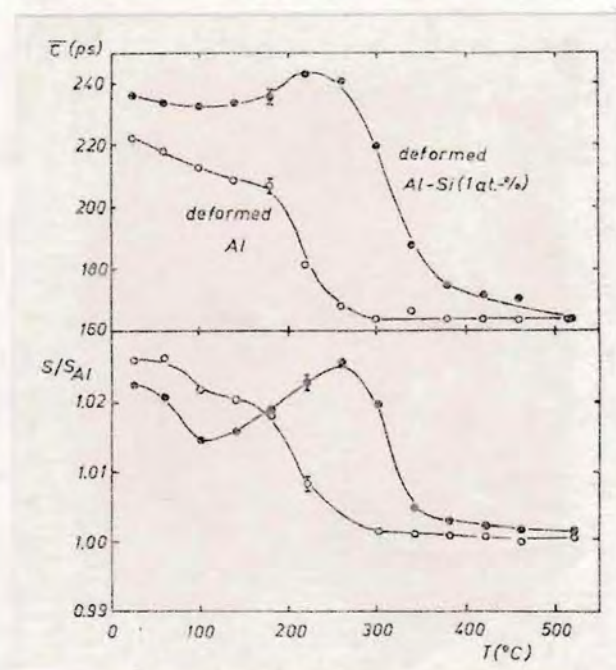


Abb. 41 Mittlere LD $\bar{\tau}$ und S-Parameter der DB in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur für Al-Si(1) (geschlossene Kreise) und Al (offene Kreise). Die Proben wurden 90 % deformiert und nach den Auslagerungsschritten bei RT gemessen.

Vergleicht man die Ergebnisse für die Al-Probe mit denen von Abb. 40, so fällt auf, daß die Leerstellenaushheilstufe schwächer ausgeprägt ist. Die Rekristallisationsstufe ist flacher und in der Temperatur bis etwa 200 °C verschoben. Ursache ist die gewählte höhere integrale Aufheizrate. Die Deformation führte trotz gleicher Dickenreduktion der Probe zu einer höheren Defektkonzentration, so daß für die Al-Si(1)-Probe Sättigungseinfang erzielt wurde. Die eingebrachten Defekte heilen in Al oberhalb von 200 °C aus, während im Fall des Al-Si(1) die mittlere LD weiter ansteigt. Sie erreicht einen Wert von 242 ps. Damit ist klar, daß es sich bei den in diesem Temperaturbereich bildenden Positronenfallen um Defekte handelt, was gut mit der oben gegebenen Interpretation der defektreichen Grenzflächen als Lokalisationszentren vereinbar ist.

Der S-Parameter zeigt für Al-Si(1) ein zur Abb. 40 vergleichbares Verhalten. Das Maximum der Kurve verschiebt sich jedoch auch hier zu höheren Temperaturen. Der S-Parameter fällt bei der Vergrößerung der Ausscheidungen oberhalb von 300 °C ebenfalls auf den Wert für Al bei RT.

Durch die Untersuchung des Zusammenhanges zwischen dem Deformationsgrad und dem Auftreten der Defekte bei etwa 200 °C sollte gezeigt werden, daß die Keime für die Ausscheidung durch die Deformation eingebracht wurden. Abb. 42 zeigt die Peakhöhenkurve der WK-Meßtechnik mit einer Aufheizrate von 0,2 K/min.

Die Proben wurden wieder nach dem Homogenisieren zu 100 °C abgeschreckt und dort 2 h ausgelagert, um die Bildung von Ausscheidungskeimen durch das Abschrecken zu verhindern. Anschließend wurden die im Bild angegebenen Deformationsgrade durch Kaltwalzen der Proben erzielt. Zum Vergleich wurde die Peakhöhenkurve für reines getempertes Al angegeben (gestrichelte Linie).

Auch die Peakhöhe zeigt bis 150 °C wie der S-Parameter (Abb. 40) ein geringes Abklingen, das auf das Ausheilen von Leerstellen und die beginnende Rekristallisation zurückzuführen ist.

