



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Festkörperforschung

**Neutronenkleinwinkelstreuung
an Guinier-Preston-Zonen
in Aluminium-Kupfer-Legierungen**

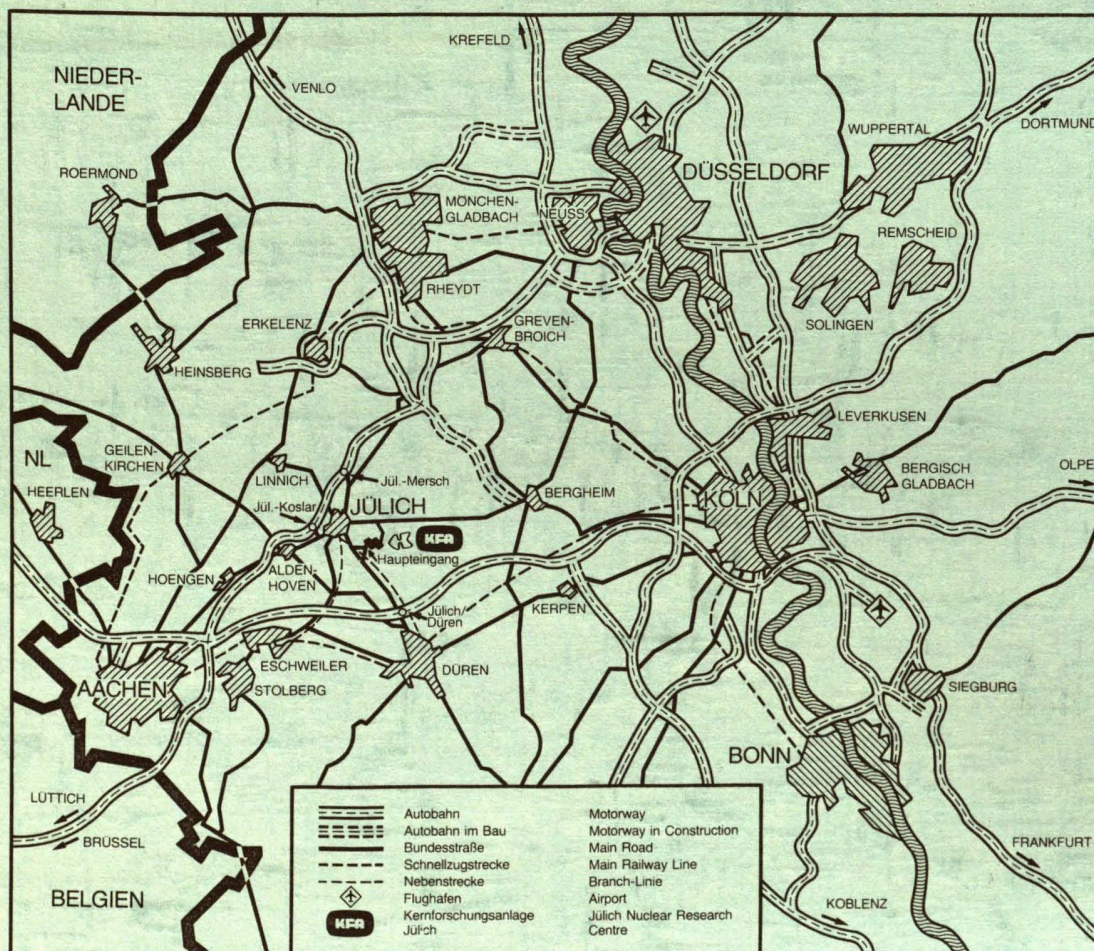
von

P.A. Prieto Pulido

Jül - 1767

Februar 1982

ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1767

Institut für Festkörperforschung Jül - 1767

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/610 · Telex: 833556 kfa d



Neutronenkleinwinkelstreuung an Guinier-Preston-Zonen in Aluminium-Kupfer-Legierungen

von

P.A. Prieto Pulido

D 82 (Diss. T.H. Aachen)

Reg. 161920
Zugangs-Nr. _____

INHALT

	Seite
1 <i>EINLEITUNG</i>	1
2 <i>DAS SYSTEM ALUMINIUM-KUPFER</i>	3
2.1 <i>Phasendiagramm des Systems Aluminium-Kupfer: stabile und metastabile Phasen</i>	3
2.2 <i>Die Guinier-Preston-Zonen I GPI</i>	4
2.2.1 <i>Entstehung der GPI</i>	4
2.2.2 <i>Stabilität und Rückbildung der GPI-Zonen</i>	5
2.3 <i>Die Ausscheidungen GPII, θ' und θ</i>	6
2.4 <i>Ausrichtung von metastabilen Ausscheidungen durch uniaxialen Druck</i>	7
3 <i>METHODEN ZUR UNTERSUCHUNG DER AUSSCHIEDUNGEN</i>	10
3.1 <i>Härte</i>	10
3.2 <i>Elektrischer Widerstand</i>	11
3.3 <i>Röntgenstreuung an GPI-Zonen</i>	11
3.4 <i>Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Untersuchungen</i>	16
3.5 <i>EXAFS Untersuchungen an GPI-Zonen</i>	17
3.6 <i>Magnetische Suszeptibilität</i>	17
3.7 <i>Zusammenstellung der bisher über GPI-Zonen bekannten Fakten und offene Fragen</i>	17
4 <i>DAS STREUGESETZ FÜR KLEINWINKELNEUTRONENSTREUUNG</i>	20
4.1 <i>Vergleich zwischen Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung</i>	20
4.2 <i>Wirkungsquerschnitt für Neutronen-KWS</i>	20
5 <i>EXPERIMENTELLES</i>	26
5.1 <i>Probenherstellung</i>	26
5.2 <i>Abschreckverfahren</i>	28
5.3 <i>Ausrichten der GPI-Zonen durch Druck</i>	31
5.4 <i>Kleinwinkelstreuung mit Neutronen</i>	31
5.5 <i>Durchführung der Messungen</i>	33
5.6 <i>Probencharakterisierung durch Elektronenmikroskopie</i>	37
6 <i>VERSETZUNGSRING-MODELL EINER GPI-ZONE IN <u>AlCu</u></i>	36

7	MESSERGEBNISSE UND DISKUSSION	43
7.1	Polykristalline <u>Al</u> Cu-Legierungen mit 1,85 und 0,99 at% Cu	43
7.1.1	Polykristalline Proben mit 1,85 at% Cu	45
7.1.2	Polykristalline <u>Al</u> Cu-Legierungen mit 0,99 at% Cu	50
7.2	Einkristalline <u>Al</u> Cu-Proben mit 1,33 at% Cu	54
7.3	Reversion von GPI-Zonen	55
8	ZUSAMMENFASSUNG	57
	LITERATURVERZEICHNIS	60

1 EINLEITUNG

Eine Reihe von Legierungen wie AlCu, AlZn, AlMg, AlAg, MgCe, CuBe u.a. zeigen das Phänomen der Ausscheidungshärtung, das von großer technologischer Bedeutung ist, da es die Verwendung dieser Legierungen als Werkstoffe ermöglicht. Die Ausscheidungshärtung tritt auf in solchen Systemen, bei denen die Löslichkeit für ein Fremdatom (wie Cu in Al) mit der Temperatur fällt, und bei denen sich aus einem übersättigten Mischkristall metastabile Ausscheidungen bilden, die mit der Matrix kohärent sind. Metastabile Ausscheidungen können sich nur bilden, wenn die thermodynamische Gleichgewichtsphase mit der Matrix inkohärent ist, so daß ihre Bildung durch eine Oberflächenenergie zwischen den beiden Phasen erschwert ist. Bei den oben aufgeführten Legierungen ist das der Fall. Oft gibt es mehr als eine metastabile Phase, wie im System AlCu. Neben der Gleichgewichtsphase θ (Al_2Cu) gibt es hier drei metastabile Ausscheidungen (Guinier-Preston-Zonen I (GPI), θ'' und θ'). Die Ausscheidungen GPI und θ'' , die mit der Matrix kohärent sind, sind für die Aushärtung der Legierung verantwortlich. Die semikohärente Phase θ' trägt nur wenig zur Härte bei. In dieser Arbeit sollen ausschließlich die GPI-Zonen untersucht werden. Es gibt eine große Fülle von Arbeiten über die Struktur der GPI-Zonen in AlCu. Es kann als gesichert angesehen werden, daß diese Zonen aus kupferreichen Plättchen auf Gitterebenen (100) bestehen. Die Zonen sind 1 - 3 Atomlagen dick und haben Durchmesser von 20 - 80 Å. Die Nachbaraluminiumebenen sind auf die Plättchen hin verschoben. Die Zonen lassen sich bei der Keimbildung durch uniaxialen Druck ausrichten. Trotz der umfangreichen Untersuchungen ist aber noch eine Reihe von Fragen offen geblieben. So ist es umstritten, welcher Bruchteil des Cu sich in Zonen ausscheidet, und wie dieser Bruchteil von der Ausgangskonzentration, der Anlaßtemperatur und der Anlaßzeit abhängt. Ebenfalls umstritten ist die Zusammensetzung des Plättchens und die genaue Zahl der Ebenen im Plättchen. Es war das Anliegen dieser Arbeit, einen Teil der offenen Fragen mit Hilfe der Kleinwinkelneutronenstreuung zu klären. Die Kleinwinkelstreuung (KWS) gibt nur indirekt Aufschluß über die Struktur der Zonen im atomaren Bereich. Dazu müssen andere Techniken, wie diffuse Streuung oder EXAFS, verwendet werden. Die KWS ist aber hervorragend geeignet, Details der Struktur, die größer als ≈ 10 Å sind, zu untersuchen. Insbesondere lassen sich die Gesamtmenge des Cu in den Zonen, der Radius der Zonen und ihr Verzerrungsfeld bestimmen. Diese Informationen

sind ihrerseits wieder nötig, um die Analyse von EXAFS-Daten und auch von diffusen Streudaten genauer durchführen zu können.

In den Abschnitten 2 und 3 werden die bisher an den Ausscheidungen im System AlCu durchgeführten Arbeiten ausführlich besprochen. Es werden die gesicherten Fakten und die offenen Fragen zusammengestellt.

Im Abschnitt 4 wird das Streugesetz für die Neutronen-KWS angegeben. Im Abschnitt 5 folgen experimentelle Details über die Probenpräparation, über ihre Charakterisierung durch TEM und über die Neutronen-KWS-Apparatur. Im Abschnitt 6 wird ein Versetzungsringmodell für eine GPI-Zone in AlCu vorgestellt und hierfür der KW-Streuquerschnitt berechnet. Im Abschnitt 7 werden die Meßergebnisse gegeben und diskutiert. Schließlich enthält Abschnitt 8 eine Zusammenfassung der erhaltenen Resultate.

2 DAS SYSTEM ALUMINIUM-KUPFER

2.1 Phasendiagramm des Systems Aluminium-Kupfer: Stabile und metastabile Phasen

Unter den aushärtbaren Legierungen ist das Aluminium-Kupfer-System am ausführlichsten untersucht worden. Diese Legierungen zeigen vielfältige Ausscheidungsvorgänge, die technologisch von großer Bedeutung sind /2.1 - 5/. Die Abbildung 1 zeigt die aluminiumreiche Seite des Phasendiagramms Al-Cu /2.6/. Aluminium löst maximal 2.5 at% Cu bei 548 °C in homogener Verteilung (α -Phase). Mit sinkender Temperatur nimmt die Löslichkeit ab. Bei Raumtemperatur beträgt die Löslichkeit nur noch ca. 200 ppm. Die Ausscheidungsphase im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem übersättigten AlCu-Mischkristall ist die θ -Phase mit einer Zusammensetzung Al_2Cu . Die θ -Phase hat eine tetragonale Struktur /2.7/. θ -Ausscheidungen in Al sind inkohärent mit der Matrix. Die hohe Grenzflächenenergie zwischen beiden Phasen und die daraus resultierende große Keimbildungsenergie führt zur Bildung einer Reihe von metastabilen Phasen. Wird eine AlCu-Legierung mit maximal 2,5 at% Cu bei 540 °C getempert (Lösungsglühen) und dann unter die Phasengrenze der α -Phase abgeschreckt, so entsteht ein übersättigter Mischkristall. Typische Parameter, die in dieser Arbeit gewählt wurden, sind Legierungen mit 1 und 2 at%, die von 540 °C auf 0 °C abgeschreckt wurden.

Die bei der Homogenisierungstemperatur vorhandene hohe Leerstellenkonzentration (bis zu einigen hundert ppm Leerstellen) wird teilweise miteingeschreckt /2.8/. Bei Raumtemperatur sind die Leerstellen in der Legierung noch sehr beweglich. Das führt zu einer erhöhten Diffusivität des Cu, die um Größenordnungen größer ist als diejenige, die zur Gleichgewichtskonzentration an Leerstellen bei Raumtemperatur gehört.

Je nach Anlaßtemperatur und je nach Konzentration des gelösten Cu bilden sich die folgenden Zustände aus einem übersättigten Mischkristall:

1. übersättigter Mischkristall
2. Guinier-Preston-Zonen I: GPI
3. Guinier-Preston-Zonen II: GPII oder θ''
4. Phase θ'
5. thermodynamisches Gleichgewichtsphase θ

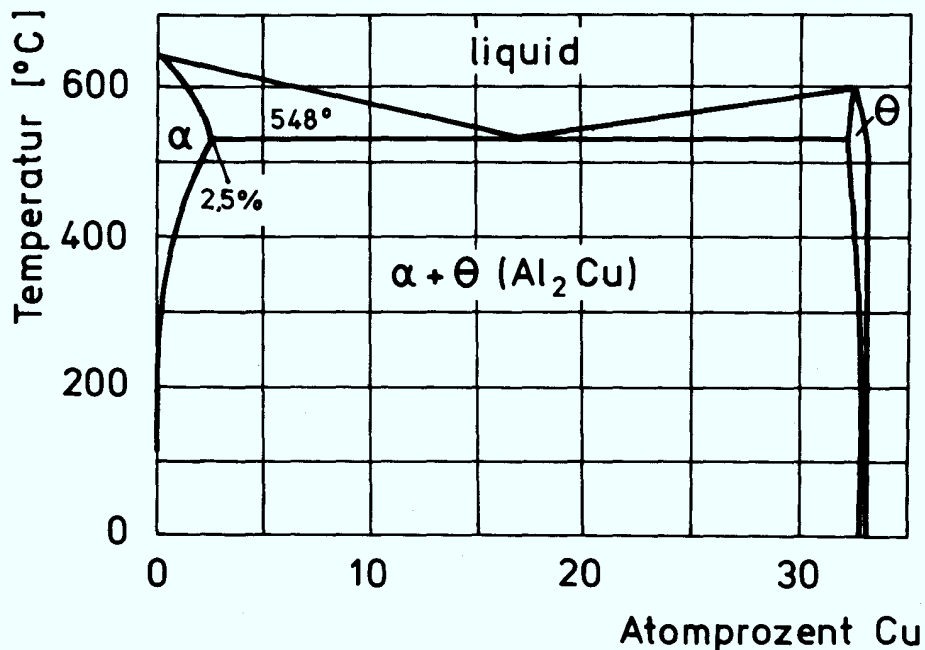


Abb. 1: Aluminiumreiche Seite des Phasendiagramms Al-Cu /2.6/

Die GPI-Zonen bilden den Gegenstand dieser Arbeit. Deshalb sollen zuerst die bisher bekannten Fakten und die noch offenen Fragen über die Struktur dieser metastabilen Ausscheidungen zusammengestellt werden /2.1 - 5/.

2.2 Die Guinier-Preston-Zonen I GPI

2.2.1 Entstehung der GPI

Die GPI-Zonen entstehen, wenn eine AlCu-Legierung mit bis zu 2,5 at% Cu von 540 °C auf Temperaturen von Raumtemperatur bis maximal ca. 100 °C abgeschreckt wird. Bei Cu-Konzentrationen unterhalb 0,5 at% sind keine GPI-Zonen beobachtet worden /2.9-10/. Es sind hauptsächlich die GPI-Zonen, die für die Aushärtung technisch wichtiger Al-Cu-Legierungen verantwortlich sind. Bei Raumtemperatur sind die GPI-Zonen kurz nach dem Abschrecken röntgenographisch nachweisbar. Nach einigen Tagen sind sie voll ausgebildet. Nach Guinier /2.11/ und Preston /2.10/ sammeln sich Kupferatome auf den Würfebenen (100) an und bilden dünne flächenhafte Scheiben mit einer Dicke von 1 bis 3 Atomschichten. Der Durchmesser der Scheiben beträgt ca. 30 Å bei Raumtemperatur und steigt bis ca. 80 Å bei 100 °C an. Der große Unterschied der Atomradien von Kupfer und Aluminium ($r_{\text{Cu}}/r_{\text{Al}} = 0,89$)

verursacht Verzerrungen im Gitter. Die benachbarten Al-Ebenen sind in Richtung des Cu-Plättchens verschoben. Die GPI-Zonen sind mit der Matrix kohärent und liegen regellos auf den Ebenen von Typ (100) verteilt.

2.2.2 Stabilität und Rückbildung der GPI-Zonen

Die Stabilität der GPI-Zonen hängt stark von der Ausgangskupferkonzentration, von der noch nicht ausgeschiedenen Kupferkonzentration und von der Temperatur ab. In einer Probe, die nur GPI-Zonen enthält, verschwinden nach kurzer Temperung bei 200 °C (einige Minuten) alle charakteristischen Eigenschaften (wie die Härte), die von den GPI-Zonen hervorgerufen werden /2.13/. Dieses Phänomen, Reversion genannt, liefert wichtige Informationen über die Stabilität der Ausscheidungen. In der Abb. 2 ist die Stabilität der GPI-Zonen als Funktion der Cu-Konzentration aufgetragen. Beton et al /2.14/ haben die Solvuskurven aus Härtereversionsmessungen bestimmt, während Nakamura et al /2.15, 16/ Kernspinresonanzmessungen verwendet haben.

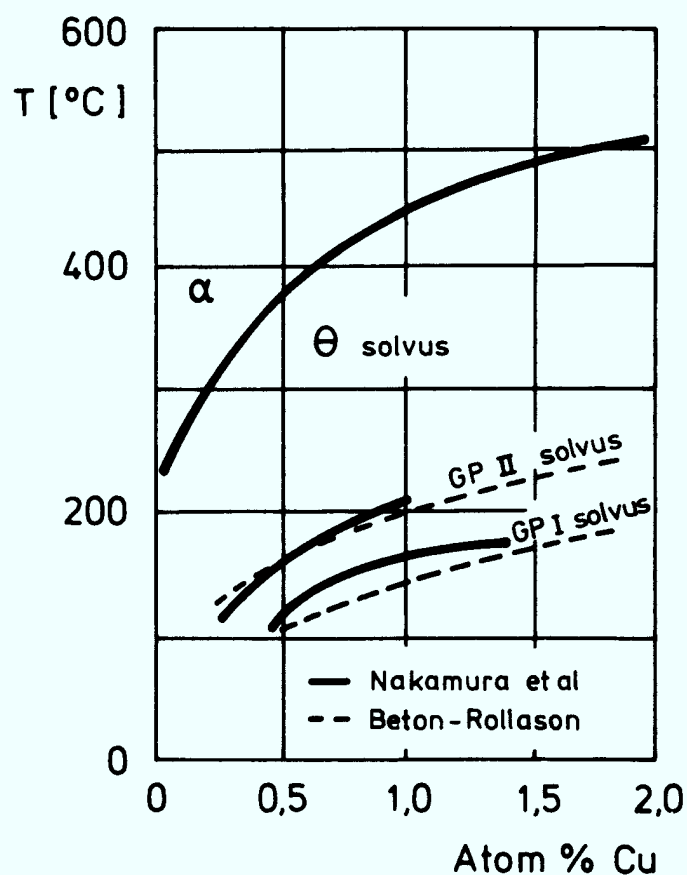


Abb. 2: Solvuslinien für GPI und GPII nach Nakamura et al /2.16/

Oberhalb der Solvuskurve für GPI sind die Zonen nicht stabil. Sie lösen sich auf, und das Kupfer scheidet sich unter Umständen in stabilere Ausscheidungen (GPII, θ' oder θ) aus. Wenn sich bei geeigneten Versuchsbedingungen nach der Reversion wieder GPI-Zonen bei Raumtemperatur bilden, so geht deren Bildung wesentlich langsamer vonstatten, da die für die Diffusion des Cu erforderliche Leerstellen-Konzentration wesentlich kleiner ist als nach einer schnellen Abschreckung von 540 °C.

Gauster und Wampler /2.17/ haben mit Hilfe von Positronenvernichtungsexperimenten eine hohe Konzentration von Leerstellen an oder in der Nähe der GPI-Zonen festgestellt. Diese hohe Leerstellenkonzentration macht die schnelle Rückbildung bei 200 °C verständlich. Die Konzentration an Leerstellen im thermodynamischen Gleichgewicht ist viel zu klein, um die hohe Diffusivität des Cu aus der Zone in die Matrix hinein zu erklären.

2.3 Die Ausscheidungen GPII, θ' und θ

Wird eine 2 at% AlCu Legierung bei Temperaturen von ca. 130 °C bis ca. 200 °C ausgelagert, so bilden sich Guinier-Preston-Zonen II, GPII, auch θ'' genannt /2.1-5/. Diese Ausscheidungen bestehen aus einer periodischen Anordnung von monoatomaren Kupferebenen parallel zu den Ebenen (100) mit 3 Al-Ebenen zwischen zwei benachbarten Cu-Ebenen (Abb. 3). Die Gitterkon-

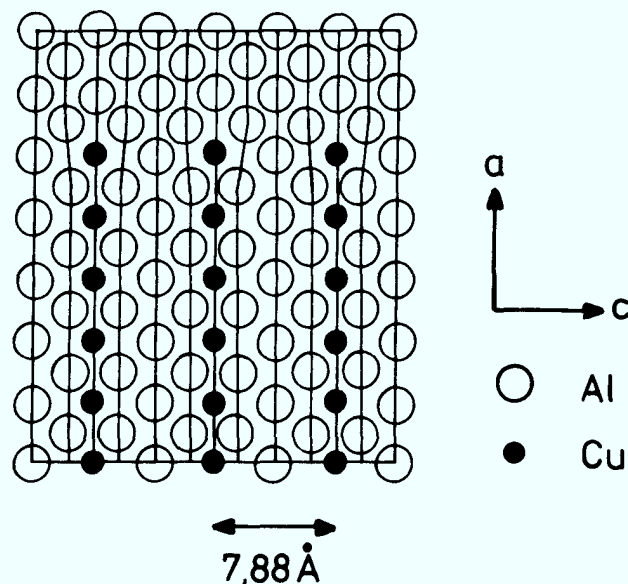


Abb. 3: Schematische Darstellung der GPII-Zonen nach /2.10/

stante in a-Richtung ist dieselbe wie in AlCu . Hingegen ist in c-Richtung die Gitterkonstante nur $7,88 \text{ \AA}$ verglichen mit $8,08 \text{ \AA}$ als Abstand für 4 (200) Netzebenen in reinem Aluminium. Die θ'' -Ausscheidungen erreichen Durchmesser bis zu $1500 \text{ \AA}$ und in der c-Richtung Dicken bis $100 \text{ \AA}$. Sie sind kohärent mit der Al-Matrix. Die Bildung der Ausscheidungen θ'' trägt ebenfalls wesentlich zur Aushärtung der Legierung bei /2.18/. Der Existenzbereich der θ'' -Phase ist in der Abbildung 2 dargestellt. Die Ausbildung der θ'' -Phase bei höheren Temperaturen hängt stark von dem Vorhandensein der GPI-Zonen ab /2.19/. Seitz und de Fontaine /2.20/ haben die elastische Wechselwirkung von GP-Zonen in AlCu berechnet. Sie fanden eine starke Tendenz der GP-Zonen, sich parallel zueinander in Abstand zweier Gitterkonstanten anzordnen, wie es tatsächlich in der θ'' -Struktur realisiert ist.