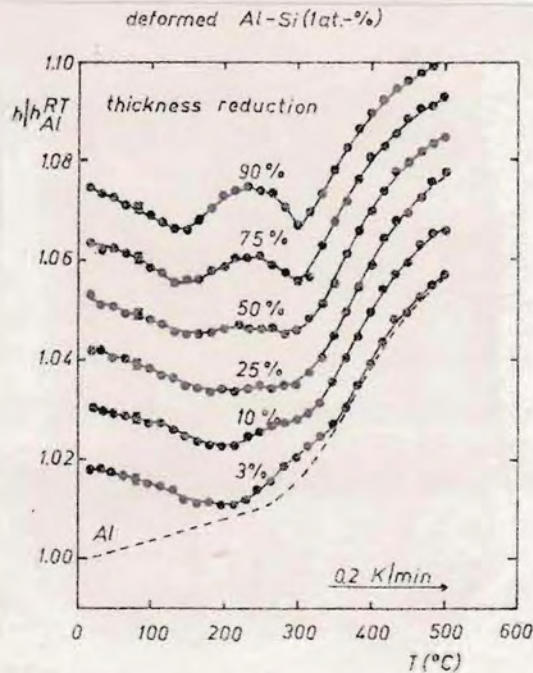
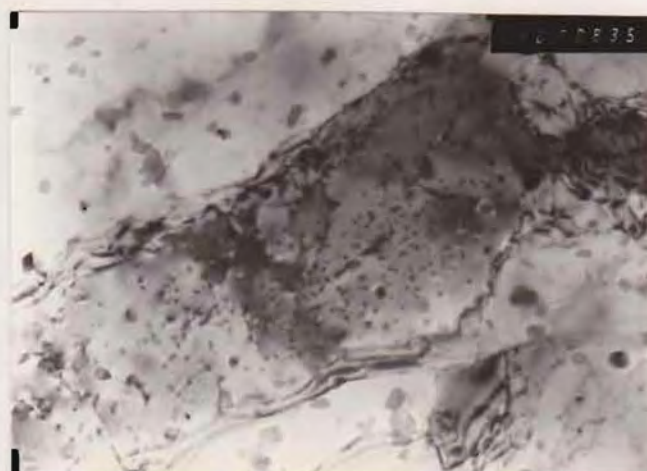


Abb. 42 Die Peakhöhe beim isochronen Aufheizen mit einer Rate von 0,2 K/min für Al-Si(1) mit unterschiedlichen Deformationsgraden. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Kurven jeweils um 0,01 nach oben verschoben.

Der Vergleich für die verschiedenen Deformationsgrade macht deutlich, daß der Positroneneinfang und damit die Ausscheidungsdichte von der Dickenreduzierung der Probe abhängig ist. Schon nach einer Reduzierung von 3 % ist ein Abweichen von der Kurve für reines Al zu beobachten. Dieses Verhalten prägt sich mit zunehmendem Deformationsgrad stärker aus. Die Kurve für eine Reduzierung von 90 % ist der S-Parameter-Kurve für das 90 % deformierte Al-Si(1) aus Abb. 40 vergleichbar.

Zur Vervollständigung des Bildes von den Ausscheidungsvorgängen der deformierten Al-Si(1)-Legierung wurden TEM-Aufnahmen nach verschiedenen Dickenreduzierungen der Proben (7 %, 32 %, 90 %) nach Auslagerungen von 3 h bei 250 $^{\circ}C$ gemacht (Abb. 43). Im beschriebenen Probenzustand sind unabhängig vom Deformationsgrad keine Versetzungen mehr nachweisbar. Nach einer Dickenreduktion von 90 % (Abb. 43) und der Auslagerung bei 250 $^{\circ}C$ findet man jedoch eine große Zahl von sphärischen Ausscheidungen, deren Größe innerhalb der Probe schwankt.



a)



b)



c)

← → 140 nm

Abb. 43 TEM-Aufnahmen mit 40 000facher Vergrößerung von deformiertes Al-Si(1). Die Dickenreduktion von 90 % (a), 32 % (b) und 7 % (c) wurde durch Kaltwalzen erzielt. Anschließend wurden die Proben bei 250 °C ausgelagert. Der Pfeil gibt die Positronendiffusionsweglänge an ($\lambda = 140$ nm).

Man beobachtet Teilchen mit einer Größe von wenigen Nanometern in Bereichen mit besonders hoher Teilchendichte (Bildmitte). In anderen Probenbereichen ist die Teilchendichte geringer und die mittlere Größe höher.

In der Probe mit einer Dickenreduktion von 32 % (Abb. 43b) sind die Teilchengrößen und deren Abstände noch stärker inhomogen. Der Bildausschnitt zeigt einen Probenbereich mit hoher Teilchendichte. Neben solchen Bereichen finden sich aber auch Abschnitte, die der 7 % deforzierten Probe (Abb. 43c) sehr ähnlich sind. Hier reicht die eingebrachte Zahl der Defekte nicht aus, um eine hohe Dichte von Keimen zu erzeugen. Die Ausscheidungen sind plattenförmig und haben große Abstände. In dieser Hinsicht ist Abb. 43c nicht repräsentativ für die gesamte Probe, denn es wurden bei der gewählten Vergrößerung auch viele Probenbereiche beobachtet, die keine Ausscheidungen enthalten (ähnlich Abb. 37c).

Auf Grund der Ergebnisse der durchgeführten Deformationsexperimente kann eindeutig festgestellt werden, daß die während der plastischen Deformation eingebrachten Kristalldefekte (Leerstellen, Versetzungen) die Keimbildung im RT-Bereich ebenso initiieren, wie das nach dem Abschrecken der Fall ist. Die Keimbildung ist heterogen, wobei für die Plätze vermindelter Keimbildungsenergie hier ebenfalls Leerstellen-Si-Atom-Agglomerate aber auch Versetzungen in Frage kommen.

5. Zusammenfassung

Wegen ihrer großen technischen Bedeutung wurde die Ausscheidungshärtung in der Vergangenheit mit verschiedenen Methoden umfangreich untersucht, so daß die für die Härtung verantwortlichen Prozesse der Entzischung im wesentlichen als aufgeklärt gelten können. Trotzdem sind viele Detailfragen, insbesondere zu den mikroskopischen und atomaren Vorgängen der Keimbildung und der ersten Phasen des Wachstums noch unbeantwortet. Zu ihrer Klärung werden oft Modelllegierungen untersucht, wobei auch neu entwickelte Methoden, wie die Positronenannihilation, zum Einsatz kommen. Ergebnisse der Literatur belegen die Empfindlichkeit der Methode, demonstrieren aber auch die Schwierigkeiten der Interpretation infolge der vielfältigen Möglichkeiten der Wechselwirkung der Positronen mit Gitterdefekten und Ausscheidungen.

Mit der vorliegenden Arbeit wurde erstmalig eine systematische Untersuchung der möglichen Wechselwirkung der Positronen mit Gitterdefekten und Ausscheidungen in aushärtbaren Al-Legierungen durchgeführt. Dafür wurden repräsentative Legierungen und Legierungsreihen ausgewählt und die Ergebnisse wurden durch Experimente mit anderen Methoden (Röntgenkleinwinkelstreuung, Transmissionselektronenmikroskopie, Röntgendiffraktometrie, Mikrohärtigkeit und elektrischer Widerstand) weitgehend abgesichert. Als Ergebnis dieser Untersuchungen wurde eine Klassifikation der Positronenfallen aufgestellt, die in Tab. A 1 (im Anhang) zusammengefaßt wurde. Neben Defekten in der Al-Matrix (Leerstellen, Leerstellenagglomerate und Versetzungen) lassen sich drei Typen von Einfangzentren in Zusammenhang mit der Positronenbindung durch Ausscheidungen unterscheiden: a) Kohärente und defektfreie GUINIER-PRESTON Zonen können in der Lage sein, Positronen in ihrem Inneren zu lokalisieren, wobei die Positronenwellenfunktion über die ganze Zone ausgebreitet ist (Al-Zn, Al-Ag). b) Kohärente GUINIER-PRESTON Zonen, die Leerstellen enthalten, lassen sich wegen der starken Positronenlokalisierung in den Leerstellen gut vom ersten Typ unterscheiden (Al-Zn-Mg, Al-Cu). c) Teil- und inkohärente Aus-

scheidungen lokalisieren die Positronen in den defektreichen Grenzflächen zwischen den Ausscheidungen und der Matrix (δ -Teilchen in Al-Zn, γ -Ausscheidungen in Al-Zn-Mg, ϵ -GPZ in Al-Ag, Ausscheidungen in Al-Si, Al-Ge, Al-Mg₂Si).

Für die Zuordnung der gefundenen Positronenfallen zu den oben genannten Typen war die Kombination der Impulsmeßtechniken der PA mit der Lebensdauermeßtechnik notwendig. Für die Interpretation der LD-Spektren wurde das bekannte Trappingmodell, das die Kinetik des Positroneneinfanges beschreibt, für den Fall erweitert, daß lokal begrenzte Positronenfallen mit tiefem Potential (Leerstellen) in einem weiter ausgedehnten flachen Potential (GPZ) existieren. Diese Kombination wurde bei der systematischen Untersuchung der Ausscheidungsglegierungen angewendet und erlaubte Aussagen über die Stärke der Lokalisation (LD-Meßtechnik) und die chemische Umgebung des Annihilationsortes (Impulsmeßtechniken). Die Sicherheit der erhaltenen Ergebnisse konnte auf diesem Wege wesentlich erhöht werden.