Nach Anlassen eines 2 at% übersättigten AlCu -Mischkristall bei 240°C bildet sich eine weitere metastabile Ausscheidung, die θ' genannt wird. Sie hat tetragonale Struktur (Abb. 4) /2.21/. In der tetragonalen Basisebene ist sie mit der Matrix kohärent, während sie in der dazu senkrechten Richtung inkohärent mit der Matrix ist. Die θ' -Plättchen haben nach einer Auslagerung bei 240°C einen Durchmesser von über $1000 \text{ \AA}$ und eine Dicke von $100 \text{ \AA}$. Ihr Existenzbereich reicht bis 300°C . Sie tragen praktisch nicht zur Aushärtung der Legierung bei.

Bei höheren Temperaturen (oberhalb 300°C) scheidet sich die stabile θ -Phase mit der Zusammensetzung Al_2Cu aus. Diese Phase ist im Lichtmikroskop sichtbar, total inkohärent mit der Matrix und trägt zur Aushärtung nicht bei. Ihre Struktur ist in Abbildung 5 wiedergegeben.

2.4 Ausrichtung von metastabilen Ausscheidungen durch uniaxialen Druck

Nach Eto et al. /2.22/ induziert das Anlegen einer äußeren Spannung an eine abgeschreckte AlCu Legierung mit 1,58 at% Cu unterhalb 180°C die orientierte Ausscheidung der GPI, GPII-Zonen sowie der Phase θ' . Unter einer Zugspannung entlang der (001)-Achse bilden sich bevorzugt (100)- und (010)-Varianten der Zonen. Unter Druck entlang (001) (70 % der Fließspannung) entsteht nur die (001)-Variante. Dies ist in Übereinstimmung mit der Reduktion des Abstandes zwischen den Cu-Ausscheidungen und den benachbarten

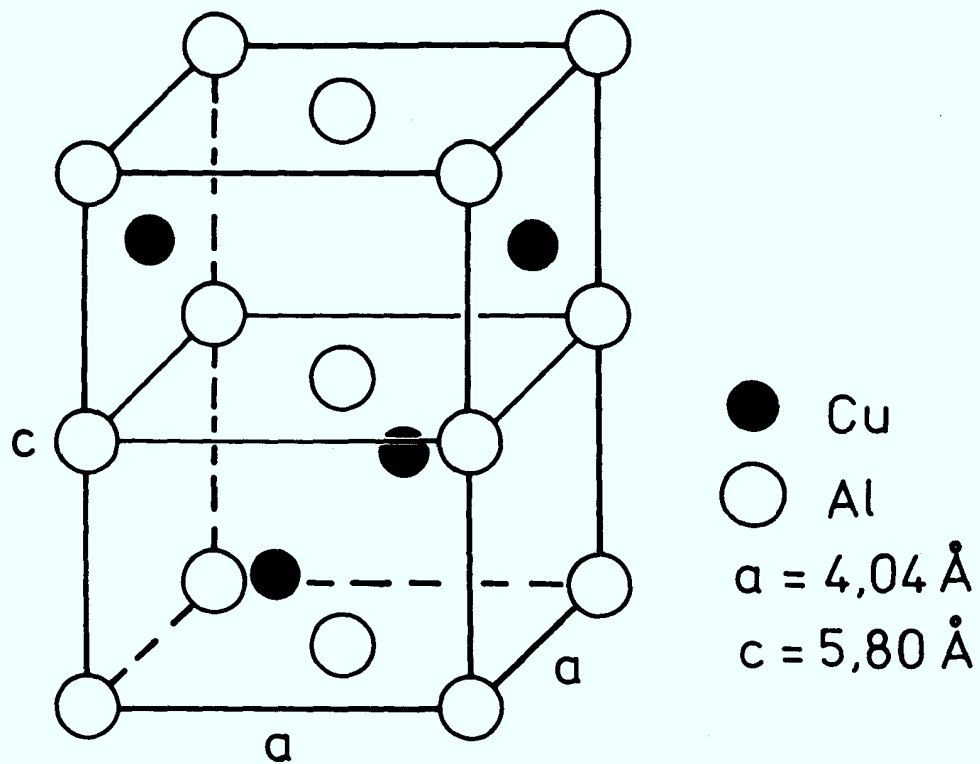


Abb. 4: Struktur der metastabilen θ' -Phase in AlCu-Legierung /2.21/

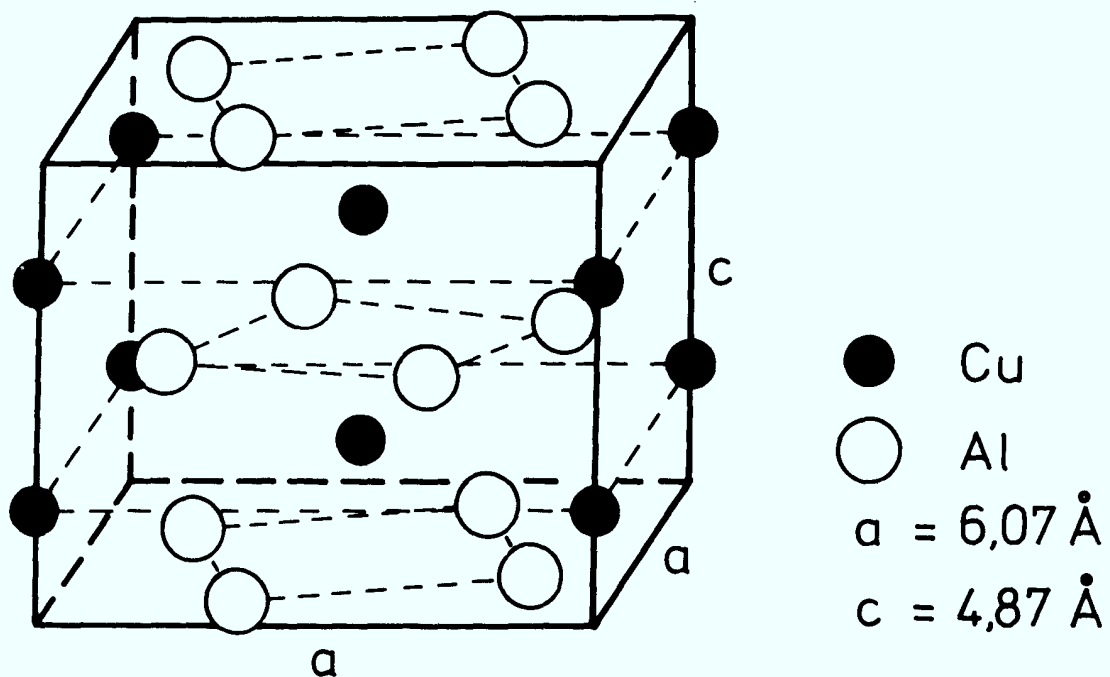


Abb. 5: Struktur der stabilen θ -Phase Al_2Cu /2.7/

Al-Ebenen. Diese Autoren konnten auch nachweisen, daß der Druck die Keimbildung, nicht aber das Wachstum der Ausscheidungen beeinflußt. Wird der Druck in (001)-Richtung während der Keimbildung angelegt, hingegen nicht während des Wachstums, so bilden sich nur die (001)-Varianten der Zonen. Wird der Druck nur während des Wachstums, nicht aber während der Keimbildung angelegt, so bilden sich alle drei Varianten der Zonen. Die von Eto et al verwendeten Einkristalle hatten Querschnitte von $1,5 \times 3 \text{ mm}^2$. Wir haben dieses Verfahren auf große polierte Einkristalle von $10 \times 20 \text{ mm}^2$ angewendet. In diesen Fällen ließen sich die GP-Zonen nur teilweise ausrichten.

3 METHODEN ZUR UNTERSUCHUNG DER AUSSCHIEDUNGEN

3.1 Härte

Die Ausscheidung der metastabilen Phasen aus einem übersättigten Mischkristall ist mit mehr oder weniger großen Änderungen der Härte verbunden. In Abbildung 6 sind Härtemessungen an einer 1,7 at% AlCu Legierung dargestellt /2.18/. Bei Raumtemperatur steigt die Härte innerhalb von 2 Tagen auf einem Endwert an. Nach Silcock et al /2.21/ wird dieser Härtezuwachs der Bildung von GPI-Zonen zugeschrieben. Bei 130°C zeigt sich eine zusätzliche Härtestufe. Nach Silcock et al /2.21/ wird diese zweite Stufe der Bildung von θ'' zugeschrieben. Bei Anlaßzeiten über 100 Tage bei 130°C nimmt die Härte wieder ab, da die θ'' -Ausscheidungen sich in θ' -Ausscheidungen umwandeln und die semikohärenten θ' -Ausscheidungen nur wenig zur Härte beitragen. Bei 165°C tritt nur ein Maximum auf. Bei dieser Temperatur bilden sich keine GPI-Zonen, sondern nur θ'' -Ausscheidungen, die sich allerdings mit zunehmender Temperatur immer schneller in θ' - bzw. θ -Ausscheidungen umwandeln.

Obwohl Härtemessungen keine mikroskopischen Aussagen liefern, stellen sie ein einfaches Meßverfahren dar, um die Entwicklung der Ausscheidungsvorgänge zu verfolgen.

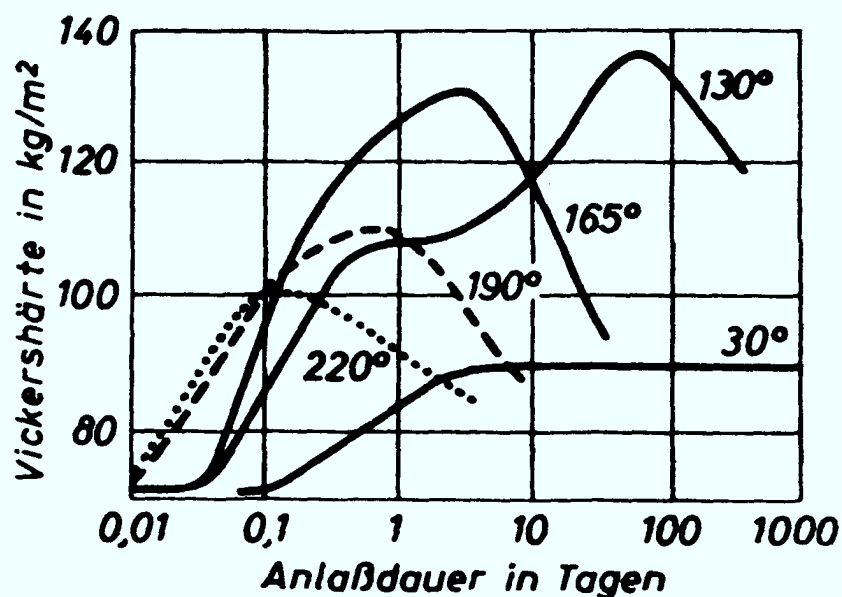


Abb. 6: Härteisothermen einer 1,7 at% AlCu Legierung nach /2.18/

3.2 Elektrischer Widerstand

Der elektrische Restwiderstand des im Al gelösten Kupfers wird empfindlich durch die Ausscheidung des Cu beeinflusst. Mit Hilfe von Widerstandsmessungen kann man deshalb qualitative Aussagen über die Kinetik der Entmischung machen. Nach schnellem Abschrecken von der Homogenisierungstemperatur tritt eine beträchtliche Widerstandszunahme mit der Zeit auf (Abb. 7). Diese Zunahme des Widerstandes wird der Bildung von kupferreichen Bereichen zugeschrieben, bei denen es sich um GPI-Zonen oder deren Vorläufer handelt /3.1/. Ihre schnelle Bildung wird erst durch die beim Abschrecken eingefrorenen Leerstellen ermöglicht (maximal ca. 280 ppm Leerstellen bei Abschrecken von 550 °C). Dies wird bestätigt durch Messungen des Widerstandes nach Reversion (Abb. 7), wo die Zunahme wesentlich langsamer erfolgt entsprechend der wesentlich kleineren Konzentration an Leerstellen.

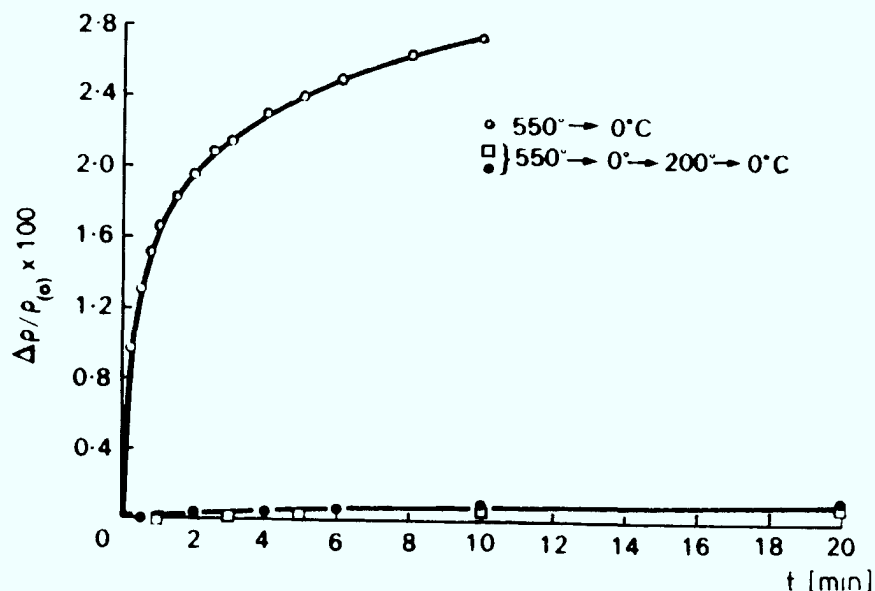


Abb. 7: Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes $\Delta\rho/\rho_0$ in einer 2 at% AlCu-Legierung nach Abschrecken und Rückbildung /3.1 /

3.3 Röntgenstreuung an GPI-Zonen

Die ersten Untersuchungen von Guinier (1938) /2.1/ zeigten das Vorhandensein kohärenter Ausscheidungen in AlCu-Legierungen (GPI-Zonen) durch Intensitätsstreifen zwischen den Mischkristallreflexen. Weiterhin zeigten sie eine anomale Streuung in der Nähe des direkten Strahls, die als Kleinwinkel-

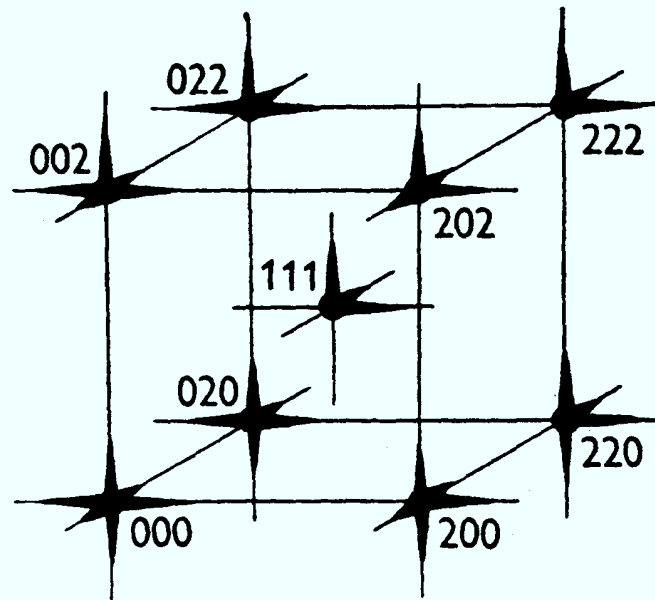


Abb. 8: Schematische Darstellung der Intensität im reziproken Gitter nach Guinier /2.1/

streuung (KWS) bekannt ist. Die Streifen werden im Verlauf der Auslagerung bei Raumtemperatur schärfer und intensiver, und verschwinden nach der Rückbildung. Nach einer Analyse der Streifen und der KWS-Intensität ließen sich wichtige Charakteristiken der Zonen ableiten. Sie waren die Basis zur Entwicklung der ersten Strukturmodelle der GPI-Zonen. Die Abbildung 8 stellt nach Guinier das reziproke Gitter für die GPI-Zonen dar. Die Streifen sitzen asymmetrisch auf den Punkten des reziproken Gitters entlang der drei (100)-Richtungen. Daraus ergeben sich folgende Befunde: aus der linienhaften Streuintensität ergibt sich, daß die Ausscheidungen Plättchenform haben auf Ebenen (100), und aus der Asymmetrie folgt, daß die Plättchen Gitterverzerrungen verursachen. Die Ausscheidungen sind kohärent mit der Matrix.

Die Dimension und Dicke dieser Ausscheidungen können der Analyse der Streifen entnommen werden. Es handelt sich um sehr dünne Plättchen aus einer oder zwei atomaren Schichten und einem Durchmesser, der von der Auslagerungstemperatur abhängt und zwischen 20 und 80 Å variiert. Aus einer mehr qualitativen Analyse seiner Meßdaten schlug Guinier deshalb das in der Abbildung 9 dargestellte Modell der GPI-Zonen vor. Das Plättchen ist monoatomar und besteht zu 100 % aus Cu. Die beiden nächsten (100) Al-Ebenen sind um 10 %

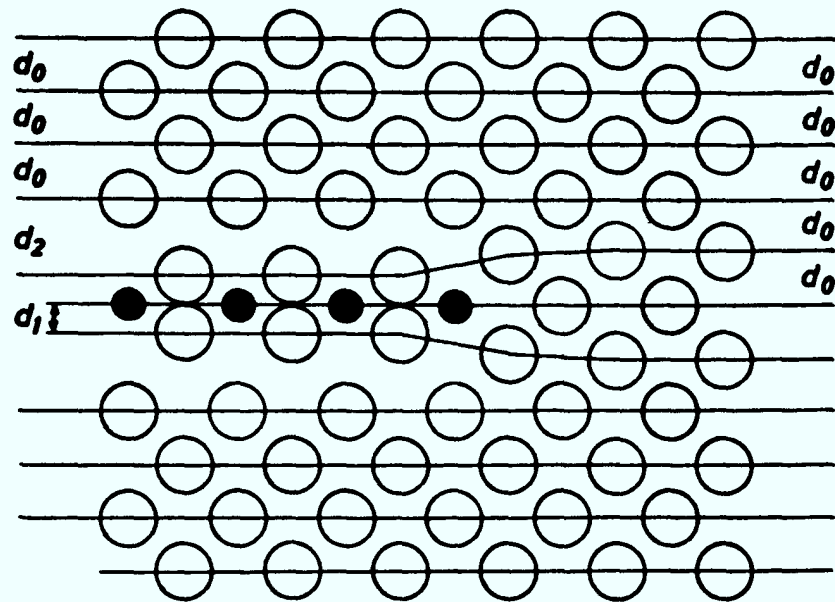


Abb. 9: Modell einer GPI-Zone nach Guinier

$d_1 = 0,9 d_0$, $d_2 = 1,1 d_0$. d_0 Abstand zwischen zwei (200) Ebenen

in Richtung des Cu-Plättchens verschoben. Alle weiteren Al-Ebenen behalten ihre ideale Lage im ungestörten Al-Gitter bei.

Die erste quantitative röntgenographische Untersuchung an GPI-Zonen stammt von Gerold /3.2/. Er schlug folgendes Modell für eine GPI-Zone vor. Die Zone besteht aus einer monoatomaren Schicht auf Ebenen (100). Die benachbarten Al-Ebenen sind bis zur 15. Schicht hin linear verzerrt. Die erste Al-Schicht ist um 10 % auf die Cu-Ebenen hin verschoben (Abb. 10).

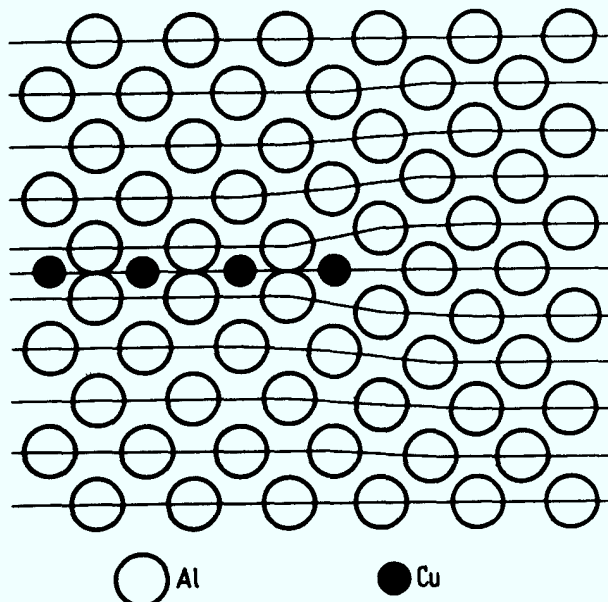


Abb. 10:

Modell einer GPI-Zone
nach Gerold /3.2/

Gerold hat auch festgestellt, daß die Menge des in GPI-Zonen ausgeschiedenen Cu neben der Auslagerungszeit auch von der Anfangskonzentration des Cu und von der Auslagerungstemperatur abhängt. Die maximal in GPI-Zonen ausgeschiedene Menge in einer 2 at% Legierung beträgt ca. 95 % des vorhandenen Cu bei Raumtemperatur, aber nur noch ca. 65 % bei 75 °C. In einer 1 at% AlCu-Legierung scheiden nach Baur und Gerold /3.3/ nur noch 30 % des vorhandenen Cu in GPI-Zonen bei 75 °C aus.

Toman /3.4/ hat ein weiteres Strukturmodell für GPI-Zonen vorgeschlagen. In diesem Modell sind neben der Zentralebene bis zu 10 Nachbarebenen (beiderseits) mit Cu angereichert. Dabei sind die Gitterverzerrungen wesentlich kleiner als bei Gerold. Nach Gerold /3.5/ würde ein solches Modell mehr Kupfer brauchen als in der Legierung vorhanden ist.

Die Gitterverzerrungen und Kupferkonzentration in und um die GPI-Zonen sind für die 3 bisher besprochenen Modelle in Abb. 11 zusammengefaßt.

Guillot et al /3.6/ haben die Huangstreuung in der Nähe zweier Braggreflexe an AlCu-Einkristallen mit 1,73 at% Cu gemessen, die bei Raumtemperatur ausgelagert wurden. Diese Autoren ermittelten eine Zusammensetzung der GPI-Zonen von ca. 35 % Cu und 65 % Al. Diese niedrige Cu-Konzentration in den Zonen steht im krassen Widerspruch zu den von Guinier und Gerold vorgeschlagenen Modellen.