Neben diesen methodischen Ergebnissen wurden Informationen über die untersuchten Al-Legierungen gewonnen, die mit denen anderer Methoden übereinstimmen, Voraussetzungen anderer Autoren bestätigen und über den Stand der Literatur hinausgehen:

In Al-Zn-Legierungen wurde die Positronenlokalisierung durch die GPZ ausführlich studiert. Dabei war es möglich, durch vergleichende Messungen von Al, Zn und Al-Zn den Zinkgehalt der GPZ mit $C_{Zn} = 70$ At.-% zu bestimmen. Mit Hilfe der WK-Technik wurde die Auflösungstemperatur der GPZ in Legierungen mit einem Zinkgehalt von $C_{Zn} \lesssim 10$ At.-% ermittelt. Für Legierungen mit $10 \lesssim C_{Zn} \lesssim 15$ At.-% wurde die metastabile Phasengrenzlinie der schnellen kohärenten Entmischung bestimmt. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit Resultaten der RKWS-Meßtechnik. Für Al-Zn(15) wurde während einer isothermen Auslagerung bei 100 °C mit Hilfe der PA, der Mikrohärtigkeit und der RKWS der Übergang der ellipsoidalen kohärenten GPZ zu den teilkohärenten δ -Teilchen beobachtet. Mit Hilfe der PA konnte dabei direkt der Einbau der Anpaßversetzungen in die Teilchen-

Matrix-Grenzfläche beobachtet werden.

In Al-Zn-Mg-Legierungen wurde erstmalig das Vorhandensein von Leerstellen enthaltenden GPZ nachgewiesen. Die Leerstellen, die von Mg-Atomen stabilisiert werden, binden die Positronen und ändern die Annihilationsparameter. Auf diese Weise lassen sich GPZ mit und ohne Leerstellen unterscheiden. Bei bestimmten Probenbedingungen koexistieren beide Zonentypen, wobei mit zunehmender Auslagerungszeit der Anteil des letztgenannten Type zugunsten des ersten abnimmt, was durch den Einbau von Mg-Atomen in die GPZ mit Hilfe der spannungsinduzierten Diffusion interpretiert wurde. Der Vergleich von LD- und DB-Experimenten erlaubte den Schluß, daß der Anteil des Mg in der Umgebung der Leerstelle mit zunehmendem Mg-Gehalt wächst. Isochrone Aufheizexperimente ergeben mit der Literatur übereinstimmende Ergebnisse und zeigten die höhere thermische Stabilität der Mg enthaltenden GPZ.

In einer Al-Ag(5.9)-Legierung konnte die Positronenlokalisation durch die η -GPZ nach dem Abschrecken nachgewiesen werden. Diese Zonen erwiesen sich dabei als leerstellenfrei. Die Silberkonzentration wurde zu $C_{Ag} = 65$ At.-% bestimmt. Beim isochronen Aufheizen wurde bei etwa 140°C der Übergang von den η -GPZ zu den silberärmeren ξ -GPZ beobachtet. Bei höheren Temperaturen werden diese ξ -GPZ teilkohärent, was durch kombinierte LD- und DB-Messungen gezeigt werden konnte.

In Al-Cu(1.9) werden die Positronen nach dem Abschrecken der Legierung zu RT von Leerstellen gebunden, die sich in den GP1 befinden. Diese Leerstellen bleiben bei der Bildung der GP2 erhalten, wobei die Umgebung dieser Leerstellen bei diesem Prozeß kupferreicher wird. Der Typ der Positronenfalle ändert sich beim weiteren isochronen Aufheizen bis 300°C nicht mehr, nur deren Konzentration ändert sich durch Wachstum und Vergrößerung der Ausscheidungen.

Al-Si(1)-Mikrodraht löst weltweit Golddraht aus Bonden von Schaltkreisen ab. Die genaue Kenntnis der Kinetik der Ausschei-

dung sowie Informationen zur Keimbildungsmechanismus sind daher für die Technologie der Mikrodrahtherstellung unerlässlich. Nach dem Abschrecken konnten bei RT Leerstellenagglomerate mit einer mittleren Zahl von Leerstellen von $n = 2$ bis 3 nachgewiesen werden, die durch Si-Atome stabilisiert werden. Das stimmt gut mit einem in der Literatur für Al-Ge gegebenen Keimbildungsmodell überein. Nach der Bildung der Ausscheidungen bei höheren Temperaturen werden die Positronen in der defektreichen Grenzfläche zwischen den inkohärenten Ausscheidungen und der Matrix lokalisiert. Mit Hilfe von isothermen Auslagerungen zwischen RT und 100°C konnte gezeigt werden, daß die in der Literatur angegebene kritische Badtemperatur für das Ausheilen der Ausscheidungskeime nicht existiert. Sie lassen sich auch bei niedrigen Temperaturen ausheilen, wofür jedoch höhere Auslagerungszeiten benötigt werden. Das Ausscheidungsverhalten nach plastischer Deformation, das hinsichtlich der Technologie des Drahtziehens besonders interessant ist, wurde untersucht. Dabei wurde gefunden, daß die bei RT durch Kaltwalzen eingebrachten Defekte (Leerstellen, Versetzungen) mit Si dekoriert waren. Diese Defekte begünstigen die Keimbildung, so daß bei hohen Deformationsgraden wieder sehr kleine Ausscheidungen in großer Zahl entstehen.