Dieses Resultat steht auch im Widerspruch zu den neueren Messungen von Auvray, Georgopoulos und Cohen /3.7/. Diese Autoren haben die absolute diffuse Röntgenstreuintensität an einem AlCu-Einkristall gemessen, der 1,7 at% Cu enthielt und für 12 Jahre bei Raumtemperatur ausgelagert wurde. Die Autoren nahmen an, daß der Ausgangskristall homogen mit Cu dotiert war und daß die Probe nach der 12jährigen Auslagerung nur GPI-Zonen enthielt. Die Daten wurden mit Hilfe einer Computersimulation ausgewertet. Die Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Praktisch alles Kupfer ist in Zonen ausgeschieden.
2. Die Zonen bestehen zu ca. 50 % aus einschichtigen Zonen und zu ca. 50 % aus mehrschichtigen Zonen.
3. Die einschichtigen Zonen bestehen zu 100 % aus Kupfer.
4. Die mehrschichtigen Zonen bestehen im Kern zu 90 - 93 % aus

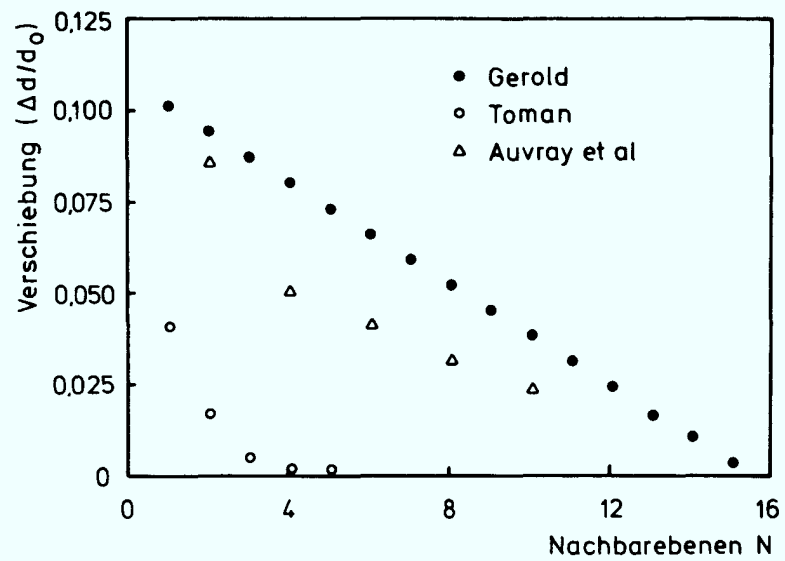


Abb. 11a

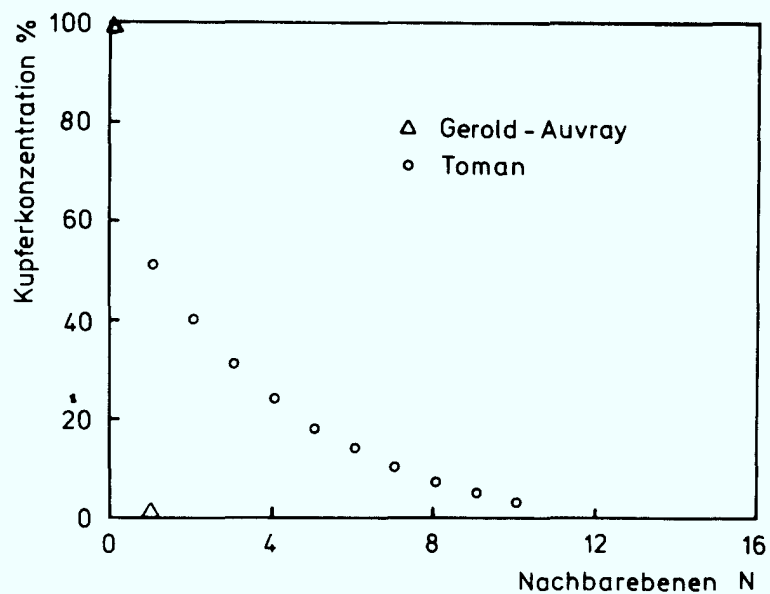


Abb. 11b

Abb. 11: Vergleich verschiedener Modelle der GPI-Zonen
 a: Relative Verschiebungen $\Delta d_n/d_0$ (d_0 Abstand zwischen zwei (200) Ebenen)
 b: Kupferkonzentration in den Ebenen

- Kupfer. In den äußeren Ebenen beträgt der Kupfergehalt 30 - 70 %.
5. Die Kupferatome in einer einschichtigen Zone haben interatomare Abstände vergleichbar mit denen der Al-Matrix.
 6. Die Verschiebungen der benachbarten Al-Ebenen nehmen mit dem Abstand von der Cu-Ebene schneller ab als im Gerold-Modell angenommen (Abb. 11)

3.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Untersuchungen

Mit dem Elektronenmikroskop können die GP-Zonen nur dann gut abgebildet werden, wenn sie eine hinreichende Größe haben. Obwohl die nominelle Auflösung moderner EM 3-5 Å beträgt, können doch GPI-Zonen nur schwer im TEM beobachtet werden, da ihr Kontrast zu gering ist. Deshalb sind auch die meisten elektronenmikroskopischen Untersuchungen an θ'' - und θ' -Ausscheidungen durchgeführt worden /2.3, 2.10, 3.8-11/.

Phillips /3.9 - 10/ hat die Technik der Netzebenenabbildung im TEM verwendet, um an AlCu-Legierungen mit 1,3 at% die Gitterverzerrung zu bestimmen. Die Proben waren bei Raumtemperatur und bei 130 °C ausgelagert, so daß sie GPI- und GPII-Zonen enthielten. Ein- und zweischichtige Zonen wurden beobachtet, die aus nahezu 100 % Cu bestanden. Die Verzerrungsfelder um die Zonen waren sehr komplex. Eine eindeutige Bestimmung der Struktur der GPI-Zonen konnte aus diesen Messungen nicht abgeleitet werden.

Yoshida et al /2.10/ haben TEM-Untersuchungen an AlCu-Legierungen mit 0,63 und 1,70 at% Cu durchgeführt. Die Proben wurden zwischen 80 und 130 °C ausgelagert. In der Probe mit 0,63 at% Cu wurden keine GPI-Zonen gefunden. In den Proben mit 1,7 at% Cu wurden GPI- und GPII-Zonen gefunden. Unter der Annahme, daß die GPI-Zonen, die aus 100 % Cu bestehen sollen, wie Versetzungsringe behandelt werden dürfen, berechneten die Autoren eine Verschiebung der ersten Al Nachbarebene in Richtung des Cu-Plättchens um 20 %. Diese Verschiebung ist um einen Faktor zwei größer als von Gerold angegeben.

3.5 EXAFS Untersuchungen an GPI-Zonen

Fontaine et al /3.12/ haben die Feinstruktur in der Röntgenabsorption oberhalb der Cu-Kante (EXAFS) benutzt, um in AlCu Legierungen mit 2 und 2,5 at% die Struktur der Ausscheidungen zu bestimmen. Aus den EXAFS lassen sich die Abstände zu den nächsten Nachbarn des Cu ermitteln, ebenso wie die entsprechenden Koordinationszahlen /3.13/. Um GPI-Zonen im AlCu zu erzeugen, wurden die Proben 50 h bei 90 °C ausgelagert. Unter der Annahme, daß nur 50 % des gelösten Cu in den GP-Zonen ausgeschieden war (während die restlichen 50 % in Lösung blieben), kamen die Autoren zu dem Schluß, daß die einschichtigen GPI-Zonen zu 50 % aus Cu und zu 50 % aus Al bestehen. Die benachbarten Al-Ebenen sind um 17 % in Richtung der Ausscheidung verschoben.

3.6 Magnetische Suszeptibilität

Delafond et al /3.14/ haben die magnetische Suszeptibilität an AlCu-Legierungen mit 1,7 at% Cu nach verschiedenen Anlaßbehandlungen gemessen. Sie fanden eine Zunahme der Suszeptibilität, wenn sich Cu in GP-Zonen ausscheidet. Nach diesen Autoren scheiden sich nur 33 % des Kupfers in Zonen aus, wenn die Probe (1,7 at% Cu) 40 h bei 80 °C ausgelagert wurde. Der Bruchteil des ausgeschiedenen Cu ist wesentlich kleiner als von Gerold /3.2/ angegeben.

3.7 Zusammenstellung der bisher über GPI-Zonen bekannten Fakten und offene Fragen

Auf Grund der bisher durchgeführten Experimente können folgende Fakten über die Struktur der GPI-Zonen als gesichert angesehen werden.

1. Die GPI-Zonen in AlCu sind metastabile Kupferausscheidungen mit Plättchenform auf den Al-Ebenen vom Typ (100).
2. Bei Auslagerungstemperaturen zwischen Raumtemperatur und 100 °C variiert der Durchmesser der Zonen zwischen 20 und 80 Å, wobei die größeren Zonen bei den höheren Auslagerungstemperaturen beobachtet werden.

3. Die Plättchen sind 1 bis 3 Atomlagen dick.
4. Die ersten Nachbarebenen der Plättchen sind auf das Plättchen hin verschoben.
5. Die GPI-Zonen lassen sich durch uniaxialen Druck ($3/4$ der Fließspannung) ausrichten. Der Druck beeinflusst nur die Keimbildung, nicht aber das Wachstum der Plättchen.
6. Bei Kupferkonzentrationen unterhalb 0,5 at% bilden sich keine GPI-Zonen.
7. Die Löslichkeitskurven (Solvuskurven) für die GPI-Zonen sind gemessen worden. Oberhalb 200 °C lösen sich vorhandene GPI-Zonen innerhalb von Minuten auf (Reversion). Das Kupfer scheidet sich dann eventuell in stabileren Formen (θ'' , θ' oder θ) aus.

Obschon diese Tatsachen aus dem Vergleich der verschiedenen Experimente hervorgehen, sind sie bei der Diskussion vieler Resultate nicht immer berücksichtigt worden. So wird immer wieder angenommen, daß die Struktur der GPI-Zonen, die bei Raumtemperatur und bei 100 °C entstanden sind, gleich ist, und daß die in den Zonen ausgeschiedene Menge die gleiche ist (siehe z.B. in der Analyse der Daten von Auvray et al /3.7/ und dem Vergleich mit den EXAFS-Daten).

Trotz umfangreicher Untersuchungen an den GPI-Zonen mit den verschiedensten Meßverfahren sind die folgenden Punkte bezüglich der Kupferausscheidung und der Struktur der GPI-Zonen strittig oder unbekannt.

1. Es ist umstritten, welcher Bruchteil des Kupfers in Lösung bleibt und welcher Bruchteil in metastabiler bzw. stabilen Ausscheidungen ausscheidet. Insbesondere ist nicht bekannt, wie dieser Bruchteil von der Ausgangskonzentration an Cu, von der Auslagerungstemperatur und der Auslagerungszeit abhängt.
2. Es ist umstritten, wie groß der Bruchteil des Kupfers in dem Plättchen ist. Insbesondere ist nicht bekannt, ob dieser Bruchteil von der Auslagerungstemperatur und der Zeit abhängt.
3. Es ist umstritten, ob die GPI-Zonen einschichtig oder mehrschichtig sind. Es ist denkbar, daß die beobachteten zweischichtigen Zonen Vorläufer von GPII-Zonen sind, die sich nur bei höheren Auslagerungstemperaturen (~ 100 °C) bilden oder nach entsprechend längeren Haltezeiten (z.B. 12 Jahre wie bei Auvray et al) bei Raumtemperatur.

4. Umstritten ist ebenfalls der Betrag der Verschiebung der benachbarten Al-Ebenen und die Verzerrung der weiter entfernten Ebenen.
5. Schließlich ist die Größenverteilung der GPI-Zonen und die Verteilung ihrer Abstände untereinander unbekannt.

Das wesentliche Anliegen dieser Arbeit war die Untersuchung der Abhängigkeit der in Zonen ausgeschiedenen Kupfermenge und der Struktur der GPI-Zonen von der Auslagerungstemperatur und der Ausgangskonzentration an Kupfer. Wir haben 1 und 2 at% Legierungen untersucht. Die Proben wurden bei Raumtemperatur und bei 100 °C ausgelagert. Die Proben waren teils polykristallin, teils einkristallin. Es wurde versucht, in den einkristallinen Proben die GPI-Zonen auszurichten. Wir haben als Meßverfahren die Neutronenkleinwinkelstreuung und die Transmissionselektronenmikroskopie verwendet. Im nächsten Abschnitt soll die Neutronenkleinwinkelstreuung besprochen werden.

4 DAS STREUGESETZ FÜR KLEINWINKELNEUTRONENSTREUUNG

4.1 Vergleich zwischen Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung

Röntgenstrahlen und Neutronen sind beide mit Erfolg zur Untersuchung von Ausscheidungen in Legierungen mittels Kleinwinkelstreuung (KWS) verwendet worden /4.1 - 4/. Mit der KWS lassen sich im Prinzip folgende Größen bestimmen: die Größe, die Form, der Volumenanteil und die Oberfläche der Ausscheidungen sowie ihr mittlerer Abstand. Beide Strahlungsarten haben Vor- und Nachteil. Mit dem von Hause aus sehr gut kollimierten Röntgenstrahl eines Synchrotrons lassen sich höhere Intensitäten erreichen bei durchstimmbarer Wahl der Wellenlänge. Die Probenpräparation ist einfach im Fall der Röntgenstrahlung. Allerdings spielen Oberflächeninhomogenitäten bei den großen Proben, die bei der Neutronen-KWS verwendet werden, keine Rolle. Zwei wesentliche Vorteile der Neutronen-KWS sind folgende. Erstens können mit Neutronen auch solche Legierungen untersucht werden, deren Komponenten vergleichbare Ordnungszahlen Z haben, da die Streulängen nicht mit Z korreliert sind. Zweitens lassen sich bei Neutronen leicht solche Wellenlängen wählen, für die keine Braggstreuung im interessierenden κ -Bereich auftritt. Schließlich ist der Untergrund bei der Neutronen-KWS im allgemeinen kleiner als bei Röntgenstreuung.

4.2 Wirkungsquerschnitt für Neutronen-KWS

Für eine Probe aus N Atomen mit Volumen V und der kohärenten Streulänge b_j am Kernort $\vec{r}_j$ ist der differentielle Wirkungsquerschnitt pro Atom gegeben durch

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{\kappa}) = \frac{1}{N} \left| \sum_j b_j e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{r}_j} \right|^2 \quad (4.1)$$

Für elastische Streuung im Kleinwinkelbereich ist der Streuvektor $\vec{\kappa}$ auf folgende Weise mit der Wellenlänge λ der Neutronen und dem Streuwinkel korreliert:

$$\kappa = \frac{2\pi}{\lambda} \theta \quad (4.2)$$

κ variiert typischerweise zwischen 0 und $0,3 \text{ \AA}^{-1}$. Entsprechend können Objekte, die kleiner als $10 \text{ \AA}$ sind, in diesem κ -Bereich nicht aufgelöst werden. Dann ist es erlaubt, die Summe in (4.1) durch ein Integral zu ersetzen und eine Streulängendichte $\rho(\vec{r})$ einzuführen.

$$\sum_i \rightarrow \int_V \frac{1}{\Omega(r)} d^3r$$

$$\rho(\vec{r}) = \frac{b(\vec{r})}{\Omega(\vec{r})} \quad (4.3)$$

Dabei ist $\Omega(\vec{r})$ das Zellvolumen für das Atom am Ort $\vec{r}$. Der Wirkungsquerschnitt läßt sich somit schreiben

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{\kappa}) = \frac{1}{N} \left| \int_V \rho(r) e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{r}} d^3r \right|^2 \quad (4.4)$$

Für ein Zweiphasensystem aus statistisch verteilten, gleich großen Ausscheidungen P in einer Matrix M gilt

$$\rho(r) = (\rho_P - \rho_M) \chi(r) + \rho_M \quad (4.5)$$

Es wird angenommen, daß die Streulängendichte in der Ausscheidung und in der Matrix homogen ist. Die Funktion $\chi(r)$ ist definiert durch

$$\begin{aligned} \chi(r) &= 1 & \vec{r} \in \text{Ausscheidung} \\ &= 0 & \vec{r} \in \text{Matrix} \end{aligned} \quad (4.6)$$

Somit läßt sich der Wirkungsquerschnitt schreiben

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\kappa) = \frac{1}{N} \left| (\rho_P - \rho_M) \int_V d^3r \chi(r) e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{r}} + \rho_M \int_V d^3r e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{r}} \right|^2 \quad (4.7)$$

Der zweite Term im Absolutquadrat stellt die KWS am Gesamtvolumen V der

Probe dar. Er liefert nur für unzugänglich kleine κ -Werte einen Beitrag und wird im folgenden vernachlässigt. Für den Fall, daß die Ausscheidungen genügend weit auseinander liegen und keine Interferenzeffekte zwischen benachbarten Ausscheidungen auftreten, gilt dann:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{\kappa}) = \frac{N_P}{N} \cdot V_P^2 \cdot (\rho_P - \rho_M)^2 |F_P(\vec{\kappa})|^2 \quad (4.8)$$

Die Probe enthält N_P gleichgroße Ausscheidungen mit Volumen V_P . Der Formfaktor $F_P(\kappa)$ der Ausscheidung ist gegeben durch

$$F_P(\vec{\kappa}) = \frac{1}{V_P} \int_{V_P} d^3r e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{r}} \quad (4.9)$$

Es gilt $F_P(0) = 1$. Der Formfaktor ist für eine Reihe von Ausscheidungen berechnet worden /4.4/. Insbesondere gilt für Kugeln und flache Scheiben:

Kugel vom Radius R :

$$|F_P(\kappa)|^2 = \left(\frac{3}{\kappa^3 R^3}\right)^2 (\sin \kappa R - \kappa R \cos \kappa R)^2 \quad (4.10)$$

Der Formfaktor hat ein zentrales Maximum bei $\kappa = 0$, an das sich eine Reihe von Minima und Maxima anschließt. Diese Struktur kann nur beobachtet werden, wenn die Radien der Kugeln wirklich gleich sind.

Flache Scheiben vom Radius R (isotrop verteilt):

$$|F_P(\kappa)|^2 = \frac{2}{\kappa^2 R^2} \left[1 - \frac{1}{\kappa R} J_1(2\kappa R)\right] \quad (4.11)$$

wobei $J_1(x)$ die Besselfunktion erster Ordnung ist.

Aus dem Wirkungsquerschnitt (4.8) lassen sich folgende Informationen gewinnen /4.1 - 4/.

1. $\kappa = 0$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(0) = \frac{N_P}{N} V_P^2 (\rho_P - \rho_M)^2 \quad (4.12)$$

In Vorwärtsrichtung interferieren alle Streulängen in einer Ausscheidung $V_P(\rho_P - \rho_M)$ konstruktiv. Falls die gemessene Streuintensität auf $\kappa = 0$ extrapoliert werden kann, so ergibt sich bei bekanntem Kontrast $(\rho_P - \rho_M)$ und bei bekannter Größe V_P der Ausscheidungen sofort die Zahl der Ausscheidungen.

2. Integrierter Wirkungsquerschnitt

$$\frac{1}{V_P} \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d^3\kappa = (2\pi)^3 c_P(1-c_P) (\rho_P - \rho_M)^2 \quad (4.13)$$

wobei $c_P = N_P V_P / V$ der Volumenbruchteil der Ausscheidungen ist. Aus dem integrierten Streuquerschnitt ergibt sich also bei bekanntem Streukontrast der Volumenanteil der Ausscheidungen. Allerdings ist diese Größe experimentell nicht leicht zugänglich, da die großen κ -Werte stark im Integral (4.13) gewichtet sind und dort der Wirkungsquerschnitt nicht gut bekannt ist.

3. Porod-Näherung

Für homogene Teilchen mit scharfer Grenzfläche S_P zwischen Ausscheidung und Matrix gilt im isotropen Mittel

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 2\pi \frac{N_P}{N} (\rho_P - \rho_M)^2 S_P \frac{1}{\kappa^4} \quad (\kappa a \gg 1) \quad (4.14)$$

Wenn die Grenzfläche durch Verzerrungen verschmiert ist, geht der Wirkungsquerschnitt asymptotisch i.a. nicht wie $1/\kappa^4$.

4. Guinier-Näherung

Nach Guinier läßt sich $|F_p(\kappa)|^2$ für nicht zu große κa (a charakteristischer Durchmesser der Ausscheidung) und für statistisch orientierte Teilchen durch eine Gauss-Funktion beschreiben.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{N_p}{N} V_p^2 (\rho_p - \rho_M)^2 \exp(-\kappa^2 R_G^2/3) \quad (4.15)$$

Dabei ist R_G mit

$$R_G^2 = \frac{1}{V_p} \int V_p r^2 d^3r \quad (4.16)$$

der Gyrationradius der Ausscheidung. Für eine Kugel vom Radius R ist $R_G = \sqrt{0,6} R$. Für eine Scheibe mit Radius R ist $R_G = R/\sqrt{2}$. Trägt man den Logarithmus der Intensität über κ^2 auf, so ergibt sich im Gültigkeitsbereich der Guinier-Näherung eine Gerade mit Steigung $R_G^2/3$ und Achsenabschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}(0)$ (Guinierplot). In der Abb. 12 ist $|F(\kappa)|^2$ für statistisch orientierte flache Scheiben nach Gl. (4.11) angegeben sowie die zugehörige Guinier-Näherung.

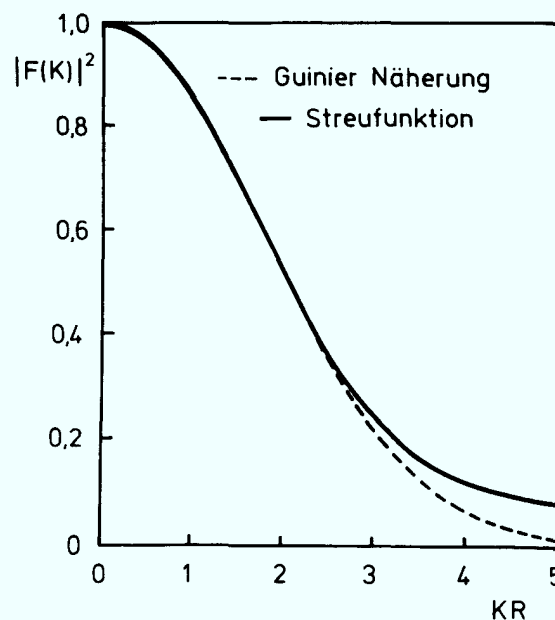


Abb. 12: $|F(\kappa)|^2$ für statistisch orientierte Scheiben mit Radius R sowie die zugehörige Guinier-Näherung

Für $\kappa R \leq 2$ stimmt die Guinier-Näherung auf 0,2 % mit der exakten Rechnung überein. Der uns interessierende Bereich geht bis $\kappa R = 3$.

5. Interferenz zwischen benachbarten Ausscheidungen

Die Interferenz der Streuwellen, die von benachbarten Ausscheidungen ausgehen, macht sich besonders stark bei kleinen κ bemerkbar und reduziert den Wirkungsquerschnitt bei kleinen κ . Dies führt zu einem Maximum im Wirkungsquerschnitt bei einem Wert κ_m , der mit dem mittleren Abstand d_p der Teilchen durch

$$\kappa_m \sim 2\pi/d_p \quad (4.17)$$

verbunden ist /4.1 - 4/.

5 EXPERIMENTELLES

5.1 Probenherstellung

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der polykristallinen AlCu-Proben mit 1 und 2 at% Cu wurde reinstes Aluminium (OZ2 VAW nominelle Reinheit 6N) und reinstes Kupfer (ASARCO nominelle Reinheit 5N) verwendet. Beide Materialien wurden geätzt (Al in NaOH, Cu in $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) und die gewünschte Zusammensetzung eingewogen. Die Proben wurden im kalten Tiegel unter Argon durch Hochfrequenzheizung aufgeschmolzen. Um größtmögliche Homogenität zu erreichen, wurde die Schmelze mehrmals kurzzeitig stark überhitzt, um die dadurch entstehenden Turbulenzen zum Durchmischen auszunutzen. Eine chemische Analyse der Proben ergab Kupferkonzentrationen von 1,85 bzw. 0,99 at%.

Die lichtmikroskopische Aufnahme in Abbildung 13 zeigt, daß neben dem homogenen Mischkristall Ausscheidungen der θ' - und θ -Phasen vorliegen. Diese

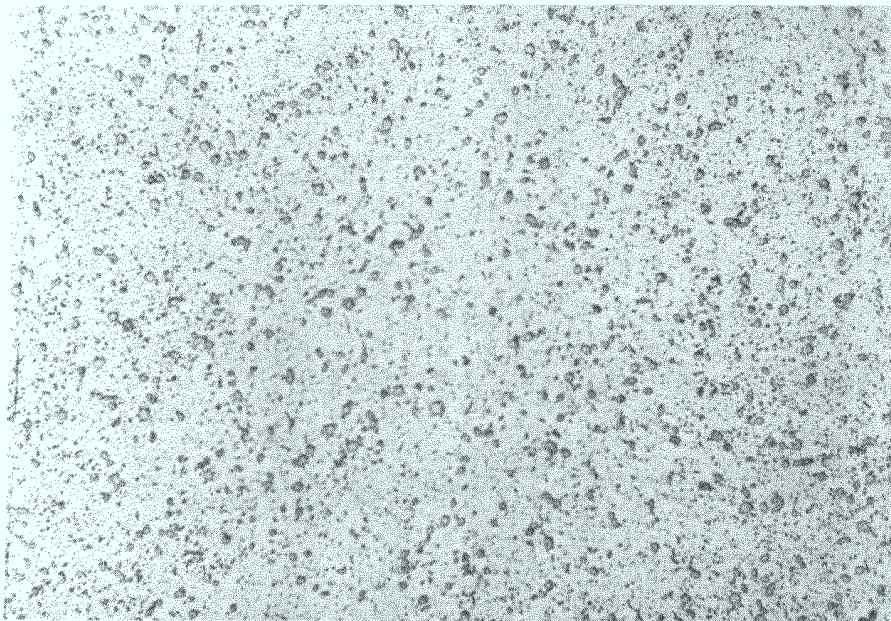


Abb. 13: Lichtoptische Aufnahme der AlCu-Legierung mit 2 at% in 1000-facher Vergrößerung nach Aufschmelzen

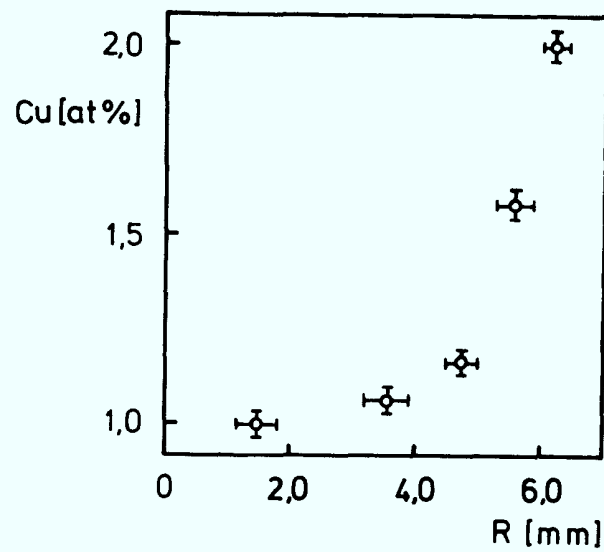


Abb. 14: Kupferverteilung in der einkristallinen AlCu -Legierung von 12 mm Durchmesser mit einer nominellen Kupferkonzentration von 1,7 at%.

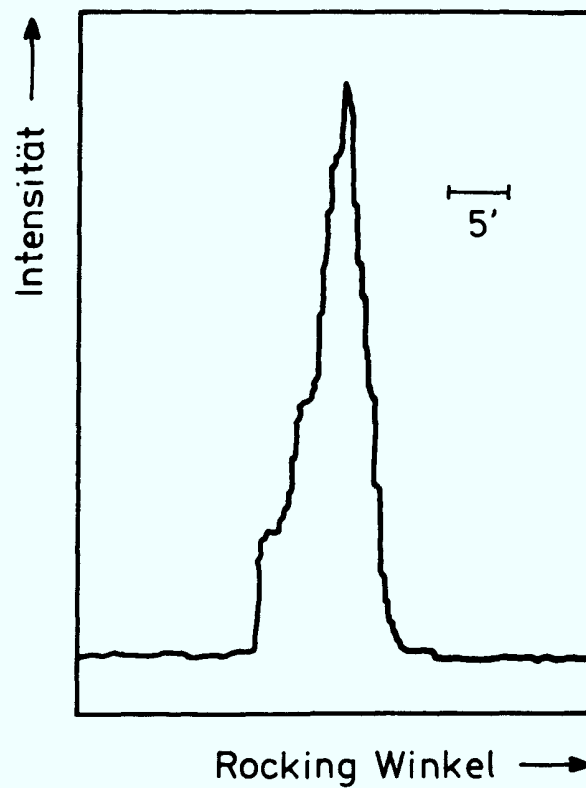


Abb. 15: Rockingkurven eines AlCu -Einkristalls mit 1,33 at% Cu

lösen sich nach einer Temperung von 50 Stunden bei 520 °C wieder auf. Die Proben wurden auf eine Dicke von 1 mm gewalzt, schließlich wurden Plättchen der Abmessungen 10 x 20 mm² herausgearbeitet und mechanisch-chemisch planparallel poliert.

Für die einkristallinen Proben wurde ein zylindrischer AlCu-Einkristall mit 1,7 at% Cu nach der Bridgman-Methode gezüchtet. An beiden Enden des Kristall wurden Stückchen abgetrennt und auf ihren Kupfergehalt und ihre Verunreinigungen analysiert. Es ergaben sich Werte von 1,45 bzw. 1,48 at% Cu. Es wurde auch eine Analyse der radialen Kupferkonzentration gemacht. Die Werte variierten zwischen 1 at% in der Mitte und 2 at% am Rand (Abb. 14). Der integrierte Kupfergehalt betrug 1,33 at%. Die Mosaikbreite des Einkristalls wurde mit einem Gammadiffraktometer (412 keV Photonen) gemessen. Der Kristall wies eine große Mosaikbreite von ca. 12' auf (Abb. 15). Nach einer Temperung von 100 Stunden bei 520 °C zeigte eine erneuerte Messung eine Verbesserung in der Mosaikbreite des Kristalls, die auf die Auflösung der θ' - und θ -Phasen zurückzuführen ist.

Plättchen der Abmessungen 1,6 x 10 x 20 mm³ mit einer (100) Oberflächenorientierung wurden funkenerosiv aus den Einkristall herausgeschnitten. Die Plättchen wurden mit Hilfe von Laue-Aufnahme innerhalb 0,5 ° in Richtung (100) orientiert und mechanisch-chemisch planparallel abgedünnt. Die Dicke der fertigen Proben lag zwischen 900 und 1000 µm mit Dickenabweichungen von 20 µm.

5.2 Abschreckverfahren

Zum Abschrecken der Proben diente die in der Abb. 16 dargestellte Apparatur /5.1/. Sechs fertige Proben wurden in einem vertikalen Ofen auf einen Mo-Rahmen montiert. Dieser befand sich in einer Kupferglocke. Die Proben wurden 3 Stunden im He-Gas bei 540 °C getempert. Beim Abschrecken fallen die Proben und die Kupferglocke gleichzeitig aus dem Ofen. Die Kupferglocke wird durch einen Ring festgehalten, während die Proben in die Kühlflüssigkeit fallen. Die große Wärmekapazität des Kupfers verhindert die vorzeitige Abkühlung der Proben während des Falls. Mit dieser Anordnung lassen sich Abschreckgeschwindigkeiten von ca. 10⁴ °C/sec erreichen /5.1/. Als Abschreckflüssigkeit wurde eine Mischung aus H₂O und HCl verwendet, die auf -55 °C gekühlt worden war. Danach wurden die Ein-

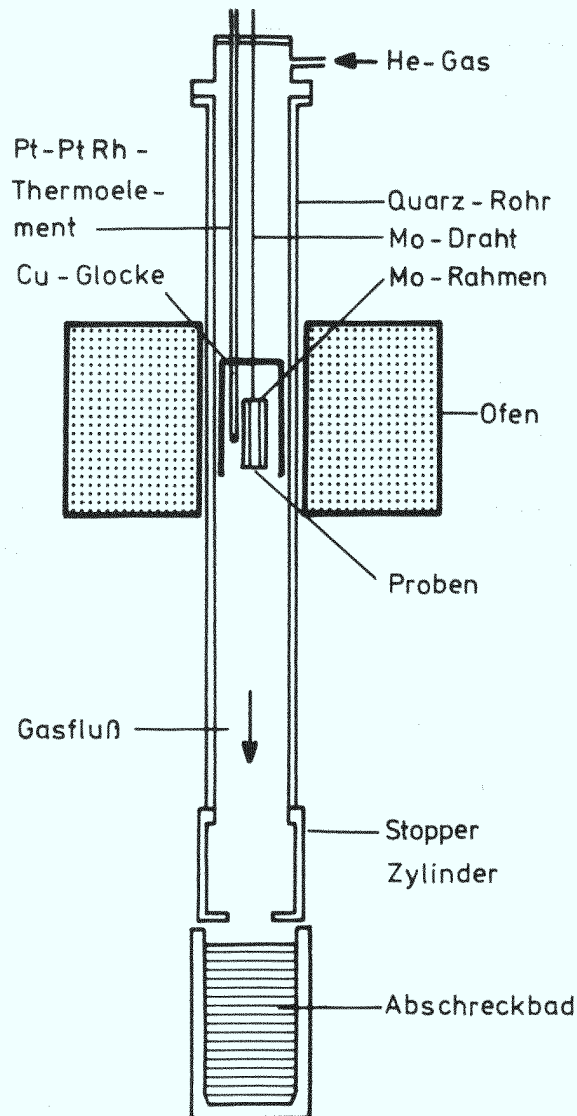
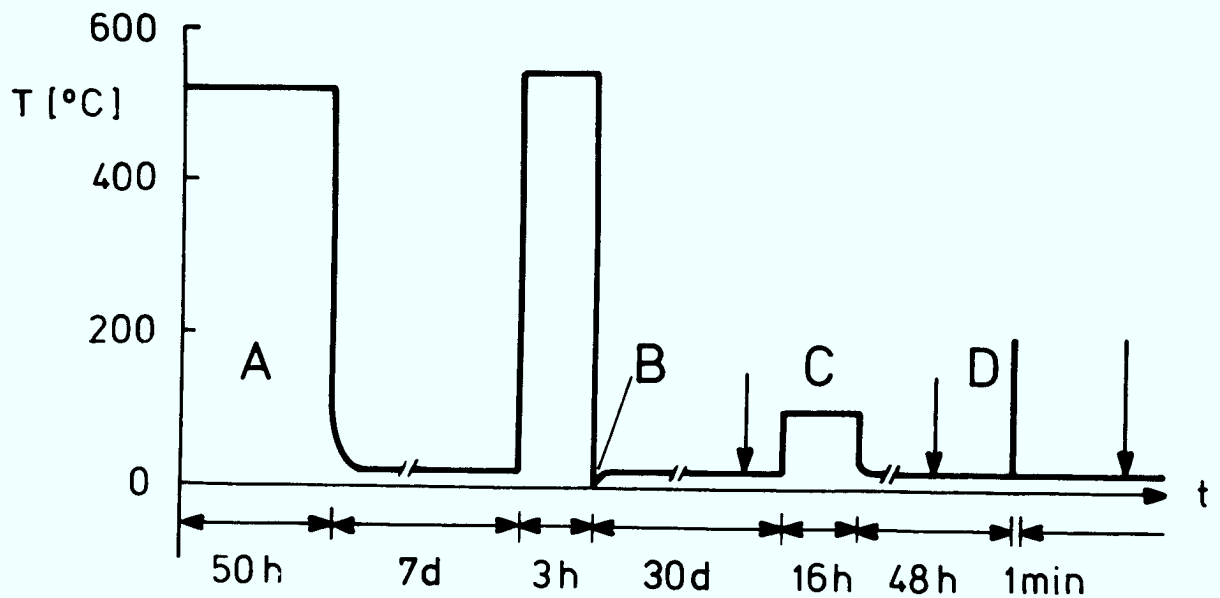
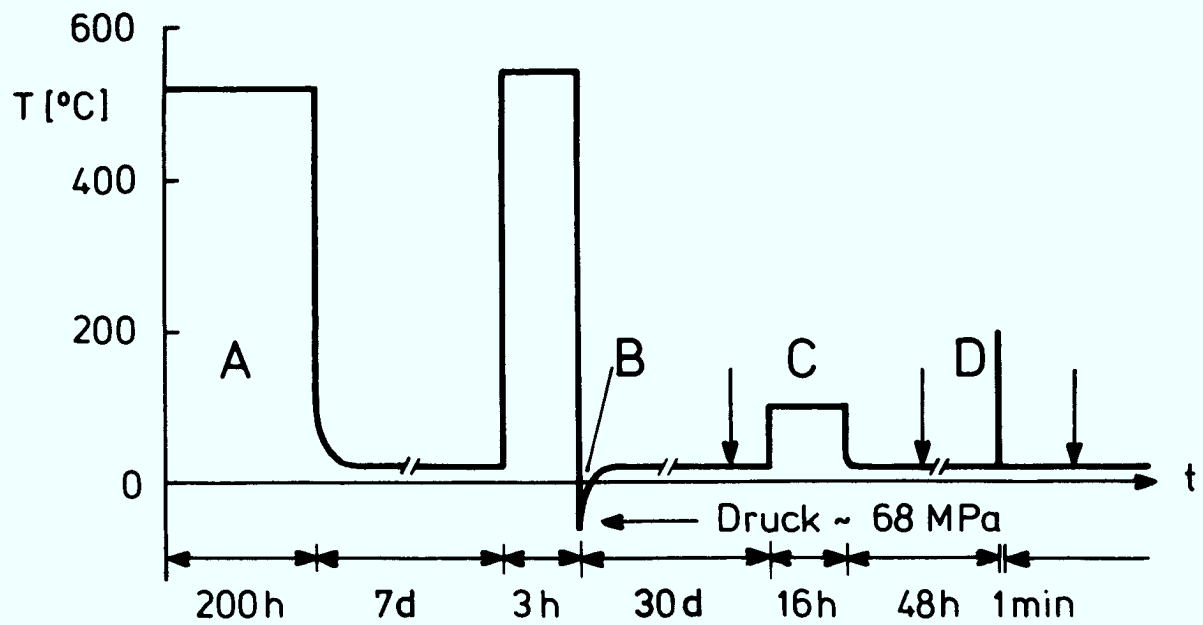


Abb. 16: Abschreckapparat /5.1/

kristalle in Äthanol bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gespült und in flüssigen Stickstoff bei $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt. Die polykristallinen Proben wurden von $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Eiswasser abgeschreckt und dann bei Raumtemperatur ausgelagert. Die spätere Glühbehandlung wurden bei 10^{-7} Torr durchgeführt. Die Abbildungen 17 und 18 zeigen schematisch die Behandlung der Einkristalle und der Polykristalle.



5.3 Ausrichten der GPI-Zonen durch Druck

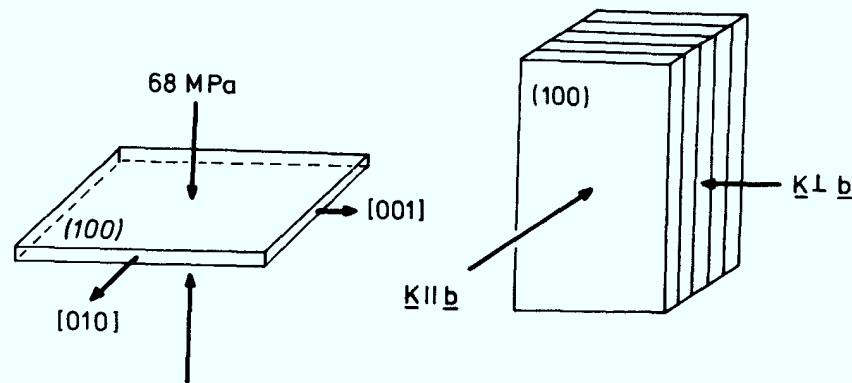


Abb. 19: a - Schematische Darstellung der Probe in der Presse
b - Anordnung der Proben für KWS

Nach Eto et al /2.22/ lassen sich die GPI-Zonen durch Druck ausrichten. Dazu wurde an jeder einkristallinen Probe im Äthanol bei -60°C mit Hilfe einer Cu-Be-Presse ein Druck von ca. 68 MPa angelegt. Im Anschluß daran wurden die Proben innerhalb von 10 Stunden unter Druck bis Raumtemperatur erwärmt. Während der Keimbildung lag somit eine Spannung von 65 % der Fließspannung an der Probe an. Die Proben wurden danach noch 30 d bei Raumtemperatur gelagert. Nach der Druckbehandlung wurden die Proben für die Kleinwinkelstreuung in einem Probenhalter gestapelt, wie in Abb. 19b angedeutet.

5.4 Kleinwinkelstreuung mit Neutronen

Die Messungen wurden an der Kleinwinkelstreuapparat am Reaktor FRJ-2 in Jülich durchgeführt. Die Abb. 20 zeigt ein Blockschaltbild des Spektrometers /5.2/. Die mit einem Geschwindigkeitsselektor gewählte Wellenlänge der Neutronen betrug $6,7 \text{ \AA}$ ($\pm 8 \%$). Hinter dem Selektor registrieren zwei Monitorzählrohre einen Teil der selektierten Neutronen, wodurch reaktorseitige Flußschwankungen berücksichtigt werden. Der Detektor be-

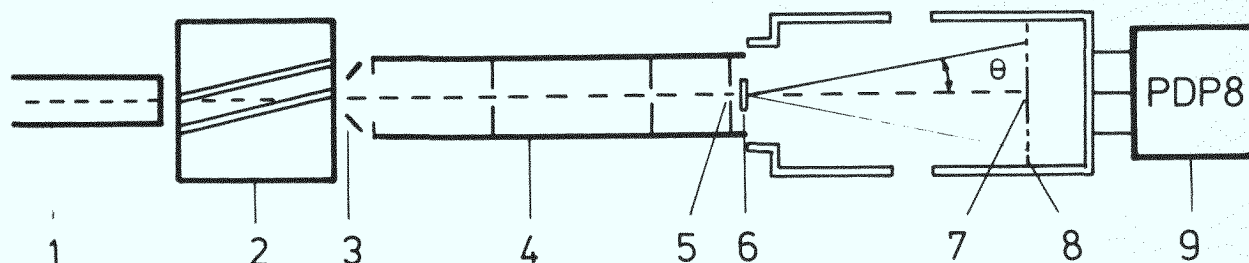


Abb. 20: Horizontalschnitt durch die Kleinwinkelstreuapparatur

- 1 Neutronenleiter
- 2 mechanischer Geschwindigkeitsselektor
- 3 Monitorzählrohr
- 4 Kolimator mit Kolimationsblende
- 5 Probenblende
- 6 Probe
- 7 Strahlstopper
- 8 Zählrohre des Multidetektors
- 9 PDP 8 Rechner

steht aus einem ortsauflösenden horizontalen BF_3 -Zählrohr und einem zusätzlichen Zählrohr, das um 45° gegen die horizontalen geneigt ist. Der Detektor kann in jedem Abstand zwischen 1 m und 18 m hinter die Probe gefahren werden, damit ein bestimmtes κ -Intervall gestreuter Neutronen zugänglich wird. Aus Intensitätsgründen wurde dieser Abstand auf 1 m (κ -Inter-

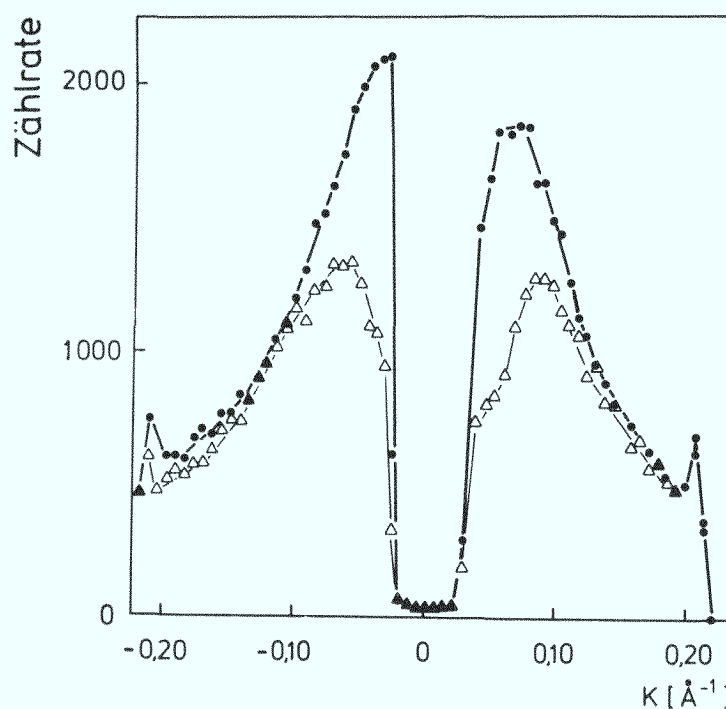


Abb. 21: Rohdaten für die KWNS an zwei AlCu-Legierungen mit 2 at% Cu, die bei Raumtemperatur (Dreiecke) bzw. bei 100 °C (Punkte) ausgelagert wurden.

vall $0,05 \text{ \AA}^{-1}$ bis $0,22 \text{ \AA}^{-1}$) festgelegt. Die Daten wurden in einem Rechner gespeichert und ausschließlich analysiert. In der Abb. 21 sind die Rohdaten für die KWNS an zwei 2 at% AlCu-Legierung gezeigt, die bei Raumtemperatur bzw. bei 100°C ausgelagert wurden. Aufgetragen ist die gemessene Intensität der gestreuten Neutronen als Funktion des Streuvektors κ . Zwischen 0 und ca. 0,03 ist die Intensität durch den Strahlstopper sehr stark reduziert.