Damit erwies sich die PA als einzigartige Methode zum direkten Studium der Wechselwirkung von Punkt- und Liniendefekten mit Ausscheidungen. Neben der Rolle der durch Abschrecken oder Kaltwalzen eingebrachten Defekte bei der Bildung der Ausscheidungskeime konnte die Frage nach der Existenz von Leerstellen in kohärenten Ausscheidungen geklärt werden. Im Fall von defektfreien kohärenten Ausscheidungen wurde die Komposition bestimmt. Beim Einbau von Anpaßversetzungen in die Grenzfläche von kohärenten Teilchen reagieren die Positronen auf die neu entstehenden Defekte sehr empfindlich und werden damit zu einer den Übergang zur Teilkohärenz anzeigenden Sonde. Die vorliegende Arbeit stellt somit einen Beitrag zur Entwicklung der PA als werkstoffwissenschaftliche Untersuchungsmethode zum Studium von Ausscheidungslegierungen dar.

6. Literaturverzeichnis

- /1/ P. Hesse, Physikalische Metallkunde, Springer Verlag Berlin/Heidelberg/New York (1974)
- /2/ P. Hautojärvi (Hrsg.), Positrens in Solide, Topics in Current Physics, Vol.12, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York (1979)
- /3/ V.L.Sedov, V.A. Teimurazova, K. Berndt
Phys.Letters A33, 319 (1970)
- /4/ R. Nagai, S. Yanigawa, M. Doyama, Proc. 4th Internat. Conf. Positron Annihilation, Helsingör, Dänemark 1976, E27
- /5/ M.L. Johnson, S. Panchanadeswaran, S. Seterlie, J.G. Byrne
phys. stat. sol. (a) 42, K 175 (1977)
- /6/ S. Panchanadeswaran, R.W. Urs, Jr., J.G. Byrne,
phys. stat. sol. (a) 48, K 93 (1978)
- /7/ G. Dlubek, O. Kabisch, O. Brümmer, H. Löffler
phys. stat. sol. (a) 55, 509 (1979)
- /8/ O. Kabisch, G. Dlubek, H. Löffler, O. Brümmer, R. Gerlach
phys. stat. sol. (a) 59, 731 (1980)
- /9/ G. Dlubek, O. Brümmer, J. Yli-Kauppi, P. Hautojärvi
J. Phys. F 11, 2525 (1981)
- /10/ G. Dlubek, O. Brümmer, P. Hautojärvi, J. Yli-Kauppi
Phil. Mag. A. 44 (1981) 239
- /11/ Aluminium-Handbuch, Verlag Technik, Berlin 1969
- /12/ G. Dlubek, O. Brümmer, P. Hautojärvi
Report 128 (1983) der TU Helsinki
- /13/ G. Dlubek, O. Brümmer, R. Krause, A. Baranowski, B. Rozenfeld
phys. stat. sol. (a) 78, 217 (1983)
- /14/ R. Krause, u.a.
wird zur Veröffentlichung in phys. stat. sol. (a) vorbereitet
- /15/ M. Mourino, H. Löbl, R. Paulin
Phys. Letters A 71, 106 (1979)
- /16/ G. Dlubek, Ausgewählte Untersuchungsverfahren in der Metallkunde, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Kap. 12, Leipzig 1983

- /17/ G. Dlubek, Dissertationsschrift, Halle 1975
- /18/ W. Gerber, Dissertationsschrift, Halle 1980
- /19/ W. Moppe, Dissertationsschrift, Halle 1984
- /20/ H. Thomas, Diplomarbeit, Halle 1976
- /21/ G. Dlubek, C. Balcerowski, W. Presting, H. Thomas
Exp. Techn. Phys. 26 (1978) 357
- /22/ R. Krause, Forschungsbeleg, Halle 1980
- /23/ R. Krause, Diplomarbeit, Halle 1981
- /24/ Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1980
- /25/ H. Slekke, Mikrohärtprüfung und ihre Anwendung, Berliner Union, Stuttgart 1965
- /26/ V. Gerold, phys. stat. sol. (a) 1, 37 (1961)
- /27/ Elektronenmikroskopie, W. Bethge, J. Heydenreich (Hrsg.), VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1982
- /28/ Proc. of the Conf. of Positron Annihilation, Detroit 1965
Academic Press, New York/London 1967
- /29/ M. Doyens, R.R. Mosiguti
Cryst. Lett. Def. 4, 139 (1973)
- /30/ A. Seeger
Cryst. Lett. Def. 4, 221 (1973)
- /31/ Proc. of the 6. Internat. Conf. on Positron Annihilation, the University of Texas at Arlington, April 3 - 7, 1982, North-Holland Publishing Company, Amsterdam/New York/Oxford 1982
- /32/ Proc. of the Internat. School of Physics "Enrico Fermi", Course LXXIII, Positron Solid-State Physics, Veronne 1981, North-Holland Publishing Company, Amsterdam/New York/Oxford 1983
- /33/ M.J. Stott, P. Kubica,
Phys. Rev. B 11, 1 (1975)
- /34/ V. Heine, C.H. Hodges
J. Phys. C 5, 225 (1972)