5.5 Durchführung der Messungen

Die Zahl der in den Raumwinkel $\Delta\Omega$ des Detektors gestreuten Neutronen ist das Produkt aus dem Neutronenfluß I_0 , der Anzahl der streuenden Atome N , der Transmission t_s und dem differentiellen Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ pro Atom. Es gilt dann:

$$I = I_0 N t_s \frac{d\sigma}{d\Omega} \Delta\Omega \quad (5.1)$$

Der Wirkungsquerschnitt enthält neben dem kohärenten Kleinwinkelstreuanteil noch einen inkohärenten Anteil:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{KWS}} + \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{INK}} \quad (5.2)$$

Für den Fall einer AlCu-Legierung mit Kupferkonzentration c gilt:

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{INK}} = c \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{INK}}^{\text{Cu}} + (1-c) \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{INK}}^{\text{Al}} \quad (5.3)$$

Der inkohärente Anteil ist bekannt für Al ($0,84 \pm 0,05$ mbarn/ster.) und Cu ($40,6 \pm 3,2$ mbarn Ster.) bekannt /5.3, 5.4/. Der inkohärente Anteil der Legierung wird gemäß (5.3) berechnet und vom gemessenen Wirkungsquerschnitt abgezogen. Der inkohärente Anteil war im vorliegenden Fall sehr klein (weniger als 1 % des kohärenten Anteils). Zuvor wurde der Wirkungsquerschnitt nach Untergrundkorrektur in absoluten Einheiten bestimmt mit Hilfe eines Lupolen-Eichstreuers (d.h. ein mit Vanadium geeichter inkohärenter Streuer).

In der Abbildung 22 ist die Messung des Wirkungsquerschnittes für die Lupolenfolie wiedergegeben, die zur Absolutwertbestimmung der Wirkungsquerschnitte verwendet wurde.

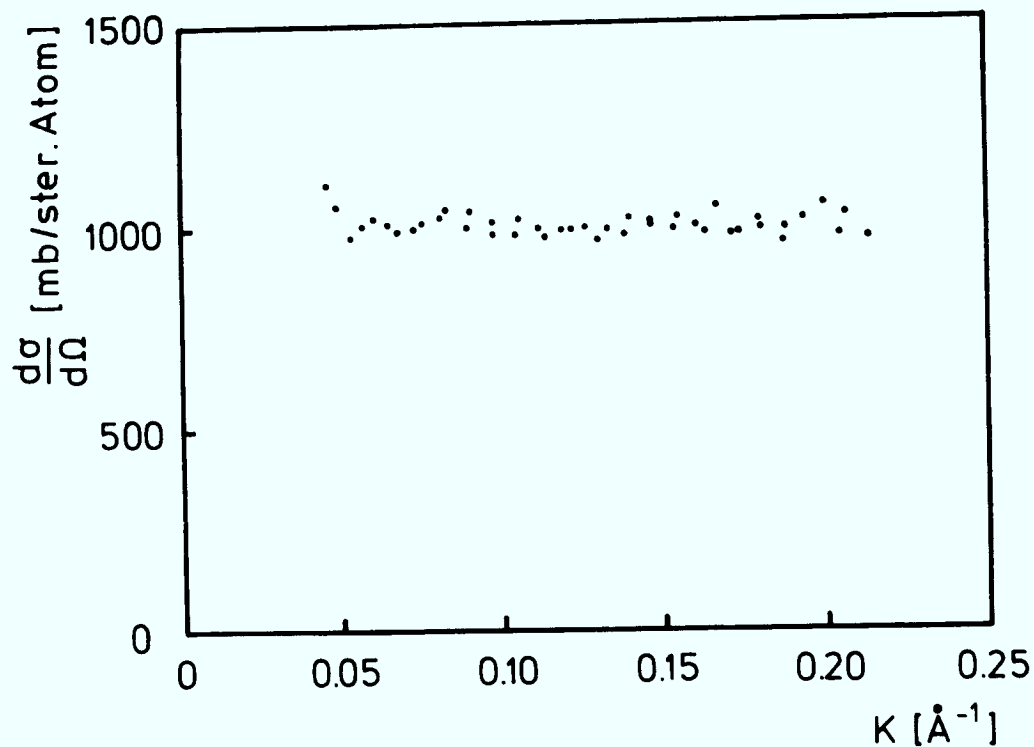


Abb. 22: Wirkungsquerschnitt für Lupolen (Eichstreuer)

5.6 Probencharakterisierung durch Elektronenmikroskopie

Für die TEM-Untersuchungen wurden Scheiben mit 3 mm Durchmesser aus den Legierungen gestanzt, auf 200 µm mechanisch poliert und anschließend in einem Methanol/Salpetersäure-Gemisch abgedünnt /5.5/. Polykristalline und einkristalline Proben wurden mit einem Philips-Elektronenmikroskop EM 400 bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV analysiert. Die TEM eignet sich hervorragend zur Charakterisierung der Proben. Zwar lassen sich die GPI-Zonen nur sehr schwer im Hellfeld abbilden, da ihr Kontrast zu schwach ist (Aufnahme 1, S. 63). Im Beugungsbild dagegen sind die von den plättchenförmigen Ausscheidungen hervorgerufenen Intensitätsstreifen entlang den Richtungen (100) deutlich sichtbar. Die Abbildung zeigt, daß die von uns durchgeführte Probenpräparation tatsächlich zur Erzeugung der gewünschten GPI-Zonen führt. Werden die Proben 6 h bei 225 °C ausgelagert, so entstehen die θ' -Ausscheidungen, ebenfalls auf Ebenen (100). Diese Ausscheidungen sind groß genug, um sie auch im Hellfeld sichtbar zu machen (Aufnahme 2).

Wir haben auch die einkristallinen Proben im Elektronenmikroskop untersucht. Wie bereits oben erwähnt, zeigten die Proben einen radialen Cu-Konzentrationsgradienten. Die ersten Ausscheidungen, die sich eindeutig

im Hellfeld abbilden lassen, sind die Zonen GPII. Sie wurden durch eine achtstündige Auslagerung bei 165 °C erzeugt. Aufnahme 3 zeigt das Hellfeld und das Beugungsbild einer solchen Probe, wenn die Zonen nicht ausgerichtet wurden. Man beachte die Unterteilung der streifenförmigen Intensität in den Richtungen (100), die die GPII- von den GPI-Zonen unterscheidet. Bei Anlegen einer Spannung von ca. 68 MPa während der Keimbildung (Abschrecken von 540 °C auf -60 °C, Anlegen der Spannung senkrecht zur Ebene (100), Aufwärmen unter Spannung über 8 h und schließlich Auslagern für 8 h bei 165 °C) lassen sich die θ'' -Zonen ausrichten (Aufnahme 4). Das geht aus dem Hellfeld- und aus dem Beugungsbild hervor. Allerdings gibt es Bereiche in einem 1 x 2 cm² großen polierten Einkristall, bei dem die Zonen nur teilweise ausgerichtet sind (Aufnahme 5).

6 VERSETZUNGSRING-MODELL EINER GPI-ZONE IN AlCu

Da die GPI-Zonen in AlCu plättchenförmige Ausscheidungen aus Cu (oder zumindest mit einem hohen Bruchteil an Cu) sind, die ein starkes Verzerrungsfeld haben, wollen wir sie für die Neutronen-KWS durch Versetzungsringe mit einem Burgervektor $\vec{b}$ beschreiben. Wir nehmen an, daß es N_p -Ausscheidungen in der Probe gibt, die alle den gleichen Radius R haben mögen. Wir nehmen weiterhin an, daß die Dicke der Ausscheidung klein gegen den Durchmesser ist und daß der Bruchteil α aller Atome im Plättchen Kupferatome sind. Aluminium läßt sich in sehr guter Näherung durch ein elastisch isotropes Kontinuum beschreiben /6.1/. Das Verschiebungsfeld eines Versetzungsringes im isotropen Kontinuum ist analytisch angegeben worden /z.B. 6.2/. Besonders einfach ist das Verschiebungsfeld u_Z ($r = 0, Z$) auf der Symmetrieachse (Z -Achse in Abb. 24) des Rings. Hier gilt

$$u_Z(0, Z) = \frac{b}{4(1-\nu)} \left[2(1-\nu) \left(1 - \frac{Z}{(Z^2+R^2)^{1/2}} \right) + \frac{Z R^2}{(Z^2+R^2)^{3/2}} \right] \quad (6.1)$$

In Aluminium hat die Poissonzahl ν den Wert 0,35 /6.1/. Die Verschiebungen fallen vom Wert $b/2$ bei $Z = 0$ ab gemäß

$$u_Z(0, Z) \rightarrow \frac{b}{4} \frac{2-\nu}{1-\nu} \frac{R^2}{Z^2} \quad (6.2)$$

für große Z (Abb. 23).

Die zu dem Verzerrungsfeld des Ringes gehörige kohärente Streuamplitude ist von Seeger und Kröner /6.3/ berechnet worden.

$$\tau_V(\vec{k}) = -i \frac{4b_{Al}}{a^3} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{\vec{b} \times \vec{k}}{\kappa^2} \cdot \int_{\text{Ring}} d\vec{s} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (6.3)$$

Die Gitterkonstante von Al bei 20 °C ist 4,0496 Å /6.4/. Die kohärenten Streulängen von Al und Cu sind /6.5/

$$\begin{aligned} b_{Al} &= 0,3449 \cdot 10^{-12} \text{ cm} \\ b_{Cu} &= 0,7718 \cdot 10^{-12} \text{ cm} \end{aligned} \quad (6.4)$$

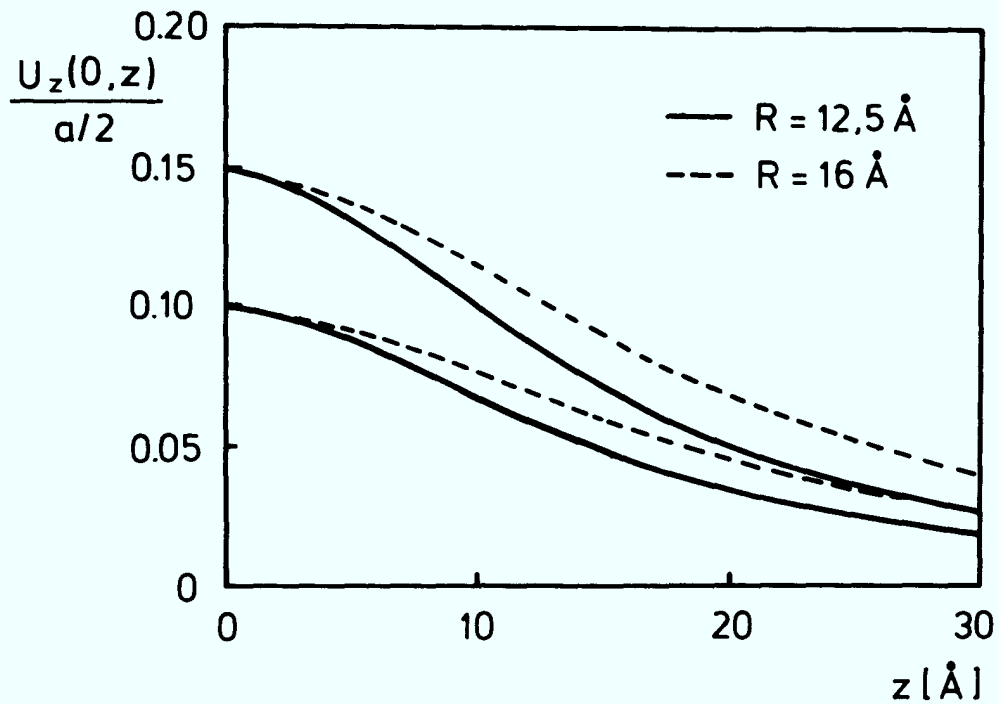


Abb. 23: Verschiebungsfeld eines Versetzungsringes mit Radius K und Burgersvektor $b = -0,15 a$ (obere Kurven) bzw. $-0,10 a$ (untere Kurven) auf der Symmetrieachse des Ringes

Das Linienintegral in (6.3) erstreckt sich über den Umfang des Ringes. Wie aus Abb. 24 ersichtlich, gilt

$$\begin{aligned}\vec{\kappa} \cdot \vec{r} &= \kappa_R \cdot R \cdot \cos\phi \\ \kappa_R &= \kappa \sin\theta \\ \vec{b} \times \vec{\kappa} \cdot d\vec{s} &= b \kappa_R ds \cos\phi = b \kappa_R R \cos\phi d\phi\end{aligned}\tag{6.5}$$

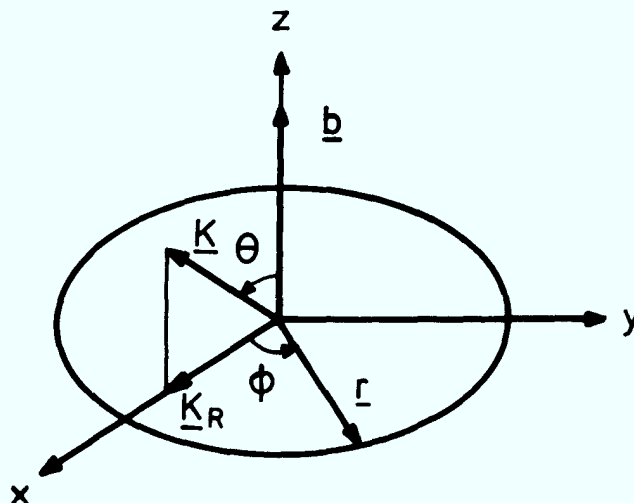


Abb. 24: Versetzungsring mit Radius R und Burgersvektor $\vec{b}$.

Somit lässt sich $\tau(\kappa)$ schreiben als

$$\tau_V(\kappa) = -i \frac{4b_{Al}}{a^3} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{b R \sin\theta}{\kappa} \int_0^{2\pi} e^{i\kappa R \cos\phi} \cos\phi \, d\phi$$

Mit
$$e^{iZ\cos\phi} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(Z) i^n e^{in\phi}$$

und
$$\int_0^{2\pi} d\phi \cos\phi e^{in\phi} = \pi(\delta_{n-1} + \delta_{n+1})$$

wird
$$\tau_V(\kappa) = 2\pi \frac{4b_{Al}}{a^3} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{bR}{\kappa} \sin\theta J_1(\kappa R \sin\theta) \quad (6.6)$$

Ist
$$n_p = \frac{2\pi R^2}{a^2}$$

die Zahl der Atome im Plättchen mit Radius R auf einer Gitterebene (100) (falls die Cu-Atome im Plättchen die Aluminiumplätze besetzen), so ist

$$\tau_V(\kappa) = n_p b_{Al} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{4b}{a} \frac{1}{\kappa R} \sin\theta J_1(\kappa R \sin\theta) \quad (6.7)$$

Die Laue-Streuamplitude für den Unterschied der Streulängen zwischen Cu und Al ist

$$\tau_L(\vec{\kappa}) = \alpha(b_{Cu} - b_{Al}) \frac{2}{a^2} \int d^2\vec{r} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{r}} \quad (6.8)$$

Das Integral erstreckt sich über die Fläche des Plättchens. Auf einer Ebene (100) im fcc-Gitter ist die Elementarfläche $a^2/2$. α ist der Bruchteil der Cu-Atome im Plättchen. Gemäß Abb. 24 gilt wieder $\vec{\kappa} \cdot \vec{r} = \kappa_r r \cos\phi$. Somit gilt

$$\begin{aligned} \tau_L(\kappa) &= \frac{2\alpha}{a^2} (b_{Cu} - b_{Al}) \iint dr d\phi r e^{i\kappa_r r \cos\phi} \\ &= \frac{4\pi\alpha}{a^2} (b_{Cu} - b_{Al}) \int_0^R dr r J_0(\kappa_r r) \\ &= \frac{4\pi\alpha R}{\kappa a^2 \sin\theta} (b_{Cu} - b_{Al}) J_1(\kappa R \sin\theta) \end{aligned}$$

$$\tau_L(\kappa) = \frac{2\alpha n_p}{\kappa R \sin\theta} (b_{Cu} - b_{Al}) J_1(\kappa R \sin\theta) \quad (6.9)$$

Der Wirkungsquerschnitt pro Atom für die Neutronen-KWS lautet somit

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\kappa) = \frac{N_p}{N} \left| \tau_L(\kappa) + \tau_V(\kappa) \right|^2 \quad (6.10)$$

N ist die Zahl der Atome in der Probe. Die N_p -Ausscheidungen in der Probe sollen nicht miteinander interferieren. Einsetzen von (6.7) und (6.9) in diesem Ausdruck liefert

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} = & \frac{N_p \alpha^2 n_p^2}{N} \frac{4 J_1^2(\kappa R \sin\theta)}{\kappa^2 R^2 \sin^2\theta} \\ & \times \left[(b_{Cu} - b_{Al})^2 + 2 b_{Al} (b_{Cu} - b_{Al}) \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{2b}{a\alpha} \sin^2\theta + \right. \\ & \left. + b_{Al}^2 \left(\frac{1-2\nu}{1-\nu} \right)^2 \left(\frac{2b}{a\alpha} \right)^2 \sin^4\theta \right] \end{aligned} \quad (6.11)$$

Eine Abschätzung der drei Terme in der Klammer mit $\nu = 0,35$, $2 b/a\alpha = -0,3$ und b_{Cu} , b_{Al} nach (6.4) ergibt für den Laue -Term 182,2 mbarn, für den Mischterm 34,0 mbarn und für den Verzerrungsterm 1,6 mbarn. Die Faktoren $\sin^2\theta$ bzw. $\sin^4\theta$ machen die beiden letzten Terme sogar noch kleiner. Im folgenden soll deshalb der reine Verzerrungsterm im Streuquerschnitt vernachlässigt werden. Bezeichnen wir mit

$$X = \alpha \frac{n_p N_p}{cN} \quad (6.12)$$

den Bruchteil des in Zonen ausgeschiedenen Kupfers (c ist die Ausgangskonzentration an Cu), so ist

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\kappa) = & X \alpha c \frac{2\pi R^2}{a^2} \frac{4 J_1^2(\kappa R \sin\theta)}{\kappa^2 R^2 \sin^2\theta} \\ & \times \left[(b_{Cu} - b_{Al})^2 + 2 b_{Al} (b_{Cu} - b_{Al}) \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{2b}{a\alpha} \sin^2\theta \right] \end{aligned} \quad (6.13)$$

Für einen AlCu-Einkristall mit ausgerichteten Zonen ergeben sich daraus zwei interessante Sonderfälle:

- a) $\vec{\kappa}$ parallel $\vec{b}$ ($\vec{\kappa}$ senkrecht auf Plättchen), d.h. $\theta = 0$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\kappa) = X_{\alpha} \cdot \frac{2\pi R^2}{a^2} (b_{Cu} - b_{Al})^2 \quad (6.14)$$

In diesem Fall ist der Wirkungsquerschnitt unabhängig von κ . Außerdem tragen die Verzerrungen nicht zum Streuquerschnitt bei. In der Abb. 25 ist dieser Streuquerschnitt für eine AlCu-Legierung mit 1,85 at % Cu und ausgerichteten GPI-Zonen mit $R = 12,5 \text{ \AA}$ aufgetragen. Außerdem ist $X_{\alpha} = 1$ angenommen, d.h. das Plättchen soll vollständig aus Cu bestehen, und alles Cu soll ausgeschieden sein.

- b) $\vec{\kappa}$ senkrecht $\vec{b}$ ($\vec{\kappa}$ parallel Plättchen), d.h. $\theta = \pi/2$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\kappa) = X_{\alpha} \cdot \frac{2\pi R^2}{a^2} \frac{4J_1^2(\kappa R)}{\kappa^2 R^2} \left[(b_{Cu} - b_{Al})^2 + 2 b_{Al} (b_{Cu} - b_{Al}) \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{2b}{a\alpha} \right] \quad (6.15)$$

Während im Fall a) nur die Laue-Streuung zum Wirkungsquerschnitt beiträgt, geht hier auch die Verzerrungsstreuung ein. Durch Kombination beider Fälle hat man die Möglichkeit, die Laue-Streuung und die Verzerrungsstreuung zu trennen. In Abb. 25 ist auch der Fall b) illustriert für die gleichen Parameter wie in a) und $2b/a\alpha = -0,30$.

In Polykristallen mit statistisch orientierten GPI-Zonen relativ zum Streuvektor muß der Wirkungsquerschnitt (6.13) über alle Richtungen gemittelt werden.

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\kappa) &= \frac{1}{2} \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta \frac{N_P}{N} \left| \tau_L(\kappa) + \tau_V(\kappa) \right|^2 \\ &= X_{\alpha} \frac{8\pi c}{a^2 \kappa^2} \left| (b_{Cu} - b_{Al})^2 I_1 + 2(b_{Cu} - b_{Al}) b_{Al} \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{2b}{a\alpha} I_2 \right| \end{aligned} \quad (6.16)$$

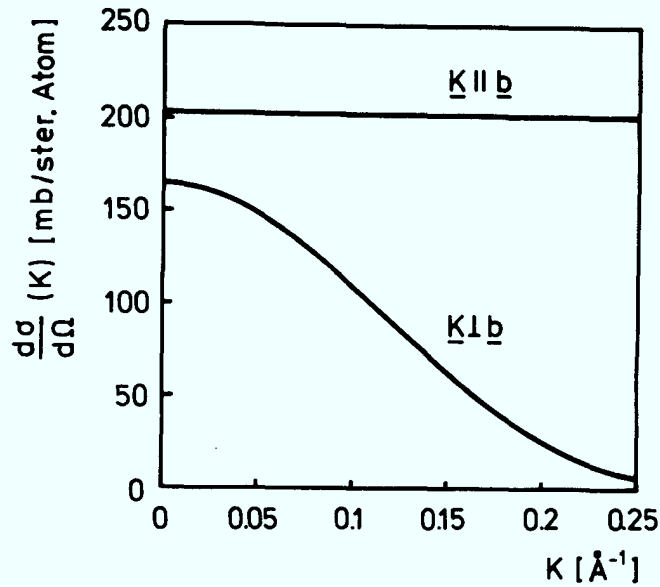


Abb. 25: Streuquerschnitt an ausgerichteten GPI-Zonen in AlCu ($X_\alpha = 1$, $2b/a\alpha = -0,30$, $R = 12,5 \text{ \AA}$, $a = 4,0496 \text{ \AA}$, $v = 0,35$ und $c = 0,0185$)

mit

$$I_1 = \int_0^{\pi/2} d\theta \frac{1}{\sin\theta} J_1^2(\kappa R \sin\theta)$$

$$I_2 = \int_0^{\pi/2} d\theta \sin\theta J_1^2(\kappa R \sin\theta) \quad (6.17)$$

Die Integrale I_1 und I_2 lassen sich nicht in geschlossener Weise integrieren. Mit Hilfe einer Fitroutine für nichtlineare Fits wurden die Meßdaten mit dem Ausdruck (6.16) gefittet, wobei X_α , $2b/a\alpha$ und R als freie Parameter gewählt werden.

Der Wirkungsquerschnitt für $\kappa = 0$ läßt sich auch hier in geschlossener Form angeben. Es gilt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(0) = X_\alpha \frac{2\pi R^2}{a^2} c \left[(b_{\text{Cu}} - b_{\text{Al}})^2 + \frac{4}{3} (b_{\text{Cu}} - b_{\text{Al}}) b_{\text{Al}} \frac{1-2v}{1-v} \frac{2b}{a\alpha} \right] \quad (6.18)$$

Der Wirkungsquerschnitt bei $\kappa = 0$ ist also proportional zur Ausgangskonzentration c an Cu, zum Bruchteil X des ausgeschiedenen Cu, zum Cu-Anteil α

im Plättchen und zur Zahl der Atome im Plättchen (d.h. zu R^2). Natürlich geht auch der Streukontrast aus Streulängendifferenz und Verzerrung ein. Ähnlich wie im Rahmen der Guinier-Näherung bestimmt der Radius des Plättchens den Abfall des Wirkungsquerschnitts mit κ . Große Radien R bedeuten schnellen Abfall von $d\sigma/d\Omega$.

7 MESSERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wie im Abschnitt 6 erläutert, gestattet die Messung an ausgerichteten GP-Zonen mit $\vec{k}$ parallel bzw. senkrecht $\vec{b}$ die Trennung des Laue-Anteils und des Verzerrungsanteils im Wirkungsquerschnitt. Leider waren die von uns verwendeten Einkristalle inhomogen in ihrer chemischen Zusammensetzung, so daß sie nur bedingt verwendbar waren. Es sollen deshalb zuerst die Resultate für die polykristallinen Proben besprochen werden.

7.1 Polykristalline AlCu-Legierungen mit 1,85 und 0,99 at%

In der Abbildung 26 sind die absoluten KWS-Querschnitte für polykristalline AlCu-Legierungen mit 1,85 bzw. 0,99 at% Cu dargestellt. Die Proben wurden bei Raumtemperatur (für 1 Monat) bzw. bei 100°C (ein Monat bei Raumtemperatur, dann 16 h bei 100°C) ausgelagert. Aus einem Vergleich der Kurven lassen sich folgende Ergebnisse unmittelbar ablesen:

- i) Gemäß (6.18) ist der Wirkungsquerschnitt für $\kappa = 0$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(0) \sim X_{\alpha} \cdot c \cdot R^2$$

Da aber $d\sigma(0)/d\Omega$ (extrapoliert aus den Daten zwischen 0.07 und 0.22 Å⁻¹ analog zu Figur 27) offensichtlich überproportional mit der Konzentration steigt, muß $X \cdot R^2$ für die 2 % Legierungen größer sein als für die 1 % Legierungen. Man kann die Vermutung äußern, daß die ausgeschiedene Menge X (bzw. X_{α}) kleiner in einer 1 % als in einer 2 % Legierung ist.

- ii) Nach Auslagerung bei 100°C sind die GPI-Zonen größer als nach Auslagerung bei RT. Das folgt aus dem schnelleren Abfall des Wirkungsquerschnitts für die entsprechenden Kurven.
- iii) Die nicht statistische Verteilung der Zonen spielt eine größere Rolle nach Auslagerung bei Raumtemperatur als bei 100°C.

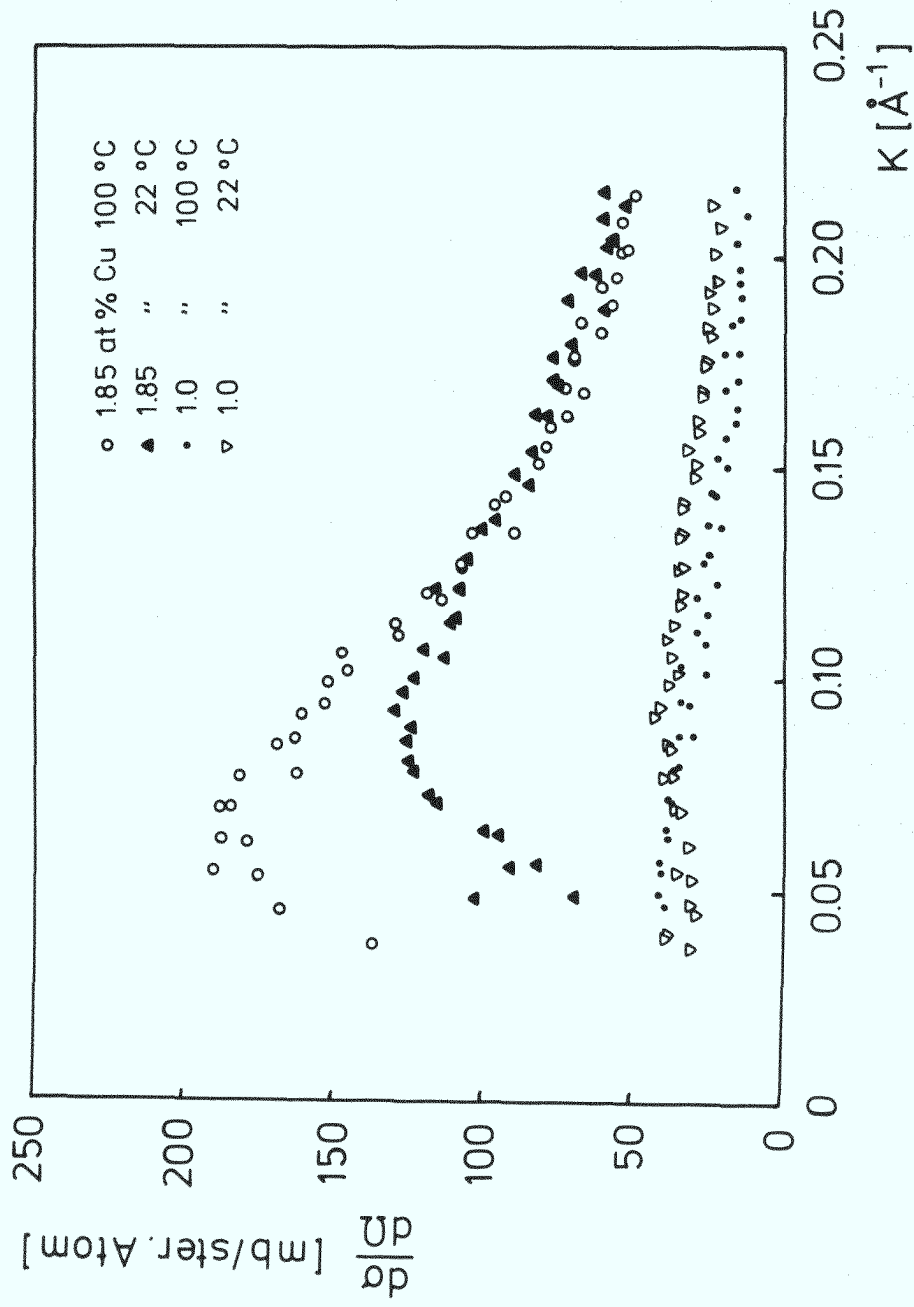


Abb. 26: Absoluter Wirkungsquerschnitt für polykristalline AlCu-Legierungen mit 1,85 und 0,99 at% Cu

Eine quantitative Analyse der Meßdaten mit Hilfe des Ausdrucks (6.16) für den Wirkungsquerschnitt hat gezeigt, daß die Genauigkeit der Meßdaten es nicht erlaubt, die drei Parameter χ_α , $2b/a\alpha$ und R eindeutig zu bestimmen. Wir haben deshalb die Verzerrung $2b/a\alpha$ beim Fit festgehalten und eine Reihe Fits mit verschiedenen Werten für $2b/a\alpha$ durchgeführt.

7.1.1 Polykristalline Proben mit 1,85 at% Cu

In der Tabelle 1 ist das Resultat der Fits für die Legierung mit 1,85 at% Cu wiedergegeben, die bei Raumtemperatur ausgelagert wurde.

Tab. 1: Fit der Meßpunkte für AlCu mit 1,85 at% Cu, ausgelagert bei Raumtemperatur für verschiedene Werte von $2b/a\alpha$. Der Fehler ϕ^2 des Fits ist in willkürlichen Einheiten.

$\frac{2b}{a\alpha}$	χ_α	$R(\text{\AA})$	ϕ^2
0	0,816	12,10	520
-0,05	0,830	12,15	519
-0,10	0,847	12,20	518
-0,15	0,864	12,26	516
-0,20	0,880	12,31	514
-0,25	0,896	12,37	512
-0,30	0,916	12,46	510
-0,35	0,931	12,50	507
-0,40	0,950	12,57	505
-0,45	0,968	12,65	502
-0,50	0,988	12,73	500
-0,53	1,	12,79	499

Die geringe Variation des Fehlers ϕ^2 mit $2b/a\alpha$ zeigt, daß der Fit nicht imstande ist, alle drei Parameter (χ_α , $2b/a\alpha$ und R) gleichzeitig zu bestimmen. Jedoch ist R recht gut bestimmt. Stark korreliert hingegen sind χ_α und $2b/a\alpha$. Wir haben deshalb versucht, $2b/a\alpha$ aus anderen Experimenten zu gewinnen. Die in der Literatur gegebenen Werte für die relative Verschiebung $2\delta/a$ der ersten Al Nachbarebene liegen zwischen 10 % (Gerold /3.2/

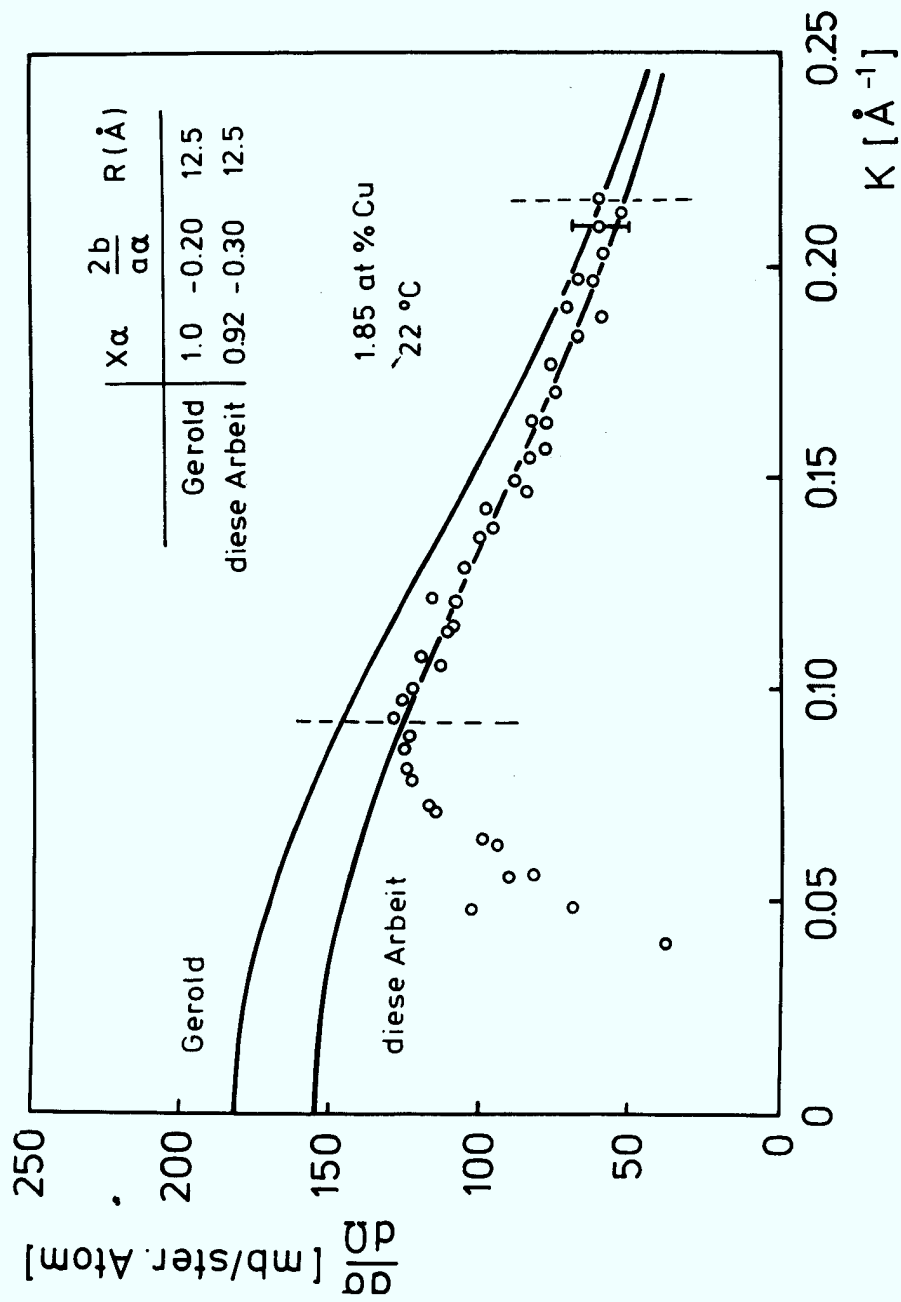


Abb. 27: Kleinwinkelstreuquerschnitt für AlCu mit 1,85 at% Cu, das bei 22 °C ausgelagert wurde. In Fit ist $2b/a\alpha = -0,30$ angenommen worden.

und Auvray /3.7/ und 17 % (Fontaine /3.12/).

Nehmen wir einen mittleren Wert von 15 %, so ist

$$\frac{2b}{a} = \frac{4\delta}{a} = - 0,30 \quad (7.1)$$

Wählen wir außerdem $\alpha = 1$, so ist

$$\frac{2b}{a\alpha} = - 0,30 \quad (7.2)$$

Somit ergibt der Fit

$$\begin{aligned} X_{\alpha} &= 0,92 \pm 0,04 \\ R &= (12,5 \pm 0,2) \text{ \AA} \end{aligned} \quad (7.3)$$

In der Abbildung 27 sind die Meßdaten mit der gefitteten Kurve gezeigt. Für den Fit wurden nur die Daten zwischen den beiden gestrichelten Linien verwendet. Mit dem gleichen Radius R ergibt das Gerold-Modell ($X_{\alpha} = 1$, $2b/a\alpha = - 0,20$) die in Abbildung 27 eingezeichnete Kurve. Allerdings läßt sich hierfür eine bessere Übereinstimmung erzielen, wenn $R = 11,4 \text{ \AA}$ gewählt wird.

Das Resultat der Messung an der polykristallinen Probe mit 1,85 at% Cu, die einen Monat bei Raumtemperatur ausgelagert wurde, läßt sich folgendermaßen zusammenfassen: Der Radius der GPI-Zonen liegt nahe bei $12,5 \text{ \AA}$. Mindestens 90 % des Kupfers scheidet sich in GPI-Zonen aus, und die Plättchen bestehen weitgehend aus Cu. Dieses Resultat ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Gerold /3.2/ und Auvray et al /3.7/, aber im krassen Widerspruch zu dem Resultat von Delafond /3.14/. Die von den GPI-Zonen erzeugten Verzerrungen können nur ungenau aus den Messungen bestimmt werden.

Wir zeigen jetzt die Resultate für die Messung der Legierung mit 1,85 at% Cu, die bei 100°C ausgelagert wurde. In Tabelle 2 sind die Resultate der Fits für verschiedene Werte von $2b/a$ gegeben.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß bei einer Auslagerung bei 100°C die Zonen größere Durchmesser haben und daß X merklich kleiner geworden ist. Wenn wir annehmen, daß das Verzerrungsfeld der Zonen nicht von der

Tab. 2: Fit der Meßpunkte für AlCu mit 1,85 at% Cu
ausgelagert bei 100 °C für verschiedene Werte
von $2b/a$

$\frac{2b}{a\alpha}$	X_α	R	χ^2
0	0,692	15,42	1165
-0,05	0,704	15,48	1151
-0,10	0,716	15,57	1136
-0,15	0,729	15,65	1121
-0,20	0,742	15,75	1104
-0,25	0,756	15,86	1088
-0,30	0,769	15,96	1070
-0,35	0,783	16,09	1051
-0,40	0,797	16,22	1031
-0,45	0,812	16,36	1010
-0,50	0,826	16,50	988

Auslagerungstemperatur abhängt, so gilt

$$\frac{2b}{a\alpha} = -0,30 \quad (7.4)$$

und $X_\alpha = 0,77 \pm 0,03$
 $R = (16,0 \pm 0,2) \text{ \AA}$ (7.5)

für polykristallines AlCu mit 1,85 at% Cu, ausgelagert für 16 h bei 100 °C. In der Abbildung 28 ist der Fit der Meßdaten mit den Parametern (7.4 - 5) gezeigt. Es ist klar, daß das EXAFS-Modell von Fontaine et al /3.12/ mit unseren Daten nicht in Übereinstimmung gebracht werden kann. Offensichtlich scheiden sich mehr als 50 % des Cu aus, und offensichtlich besteht das Plättchen auch zu mehr als 50 % aus Cu. Der Wert $X_\alpha = 0,25$ von Fontaine ist um einen Faktor 3 zu klein.

Ein weiterer interessanter Punkt betrifft die Verschiebung des durch Interferenz verursachten Maximums im Wirkungsquerschnitt mit der Auslagerungstemperatur. Es ist

$$\begin{aligned} \kappa_m &= 0,084 \text{ \AA}^{-1} \text{ für RT} \\ \kappa_m &= 0,067 \text{ \AA}^{-1} \text{ für 100 °C} \end{aligned} \quad (7.6)$$

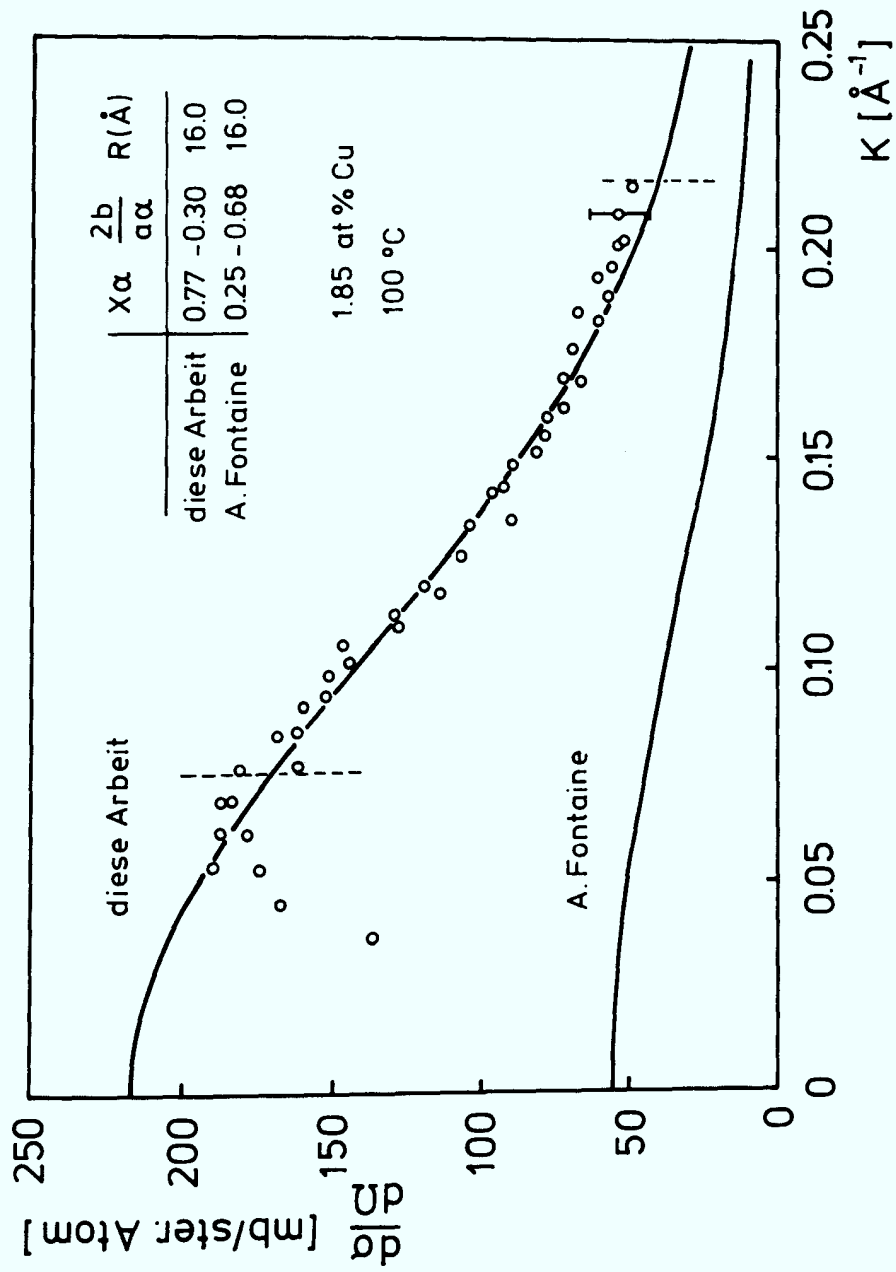


Abb. 28: Kleinwinkelstreuquerschnitt für AlCu mit 1,85 at% Cu.
Die Probe wurde 16 h bei 100 °C ausgelagert.
Das Modell von Fontaine ($X = 0,5$, $\alpha = 0,5$, $2b/a = -0,34$)
ist nicht imstande, die Meßergebnisse zu erklären.

Der mittlere Abstand der Plättchen ist näherungsweise

$$d_p = 2\pi/K_m \quad (7.7)$$

d.h. 73 Å für Raumtemperatur und 94 Å für 100 °C. Somit verursacht die Überlagerung der Verzerrungsfelder um die Plättchen die Interferenz im Wirkungsquerschnitt. Die Menge des ausgeschiedenen Cu ist

$$c_{NX} = N_p \cdot n_p \alpha \quad (7.8)$$

Dieser Ausdruck ist unabhängig von der Auslagerungstemperatur, solange die Zonen ihre Struktur nicht ändern. Eine Änderung wäre z.B. ein Übergang von einschichtigen zu mehrschichtigen Zonen. Somit gilt

$$\frac{X_{RT}}{X_{100}} = \frac{\kappa_{mRT}^3}{\kappa_{m100}^3} \frac{R_{RT}^2}{R_{100}^2} \frac{\alpha_{RT}}{\alpha_{100}}$$

oder

$$\left(\frac{\alpha_{RT}}{\alpha_{100}}\right)^2 = \frac{\kappa_{m100}^3}{\kappa_{mRT}^3} \frac{R_{100}^2}{R_{RT}^2} \frac{(X_\alpha)_{RT}}{(X_\alpha)_{100}} \quad (7.9)$$

Mit den Werten aus Gl. (7.3), (7.5) und (7.6) ergibt sich $\alpha_{RT} \approx \alpha_{100}$. Wir schließen hieraus, daß der Kupferanteil in den GPI-Zonen (bei 1,85 at% Cu Ausgangskonzentration) sehr wahrscheinlich nicht von der Auslagerungstemperatur abhängt. Was sich mit der Temperatur ändert, ist die Menge des ausgeschiedenen Kupfers. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß der Fehler in K_m wegen der dritten Potenz in Gl. (7.9) empfindlich im Wert α_{RT}/α_{100} eingeht. Der Kupfergehalt im Plättchen und seine Temperaturabhängigkeit erfordern eine Untersuchung mit einem geeigneteren Meßverfahren (z.B. EXAFS oder diffuse Streuung).