- /35/ G. Bergersen, E. Pajanne, P. Kubica, M.J. Stott,
C.N. Hodges
Solid State Comm. 15, 1377 (1974)
- /36/ N.C. Hodges
Phys. Rev. Lett. 25, 284 (1970)
- /37/ F. Buttacaryya, K.S. Singwi
Phys. Rev. Lett. 29, 22 (1972)
- /38/ A. Alas, P. Fellows, J.D. McGarvey, R.N. West
Rad. Eff. Lett. 50, 27 (1979)
- /39/ M.J. Fluss, L.C. Svedskjaer, M.K. Chason,
D.G. Legnini, R.W. Siegel
J. Nucl. Mat. 69 & 70, 586 (1978)
- /40/ M.J. Fluss, L.C. Svedskjaer, M.K. Chason,
D.G. Legnini, R.W. Siegel
Phys. Rev. B17, 3444 (1978)
- /41/ P. Neutojärvi, J. Heinis, M. Manninen, R. Nieminen,
Phil. Mag. 38, 973 (1977)
- /42/ D. Segers, F. van Brabander, L. Deriskens-Vanpraet,
M. Dorikens, J. Cornelis
J. Nucl. Mat. 102, 163 (1981)
- /43/ J. Arponen, P. Neutojärvi, R. Nieminen, E. Pajanne
J. Phys. F3, 2092 (1973)
- /44/ L.C. Svedskjaer, M. Manninen, M.J. Fluss
J. Phys. F10, 2237 (1980)
- /45/ B.T.A. McKee, G.J.C. Carpenter, J.F. Watters,
R.J. Schutz
Phil. Mag. A41, 65 (1980)
- /46/ S. Dlubek, W. Gerber, A. Verhanen, J. Yli-Kaupila
Krist. & Tech. 15, 1409 (1980)
- /47/ W. Brandt
Appl. Phys. 5, 1 (1974)
- /48/ R.M. Nieminen, J. Laakkonen
Appl. Phys. 20, 181 (1979)
- /49/ G. Bergersen, E. Pajanne
Appl. Phys. 4, 25 (1974)
- /50/ A. Seeger
Appl. Phys. 4, 183 (1974)
- /51/ G. Schulze
Metallphysik, Akademie-Verlag Berlin 1957

- /52/ H. Löffler, Skripte, PH Halle-Kröllwitz 1983
- /53/ H. Hansen, Constitution of Binary Alloys, McGraw - Hill Book Company Inc. 1958
- /54/ A.A. Prasnyakov, J.A. Gorban, V.V. Chernyakova Zhur. Fiz. Khim. 35, 1289 (1961)
- /55/ I.F. Mondolfo, Aluminium Alloys : Structure and Properties, Butterworths, London 1976
- /56/ R. Ciach
Scripta Met. 2, 575 (1968)
- /57/ R. Kroggel, G. Wendrock, Forschungsbericht PH Halle-Kröllwitz, 6 (1974), Nr. 1861
- /58/ K.G. Satyaranayana
Trans. JIM 18, 403 (1977)
- /59/ A. Alsa, R.N. West, Proc. 6th Internat. Conf. on Positron Annihilation, Arlington, Texas, USA 1982 North-Holland Publishing Company, 1982
- /60/ S. Panchanadeswaran, M.R. Plichta, J.G. Byrne Phil. Mag. A49, 111-150 (1984)
- /61/ U. Gerold, W. Schweizer
Z. Metallkde. 52, 76 (1961)
- /62/ K. Ogasara, Y. Murakami
J. Japan. Inst. Metals 43, 537 (1979)
- /63/ K.G. Satyaranayana
J. Mat. Sci. 16, 1233 (1981)
- /64/ H. Hori, K. Hirano
J. Jpn. Inst. Met. 36, 96 (1972)
- /65/ E. Dähring, Diplomarbeit, Halle 1984
- /66/ V. Gerold, Vortrag auf der 3., I C AA, Lindow, DDR, November 1983, zur Veröffentlichung bei Cryst. Res. & Techn. eingereicht
- /67/ S.C. Agarwal, H. Harasann
J. Mat. Sci. 13, 1549 (1978)
- /68/ R. Kroggel, O. Kabisch, H. Löffler
phys. stat. sol. (a) 37, K 85 (1976)
- /69/ V. Sina, M. Simerska
Czech. J. Phys. B 21, 83 (1971)

- /70/ M. Sierska, V. Synecak
Acta Crystall. A 31, 185 (1975)
- /71/ M. Sierska, P. Bartuska
Czech. J. Phys. B 23 (1973)
- /72/ M. Sierska, P. Bartuska
Czech. J. Phys. B 24, 77 (1974)
- /73/ R. Kroggel, Habilitationsschrift, PH Halle-Kröllwitz 1981
- /74/ G. Wendrock, E. Löffler
Cryst. Res. & Techn. 16, 1073 (1981)
- /75/ H. Löffler, O. Kabisch, R. Kroggel
phys. stat. sol. (a) 49, 299 (1978)
- /76/ J. Lasek
Czech. J. Phys. 15B, 648 (1965)
- /77/ G. Wendrock
phys. stat. sol. (a) 78, 497 (1983)
- /78/ P.S. Rundmann, B.L. Auerbach
Acta Met. 2, 576 (1954)
- /79/ G. Wendrock, Vortrag auf der 3. Intern. Konf. über aushärtb. Al-Legierungen, Lindow, DDR, November 1983, zur Veröffentl. bei Cryst. Res & Techn. eingereicht
- /80/ H. Löffler, I. Kovács, J. Lendvai
J. Mat. Sci. 18, 2215 (1983)
- /81/ G. Honyek, I. Kovács, J. Lendvai, Ng - Huy - Sinh, T. Ungar, H. Löffler, R. Gerlach
J. Mat. Sci. 16, 2701 (1981)
- /82/ G. Gross, I. Kovács, E. Kovács - Csétenyi, J. Lendvai, T. Ungar
Phil. Mag. A 40, 653 (1979)
- /83/ H. Auer, V. Gerold
Z. Metallkde. 56, 240 (1965)
- /84/ J.E. Gregg, Jr. J.B. Cohen
Acta Met. 19, 507 (1971)
- /85/ K. Hirano
Cryst. Res. & Techn. 19, 1273 (1984)
- /86/ R.W. Howell
Phys. Rev. B 24, 1635 (1981)
- /87/ E. Hornbogen, Aluminium 43, 41 (1967)

- /88/ E. Hornbogen, Aluminium 43, 115 (1967)
- /89/ E. Hornbogen, Aluminium 43, 163 (1967)
- /90/ T. Sato
Journ. JIM 28, 506 (1978)
- /91/ S. Panchanadeswaran, R.W. Ure, Jr., J.G. Byrne
phys. stat. sol. (a) 48, K 83 (1978)
- /92/ S.G. Hogg, R. Paulin, T.D. Troev
phys. stat. sol. (a) 54, K 129 (1979)
- /93/ W.R. Wampler, W.B. Gauster
Proc. 5th. Internat. Conf. Positron Annihilation,
Lake Yamanaka, Japan 1979
- /94/ W.B. Gauster, W.R. Wampler
Phil. Mag. A41, 145 (1980)
- /95/ S. Panchanadeswaran, J.G. Byrne
Phil. Mag. A43, 921 (1981)
- /96/ F. Soilleau, B. Gaffroy, R. Paulin
Proc. 6th. Internat. Conf. on Positron Annihilation,
Arlington, Texas, USA, 1982, North-Holland Publishing
Company, 1982
- /97/ K. Hinode, S. Tanigawa, M. Doyama
J. Phys. Soc. Jpn. 41, 2037 (1976)
- /98/ T. Abe, K. Miyazaki, K. Hirano
Acta Met. 30, 357 (1982)
- /99/ U. Schmidt, FN Halle-Kröllwitz,
Poster auf der 3. Internationalen Konf. über aushärt-
bare Al-Legierungen, Lindow, DGR, November 1983
- /100/ H.S. Rosenbaum, D. Turnbull
Acta Met. 6, 653 (1958)
- /101/ H.S. Rosenbaum, D. Turnbull
Acta Met. 7, 664 (1959)
- /102/ I. Kovács, J. Lendvai, E. Nagy
Acta Met. 20, 975 (1972)
- /103/ J. Lendvai, Y. Ungár, I. Kovács
Met. Sci. & Eng. 16, 85 (1974)
- /104/ D. Segers, P. van Mourik, M.M. van Wijngaarden, B.M. Rao
phys. stat. sol. (a) 81, 209 (1984)