7.1.2 Polykristalline AlCu-Legierungen mit 0,99 at% Cu

Im vorhergehenden Abschnitt haben wir gesehen, daß die Auslagerungstemperatur im wesentlichen die ausgeschiedene Cu-Menge bestimmt, nicht aber die Struktur der GPI-Zonen. Wenn wir annehmen, daß auch die Ausgangskonzentration die Struktur der GPI-Zonen nicht beeinflusst (d.h. daß α

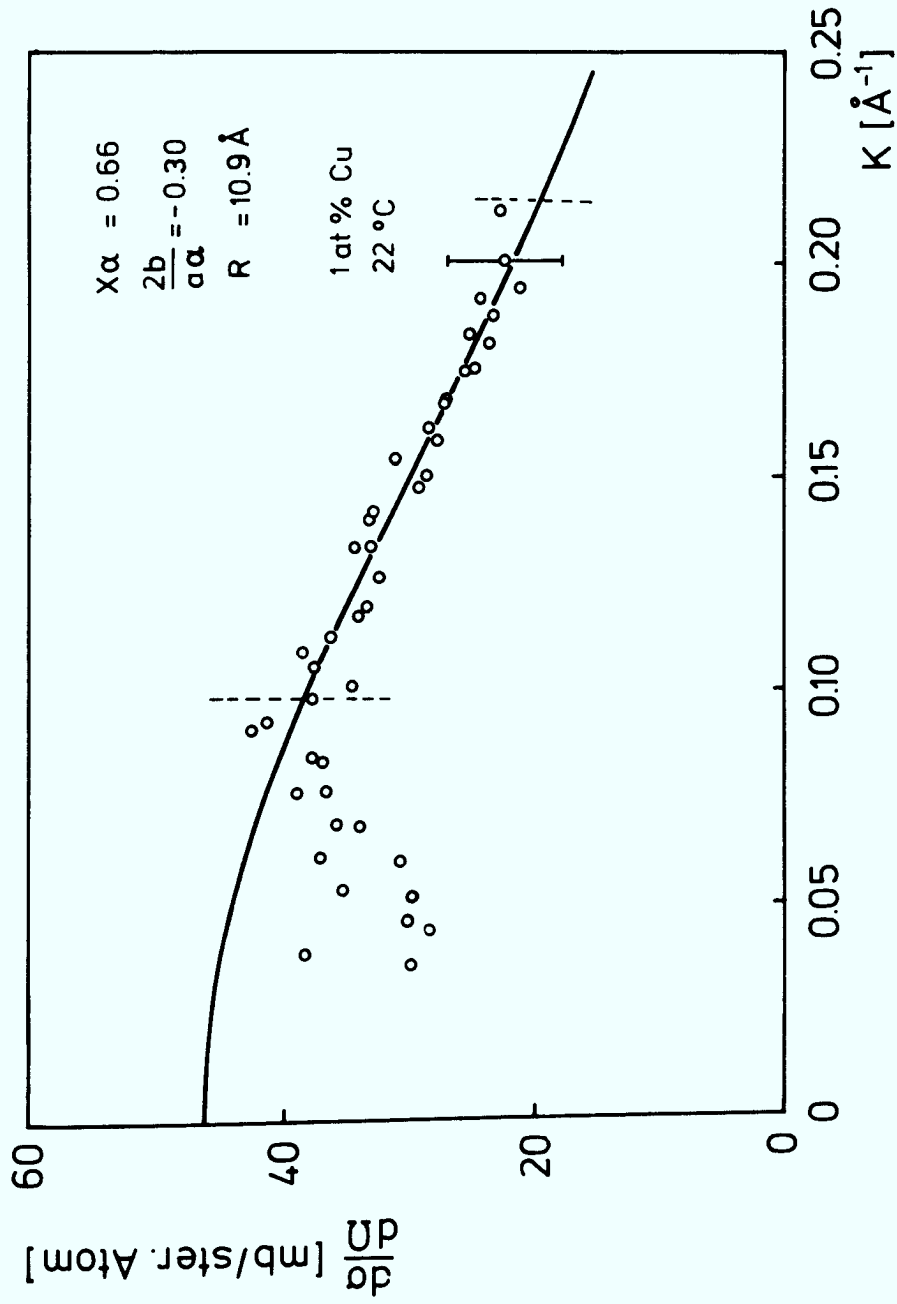


Abb. 29: Kleinwinkelstreuungsquerschnitt für polykristallines AlCu mit 1 at% Cu, das bei 22 °C ausgelagert wurde. Im Fit ist $2b/\alpha\alpha = -0,30$ angenommen worden.

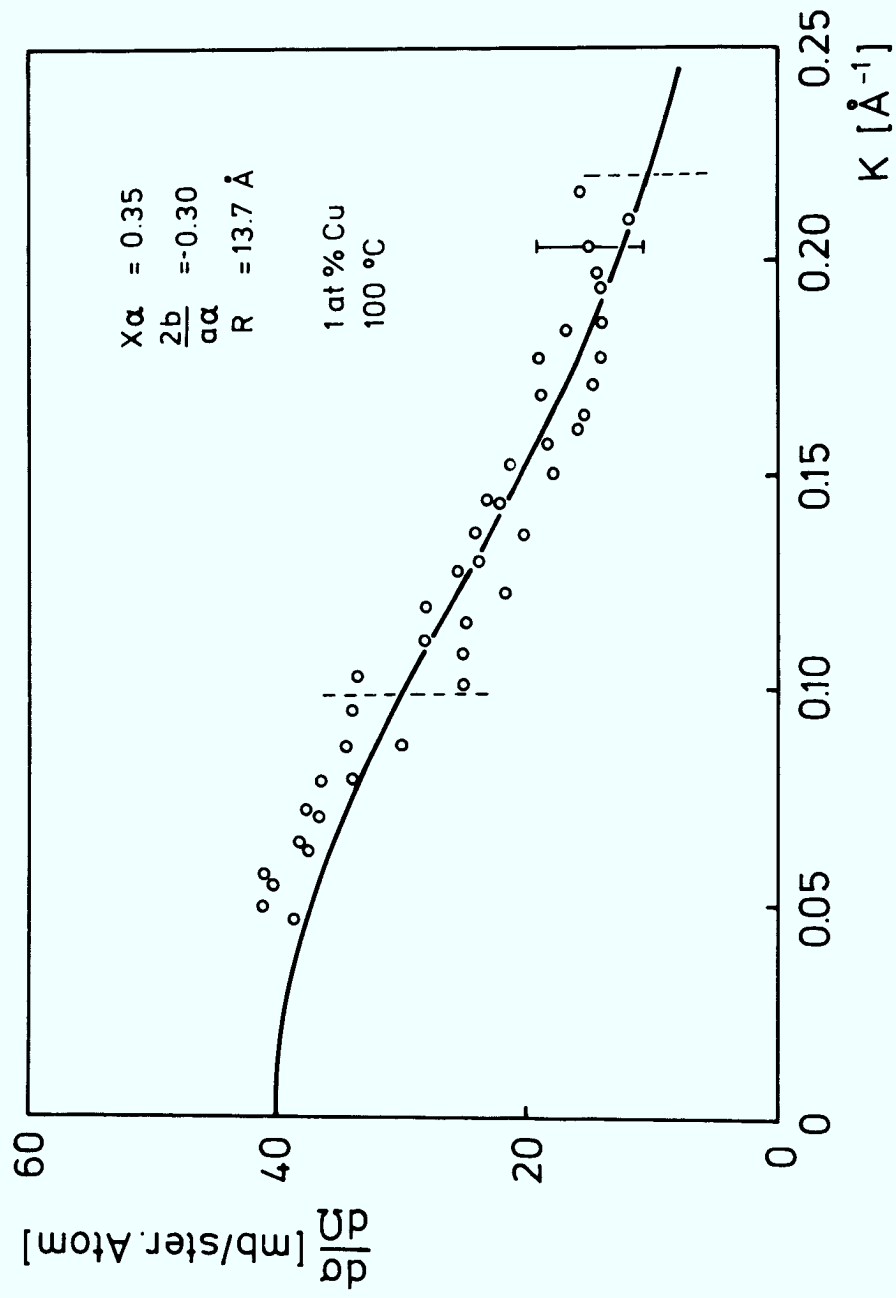


Abb. 30: Kleinwinkelstreuquerschnitt für AlCu mit 1 at% Cu. Die Probe wurde 16 h bei 100 °C ausgelagert nach einer Vorauslagerung von 30 d bei 22 °C.

und $2b/a$ unabhängig von c sind), so ergibt ein Fit der Meßdaten für ein 1 at% AlCu-Legierung, die bei Raumtemperatur ausgelagert wurde, folgende Werte für X_α und R (falls $2b/a\alpha = -0,30$ ist).

$$\begin{aligned} X_\alpha &= 0,66 \pm 0,04 \\ R &= (10,9 \pm 0,2) \text{ \AA} \end{aligned} \quad (7.10)$$

Abbildung 29 zeigt die Meßdaten und den zugehörigen Fit. Wieder ist R gut durch den Fit festgelegt, während X_α und $2b/a\alpha$ stark korreliert sind. Eine Variation von $2b/a\alpha$ zwischen $-0,15$ und $-0,45$ läßt X_α zwischen $0,61$ und $0,70$ variieren.

Für eine 1 at% AlCu-Legierung, die 1 Monat bei Raumtemperatur und dann 16 h bei 100°C ausgelagert wurde, ergibt sich, wieder für $2b/a\alpha = -0,30$ (Abbildung 30)

$$\begin{aligned} X_\alpha &= 0,35 \pm 0,03 \\ R &= (13,7 \pm 0,3) \text{ \AA} \end{aligned} \quad (7.11)$$

R ist auch hier wieder gut durch den Fit festgelegt, während X_α zwischen $0,33$ und $0,38$ variiert, wenn $2b/a\alpha$ zwischen $-0,15$ und $-0,45$ variiert.

In der Abbildung 31 ist die Abhängigkeit von X_α von der Kupferkonzentration und von der Auslagerungstemperatur für polykristalline AlCu-Legierungen dargestellt.

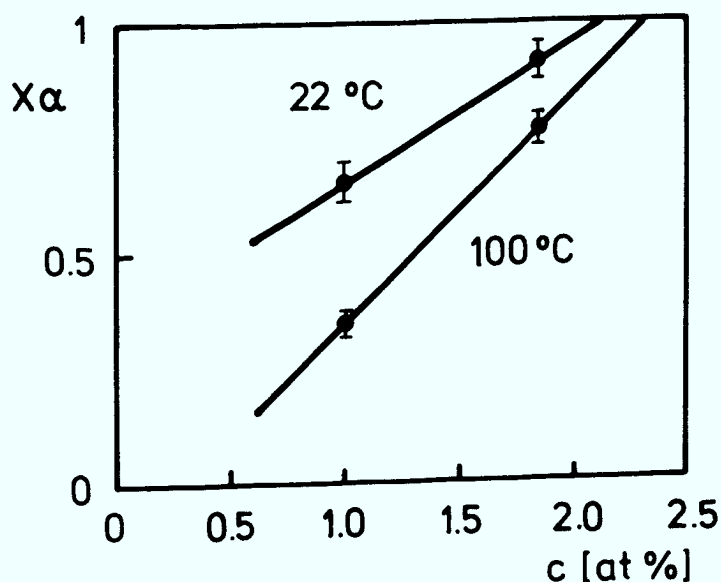


Abb. 31:

Abhängigkeit des Produktes X_α aus verschiedenem Kupferanteil X und Kupferanteil α im Plättchen von der Kupferausgangskonzentration c und der Anlaßtemperatur

X_α sinkt mit steigender Anlaßtemperatur und mit sinkender Ausgangskonzentration c . Extrapoliert man die beiden Kurven in der Abbildung auf $X_\alpha = 1$, so ergibt sich, daß bei einer Ausgangskonzentration kurz unterhalb 2,5 at% (d.i. die Löslichkeitsgrenze) sich das ganze Kupfer in Zonen ausscheidet ($X = 1$ und $\alpha = 1$), und zwar sowohl bei 22 °C als auch bei 100 °C. Ob die Werte $X_\alpha < 1$ bei niedrigeren Werten von c durch eine Abnahme von α oder, wie wir oben vermutet haben, durch eine Abnahme von X verursacht werden, bedarf einer genaueren Überprüfung.

7.2 Einkristalline AlCu-Proben mit 1,33 at% Cu

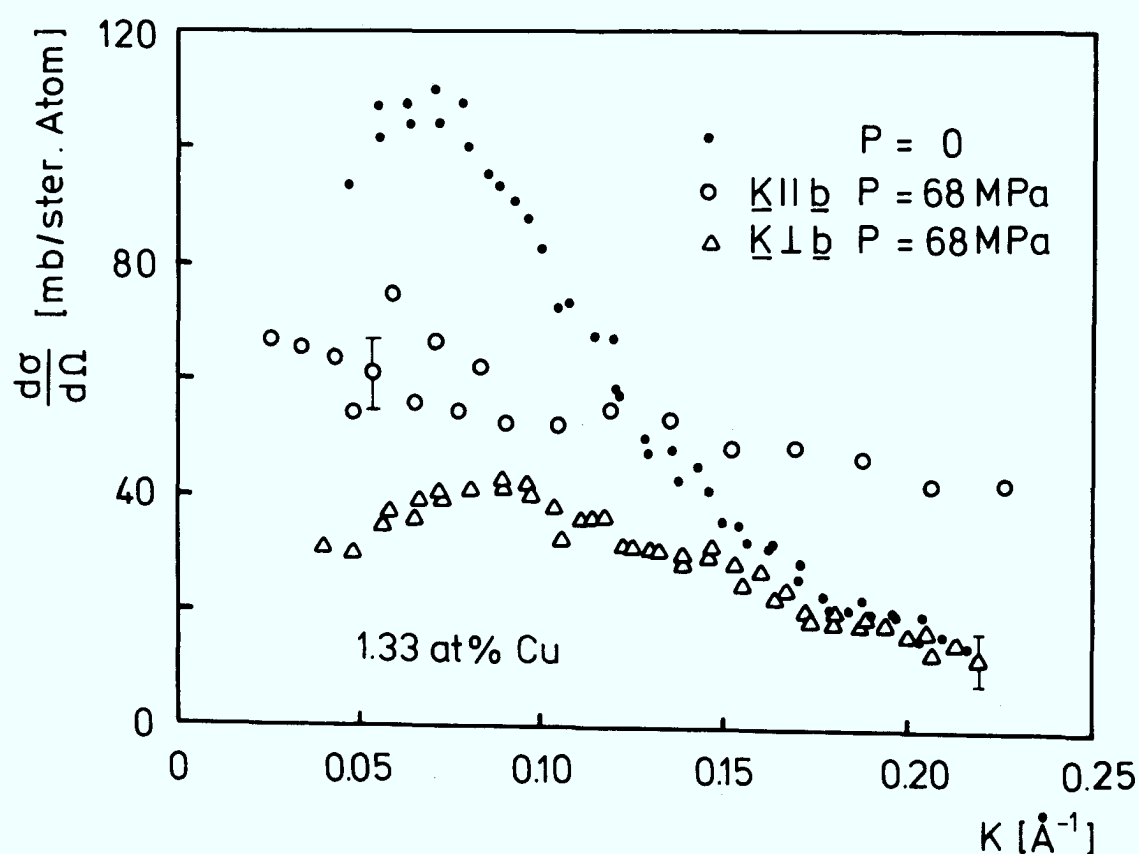


Abb. 32: Wirkungsquerschnitt für einkristalline AlCu-Proben mit einer mittleren Cu-Konzentration von 1,33 at%. In einer Probe wurden die Zonen durch Anlegen einer Spannung (teilweise) ausgerichtet. In einer anderen Probe konnten die Zonen frei nukleieren und wachsen.

Wie bereits oben erwähnt, enthielten die von uns verwendeten Einkristalle starke radiale Konzentrationsgradienten (1 at% in der Mitte, 2 at% am Rand und 1,33 at% im Mittel). Da die Ausgangskonzentration die ausgeschiedene Menge stark beeinflusst, waren die Proben für eine quantitative Analyse ungeeignet. Trotzdem sollen die Meßresultate wiedergegeben werden (Abb. 32).

Die folgenden Punkte lassen sich aus den Figuren ablesen:

- i) Der Wirkungsquerschnitt und vermutlich die ausgeschiedene Menge ist kleiner bei den ausgerichteten Zonen als bei den nicht ausgerichteten. Der Grund hierfür ist unbekannt.
- ii) Der Wirkungsquerschnitt für $\vec{\kappa}$ parallel $\vec{b}$ ist größer als für κ senkrecht $\vec{b}$, wie es das Versetzungsmodell der GPI-Zonen voraussagt. Letztlich ist dies eine Folge der Tatsache, daß die Al-Nachbarebenen in Richtung des Plättchens verschoben sind (d.h. $b < 0$).

7.3 Reversion von GPI-Zonen

Wie im Abschnitt 2.2.2 dargelegt, können GP-Zonen revertiert werden. Enthält eine AlCu-Legierung GPI-Zonen, und wird die Temperatur über die GPI-Solvustemperatur erhöht, so lösen sich die GPI-Zonen auf. Das Kupfer geht wieder in Lösung und scheidet sich je nach Temperatur und Haltezeit in stabileren Ausscheidungen aus (GPII, θ' oder θ). Wird die Temperatur nur kurzfristig erhöht, so können sich bei Raumtemperatur die GPI-Zonen wieder neu bilden. In der Abb. 33 sind die Wirkungsquerschnitte für 3 revertierte Proben gezeigt. Die Proben wurden 1 Minute bei 200°C gehalten, bevor sie wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. In der 1 und 1,33 at% Legierung sind die Zonen verschwunden und noch nicht durch neue Ausscheidungen ersetzt. Der Wirkungsquerschnitt ist stark reduziert. In der 1,85 at% Legierung sind dagegen neue größere Ausscheidungen entstanden mit

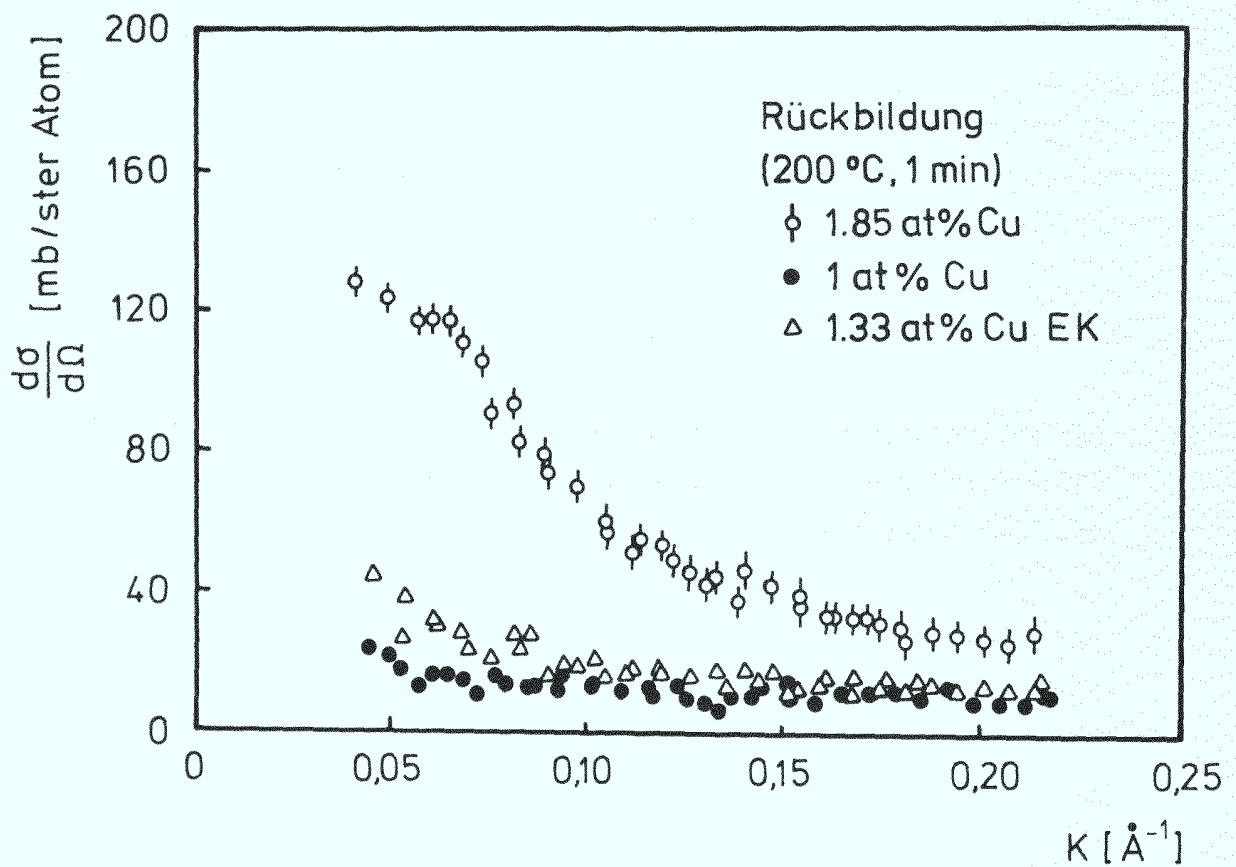


Abb. 33: Kleinwinkelstreuquerschnitt an revertierten AlCu-Legierungen

$R \approx 22 \text{ \AA}$. Die Art und die Kinetik dieser Ausscheidungen wurde nicht weiter untersucht. Es ist aber offensichtlich, daß die Neutronen KWS eine Möglichkeit bietet, diese Fragen anzugehen.

8 ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde die Ausscheidung von Cu aus übersättigten AlCu-Legierungen mit 0,99, 1,33 und 1,85 at% Cu sowie die Struktur von Guinier-Preston-Zonen I (GPI) mit Kleinwinkelneutronenstreuung untersucht.

1. Es wurde ein Modell aufgestellt, in dem die GPI-Zonen durch Versetzungsringe mit Radius R und Burgersvektor $\vec{b}$ beschrieben werden. Die Versetzungsringe sind in einem elastischen Medium (Aluminium) mit Poissonzahl ν eingebettet. Für dieses Modell wurde (ausgehend von einer Arbeit von Seeger und Kröner) der Kleinwinkelneutronenquerschnitt berechnet. Es ergab sich, daß die wesentlichen Terme im Wirkungsquerschnitt des Laue-Term (Streulängenkontrast zwischen Cu und Al) und der Mischterm aus Laue-Streuung und Verzerrungsstreuung sind. Der reine Verzerrungsterm ist vernachlässigbar in der Kleinwinkelstreuung. Der Wirkungsquerschnitt enthält die folgenden Parameter: den Bruchteil X des Kupfers, das sich in Zonen ausscheidet, den Bruchteil α des Kupfers, aus dem eine Zone besteht, sowie den Radius R und den Burgersvektor $\vec{b}$ der Zonen. Durch Messung an ausgerichteten GPI-Zonen in einem Einkristall lassen sich der Laue-Anteil und der Verzerrungsanteil trennen. Wenn der Streuvektor $\vec{k}$ parallel zu $\vec{b}$ liegt, trägt nur die Laue-Streuung zum Signal bei, und der Wirkungsquerschnitt ist κ -unabhängig. Falls $\vec{k}$ senkrecht auf $\vec{b}$ steht, so trägt auch die Verzerrung zum Wirkungsquerschnitt bei. Das Vorzeichen von b läßt sich sofort aus den Werten des Wirkungsquerschnittes bei $\kappa = 0$ bestimmen. Ist der Wirkungsquerschnitt für $\vec{k} \parallel \vec{b}$ größer als der für $\vec{k} \perp \vec{b}$, so ist $b < 0$, d.h. die Nachbarebenen sind auf die Zone hin verschoben.

Die nicht statistische Verteilung der GPI-Zonen führt zur Ausbildung eines Maximums im Wirkungsquerschnitt. Aus der Lage des Maximums läßt sich der mittlere Abstand der Zonen abschätzen.

2. Es wurden polykristalline und einkristalline AlCu-Legierungen untersucht. Die Proben wurden bei 22 °C und bei 100 °C ausgelagert. In den Einkristallen schieden sich die GPI-Zonen teilweise ohne äußere Spannung und teilweise unter uniaxialem Druck (68 MPa) entlang einer Achse (001) aus, so daß in diesen Fällen die Zonen (weitgehend) ausgerichtet waren. Der Ausscheidungszustand der Proben wurde durch Transmissionselektronenmikroskopie (Hellfeld- und Begungsbild) charakterisiert.