- /105/ E. Ozawa, H. Kisuwa
Acta Met. 18, 995 (1970)
- /106/ M. Beller
Z. Metallkunde 63, 663 (1972)
- /107/ M. Beller
Z. Metallkunde 64, 189 (1973)
- /108/ M. Beller
Z. Metallkunde 64, 387 (1973)
- /109/ M. Beller, P. Fürrohr, V. Gerold
phys. stat. sol. (a) 17, 435 (1973)
- /110/ R.M. Mayer, E.T. Morris
J. Nucl. Mat. 71, 36 (1977)
- /111/ H. EL Sayed, I. Kovacs
phys. stat. sol. (a) 24, 123 (1974)
- /112/ R. Glocker
Materialprüfung mit Röntgenstrahlen
Springer Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958
- /113/ D. Segere, P. van Mourik, M.H. van Wijngaarden,
B.M. Rao
phys. stat. sol. (a) 81, 209 (1984)

In Tab. A1 wurde die Klassifikation der in den aushärtbaren Al-Legierungen auftretenden Positronenfallen (vgl. Kap. 3.2.) in tabellarischer Form dargestellt. Neben der Charakterisierung der Positronenfallen und dem Zustand, aus dem die Positronen annihilieren, wurden die typischen Annihilationsparameter τ und S/S_{Al} für den Sättigungseinfang in den jeweiligen Fallentyp angegeben. Die Parameter für die reinen Metalle Al, Zn und Ag sowie für Leerstellen und Versetzungen in der Al-Matrix wurden zum Vergleich angegeben.

Tab. A1 (erster Teil)

Typ der Positronen- falls	kohärente, defektfreie GUINIER-PRESTON-Zonen	kohärente GUINIER-PRESTON-Zonen, die Leerstellen enthalten
Legierung	Al-Zn Al-Ag	Al-Zn-Mg Al-Cu
Charakterisierung der Positronenfalle	kohärente, defektfreie GPZ, die ^{11}B 70 At.-% Zn 60 60 At.-% Ag enthalten	kohärente oder teilkohärente O^{11} -Ausscheidungen
Zustand aus dem die Positronen annihi- lieren	Über die gesamte GPZ ausgedehnter Blochzustand	lokalisiert an Gitterdefekten zwischen den Cu- Schichten bzw. in unmittelbarer Nähe der Ausscheidungen
τ_1 in ps	155 ± 2 147 ± 2	220 ± 2 192 ± 4
S_1/S_{Al}	0.911 ± 0.002 0.872 ± 0.002	1.010 ± 0.002 0.956 ± 0.005

Tab. A1 (weiter Tab.1)

Typ der Posttronen- felle	teilkohärente Ausscheidungen	Inkohärente Ausscheidungen
Legierung	<u>Al-Zn</u>	<u>Al-Zn-Mg</u> <u>Al-Ge</u> <u>Al-Si</u>
Charakterisierung der Posttronenfelle	teilkohärente \downarrow \rightarrow Aus- scheidungen mit 70 At.-% Zn	hexagonale inkohärente Ausscheidungen in 2 \rightarrow Ausscheid- ungen der Komposition Zn_2Mg
Zustand aus dem die Posttronen entstehen	lokalisiert an Anpaßver- setzungen der Grenzfläche Ausscheidung-Matrix	lokalisiert in der inkohärenten Teilchen-Matrix-Grenzfläche
τ_1 in ps	240 \pm 5	230 \pm 5 230 \pm 5 235 \pm 5
S_1/S_{Al}	0.997 \pm 0.005	1.010 \pm 0.002 1.007 \pm 0.002 1.025 \pm 0.005

Tsb. Al (dritter Teil)

Typ der Positronenfalle	Leerstellen	Versetzungen	Matrix	
			Al	Ag
Metall	reines Al		Zn	Ag
Charakterisierung der Positronenfalle	Leerstellen in der Al-Matrix	Versetzungen in der Al-Matrix	kfz-Matrix	kfz-Matrix
	an Leerstellen lokalisiert	an Versetzungen lokalisiert	Über dem gesamten Kristall gedehnter Bloch-Zustand	
τ_1 in ps	240 ± 5	235 ± 5	165 ± 2	152 ± 2
S_1/S_{Al}	1.050 ± 0.005	1.050 ± 0.005	1.0	0.859 ± 0.002

Hiermit versichere ich an Eides Statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Benutzung keiner anderen als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Die Arbeit wurde an keiner anderen Universität oder Hochschule zur Promotion eingereicht.



Halle/Saale, am 15. Dezember 1984