3. Ein wesentliches Resultat der Arbeit ist die Bestimmung der Abhängigkeit von X (ausgeschiedener Cu-Anteil) und α (Cu-Anteil in jedem Plättchen) von der Ausgangskonzentration an Cu und von der Auslagerungstemperatur. Das Resultat ist in der Abb. 31 dargestellt. Das Produkt $X\alpha$ sinkt mit kleiner werdender Ausgangskonzentration c und mit steigender Anlaßtemperatur. Bei ca. 2,2 at% Cu sollte sich alles Cu in den Zonen ausscheiden, während bei 1 at% $X\alpha = 0,66$ bzw. $X\alpha = 0,35$ nach Auslagerung bei Raumtemperatur bzw. bei 100 °C ist. Aus der Verschiebung der Lage des durch Interferenz erzeugten Maximums im Wirkungsquerschnitt ergeben sich starke Hinweise dafür, daß X abhängig ist von der Ausgangskonzentration und der Auslagerungstemperatur, während α nicht hiervon abhängt. Nach Baur und Gerold /3.3/ hängt die in Lösung verbliebene Kupferkonzentration $(1-X)c$ nur von der Anlaßtemperatur, aber nicht von der Ausgangskonzentration ab. Wir finden hingegen auch eine Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration. Auvray et al /3.7/ finden $X\alpha = 1$, für $c = 1,73$ at% nach 12 Jahren, während wir $X\alpha = 0,85$ für diese Ausgangskonzentration finden, allerdings nach "nur" einem Monat Auslagerungszeit. Aus Suszeptibilitätsmessungen leiteten Delafond et al /3.14/ $X = 0,33$ ab für Legierungen mit 1,73 at% Cu, die bei Raumtemperatur ausgelagert wurden. Die EXAFS-Messungen von Fontaine et al /3.12/ ergeben $X\alpha = 0,25$ für 2 und 2,5 at% nach Auslagerung bei 90 °C, wo wir Werte nahe 1 finden. Offensichtlich gibt es noch eine Reihe offener Fragen bezüglich der ausgeschiedenen Cu-Konzentration. Deshalb wäre es wünschenswert, zusätzlich Legierungen mit 1,5 und 2,3 at% Cu zu untersuchen, um die hier gefundenen Abhängigkeiten zu erhärten.

Für die Untersuchung von GPI-Zonen durch diffuse Streuung oder EXAFS ist es erstrebenswert, alles Cu in den GPI-Zonen auszuschcheiden. Andere zusätzliche Konfigurationen, in denen sich das Cu befinden kann (wie einzelne Cu-Atome), erschweren die Analyse der Meßdaten. Es wird deshalb vorgeschlagen, Legierungen mit 2,2 bis 2,5 at% Cu zu verwenden, in denen sich alles Cu in GPI-Zonen ausscheidet.

4. Wir haben auch für die Radien der GPI-Zonen eine Abhängigkeit von der Kupferkonzentration c und von der Anlaßzeit gefunden (Abschnitt 7.1). Baur und Gerold /3.3/ hingegen fanden, daß die Größe der Plättchen unabhängig ist von der Ausgangskonzentration. Der von Auvray et al /3.7/ angegebene Radius $R = 13,5 \text{ \AA}$ liegt nahe bei dem hier angegebenen Wert ($12,5 \text{ \AA}$) bei entsprechender Vorbehandlung der Proben. Die größte Unsicherheit in der Bestimmung der Radien liegt in der unbekannten Größenverteilung der Plättchen.
5. Aus den Wirkungsquerschnitten, die an ausgerichteten GPI-Zonen gemessen wurden, kann man sofort ablesen, daß die Nachbaraluminiumebenen auf die Zonen hin verschoben sind, da der Wirkungsquerschnitt für $\vec{k} \parallel \vec{b}$ größer ist als der für $\vec{k} \perp \vec{b}$ (Abb. 32). Der genaue Wert des Burgervektors und der Verschiebung konnte in den vorliegendem Experimenten nicht bestimmt werden. Allerdings läßt sich sagen, daß die im Versetzungsringmodell gegebenen Verschiebungen (Abb. 23) schwächer mit dem Abstand vom Plättchen abfallen als Gerold und Auvray et al (Abb. 11-a) dies aus ihren Ergebnissen abgeleitet haben.

LITERATURVERZEICHNIS

- /2.1/ A. Guinier, *Solid State Physics* 9 (1957) 293
- /2.2/ A. Kelly, R.B. Nicholson, *Prog. Mat. Sci.* 10 (1963) 289
- /2.3/ J.W. Martin, *Precipitation Hardening*, Pergamon Press (1968)
- /2.4/ D. Altenpohl, *Aluminium and Aluminium-Legierungen*, Springer-Verlag (1965)
- /2.5/ L.F. Mondolfo, *Aluminium Alloys: Structure and Properties*, Butterworths (1976)
- /2.6/ M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw Hill (1958)
- /2.7/ E.E. Havinga, H. Damsma, P. Hokkeling, *J. Less Common Met.* 27 (1972) 169
- /2.8/ D. Schumacher, *Z. Angew. Phys.* 26 (1969) 380
- /2.9/ J.P. Miraille, M. Leroy, C. Bricket, P. Lacombe, *Scripta Met.* 5 (1971) 1061
- /2.10/ H. Yoshida, D. Cockayne, M. Whelan, *Phil. Mag.* 34 (1976) 89
- /2.11/ A. Guinier, *Ann. Phys. (Paris)* 12 (1939) 192
- /2.12/ G. Preston, *Phil. Mag.* 26 (1938) 855
- /2.13/ V. Gerold, *Z. Metallkde.* 45 (1954) 593
- /2.14/ R.H. Beton, E.C. Rollason, *J. Inst. Metals* 86 (1957-58) 77
- /2.15/ F. Nakamura, N. Matsumoto, K. Furukawa, J. Takamura, *Phil. Mag.* 36 (1977) 1355
- /2.16/ F. Nakamura, K. Furukawa, T. Ebine, J. Takamura, *Phil. Mag.* 41 (1980) 307
- /2.17/ W.B. Gauster, W.R. Wampler, *Phil. Mag. A* 41, 145 (1980)
- /2.18/ H.K. Hardy, *J. Inst. Met.* 79 (1951) 321
- /2.19/ R. Baur, *Z. Metallkde* 57 (1965) 368
- /2.20/ E. Seitz, D. de Fontaine, *Acta Met.* 26 (1979) 1671
- /2.21/ J.M. Silcock, T.J. Heal, H.K. Hardy, *J. Inst. Metals* 82 (1953-54) 239
- /2.22/ T. Eto, A. Sato, T. Mori, *Acta Met.* 26 (1978) 499

- /3.1/ D. Turnbull, H.S. Rosenbaum, H.N. Treafis, *Acta Met.* 8 (1960) 277
- /3.2/ V. Gerold, *Z. Metallkde.* 45 (1954) 599
- /3.3/ R. Baur, V. Gerold, *Z. Metallkde* 57 (1966) 181
- /3.4/ T. Toman, *Acta Cryst.* 8 (1957) 587
- /3.5/ V. Gerold, *Acta Cryst.* 11 (1958) 230
- /3.6/ J.P. Guillot, A. Dager, J. Caisso, *Acta Met.* 21 (1973) 1489
- /3.7/ X. Auvray, P. Georgopoulos, J.B. Cohen, *Acta Met.* 29 (1981) 1061
- /3.8/ R.B. Nicholson, J. Nutting, *Phil. Mag.* 3 (1958) 531
- /3.9/ V.A. Phillips, *Acta Met.* 21 (1973) 219

- /3.10/ V.A. Phillips, *Acta Met.* 23 (1975) 751
- /3.11/ D. Dorignac, M.J. Casanove, R. Jagut, B. Jouffrey, in "Electron Microscopy" ed. P. Brederoo, J. van Landuyt, 6th Int. Conf. HVEM, Antwerp (Belgium) 1980
- /3.12/ A. Fontaine, P. Lagarde, A. Naudou, D. Raoux, D. Spanjaard, *Phil. Mag. B* 40 (1979) 17
- /3.13/ P. Eisenberger, B.M. Kincaid, *Science* 200 (1978) 1441
- /3.14/ J. Delafond, A. Junqua, J. Mimault, J. Hervé, *Phys. Lett.* 32A (1970) 136

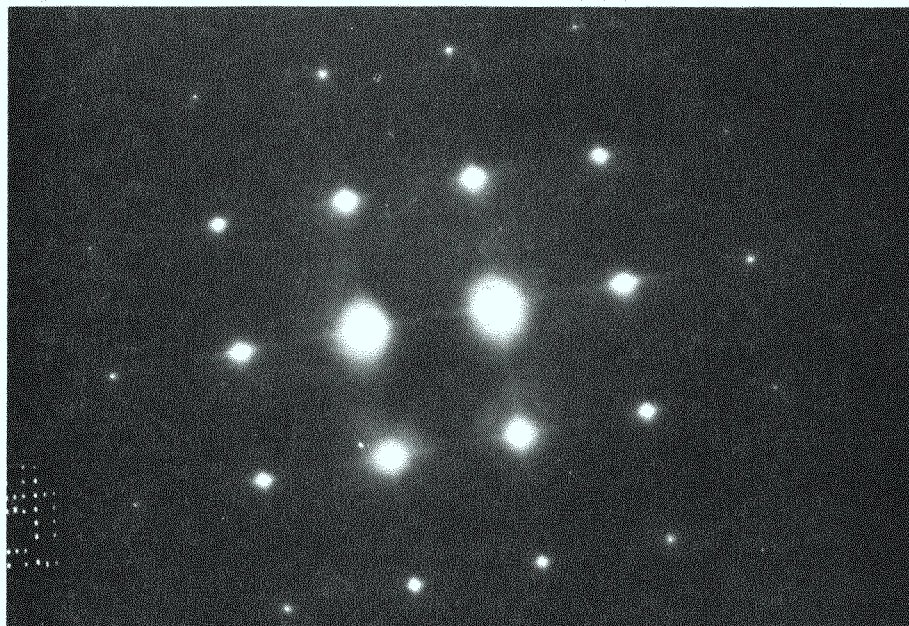
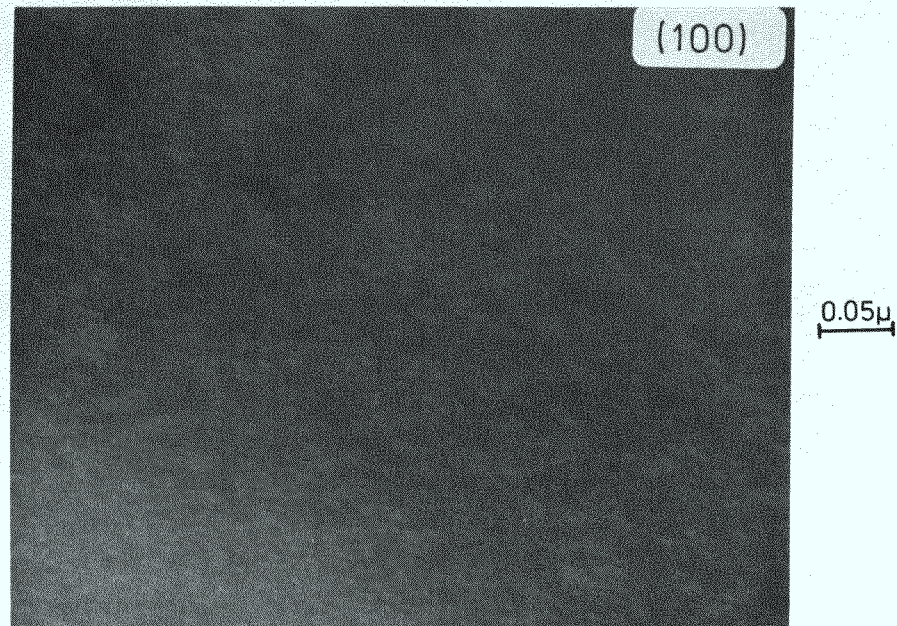
- /4.1/ A. Guinier, G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-rays*. John Wiley (1955)
- /4.2/ V. Gerold, *Application of Small-Angle X-ray Scattering to Problems in Physical Metallurgy and Metal Physics*. In: *Small-Angle X-ray Scattering*, ed. H. Brumberger, Gordon and Breach (1965)
- /4.3/ V. Gerold, G. Kostorz, *Small-Angle Scattering Applications to Material Science*, *J. Appl. Cryst.* 11, 376 (1978)
- /4.4/ G. Kostorz, *Small-Angle Scattering and Its Applications to Material Science*, in: *Treatise on Materials Science and Technology Vol 15* Academic Press (1979)

- /5.1/ B. Lengeler, *Phil. Mag.* 34 (1976) 259
- /5.2/ J. Schelten, *Kerntechnik* 14 (1972) 86
- /5.3/ G. Bauer, *Jül-1158* (1975) 91
- /5.4/ G. Kostorz, S.W. Lovesey, "Neutron Scattering" in *Treatise on Materials Science and Technology* 15 (1979) 1, Academic Press
- /5.5/ H. Gleiter, *Acta Met.* 18 (1970) 23

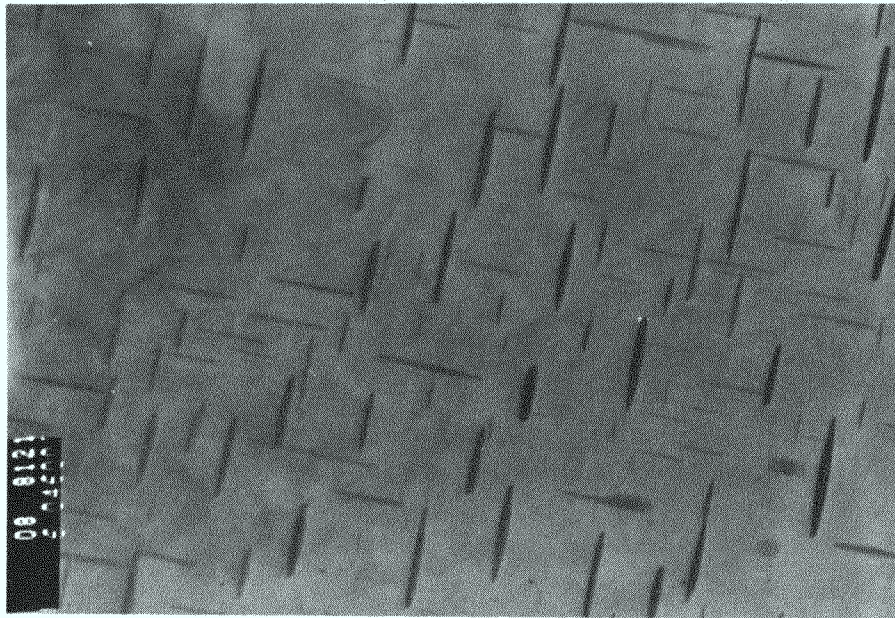
- /6.1/ P.H. Dederichs, J. Pollmann, *Jül-Report* 836-FF (1972)
- /6.2/ M. Rühle, M. Wilkens, U. Essmann, *Phys. Stat. Sol.* 11 (1965) 819
- /6.3/ A. Seeger, E. Kröner, *Z. Naturforsch.* 14a (1959) 74
- /6.4/ P.T. Coleridge, P.M. Holtham, *J. Phys. F.: Metal Phys.* 7 (1977) 1891
- /6.5/ W. Bauspiess, U. Bonse, H. Rauch, *Nuclear Instr. Meth.* 157 (1978) 495

BESCHREIBUNG DER ELEKTRONENMIKROSKOPISCHEN AUFNAHMEN

- Aufnahme 1 Hellfeldaufnahme und Beugungsbild einer polykristallinen AlCu-Legierung mit 1,85 at% Cu, die 12 h bei 100 °C ausgelagert wurde. Die streifenförmige Intensität entlang den Richtungen (100) wird von GPI-Zonen erzeugt.
- Aufnahme 2 Hellfeldaufnahme von θ' -Ausscheidungen in einer AlCu-Probe mit 1,85 at% Cu, die bei 225 °C für 8 h ausgelagert wurde.
- Aufnahme 3 Hellfeld- und Beugungsbild von nicht ausgerichteten θ'' -Zonen in einer einkristallinen AlCu-Legierung mit 1,33 at% Cu. Die Untersuchung der streifenförmigen Intensität zwischen den Reflexen ist charakteristisch für die θ'' -Ausscheidungen. Bei einigen Ausscheidungen ist die mehrschichtige Struktur der θ'' -Zonen deutlich erkennbar.
- Aufnahme 4 Hellfeld- und Beugungsbild von ausgerichteten θ'' -Zonen in einer einkristallinen AlCu-Legierung mit 1,33 at% Cu. Der ausgelegte Druck entlang der Richtung (001) betrug 68 MPa. Der Pfeil zeigt die Richtung des Druckes.
- Aufnahme 5 wie in Aufnahme 4. Der Pfeil zeigt die Richtung des angelegten Druckes. Trotz hochglanzpolierter und planparalleler Oberflächen war es bei 1 x 2 cm² großen Proben nicht möglich, alle Zonen auszurichten.

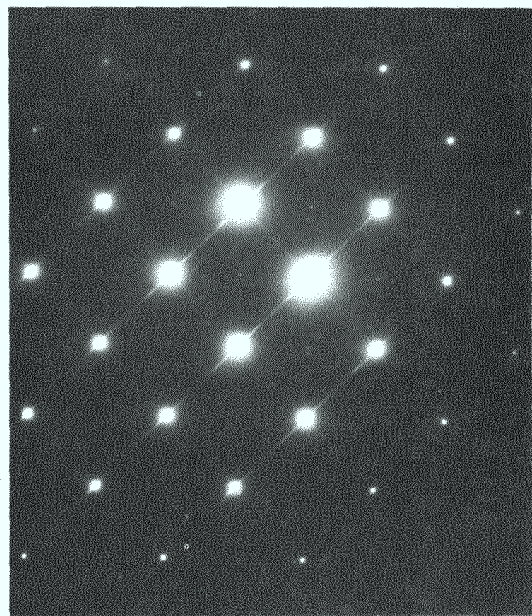
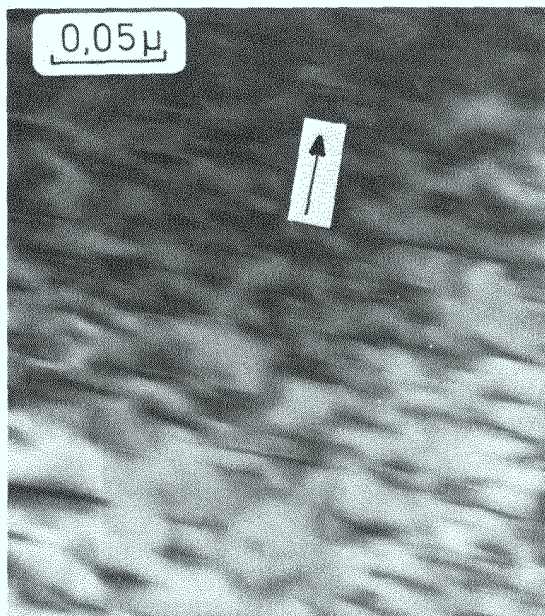
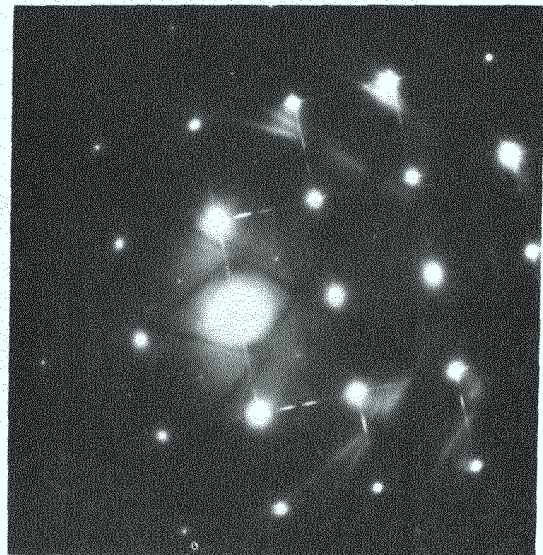
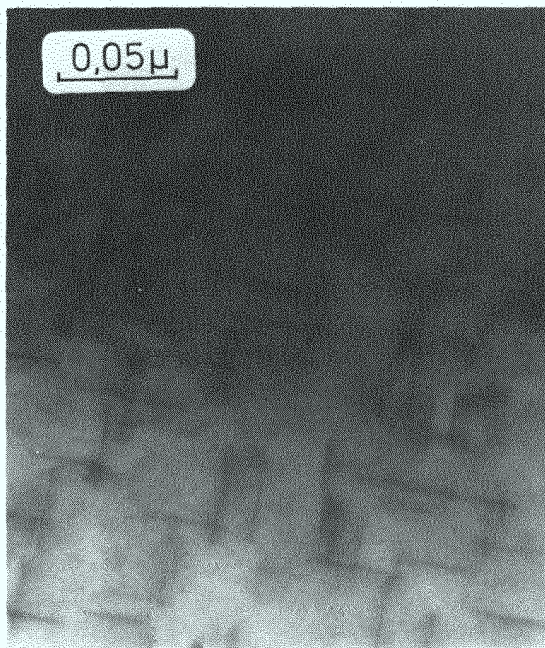


Aufnahme 1



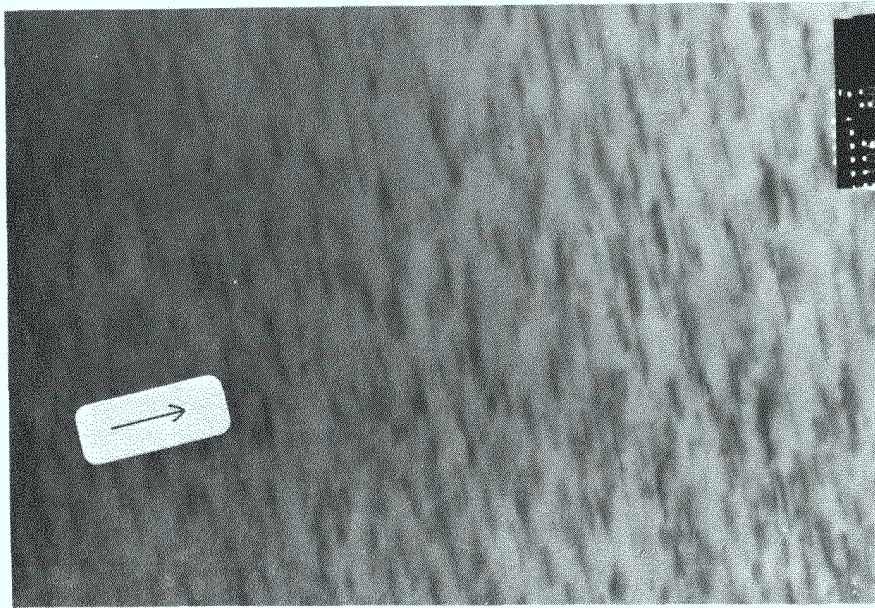
0.2 μ

Aufnahme 2



Aufnahme 3 (obere Bilder)

Aufnahme 5 (untere Bilder)



0.1 μ



Aufnahme 4

Die vorliegende Arbeit wurde während meines Aufenthaltes im Institut IX (Gitterfehlordnung) des Instituts für Festkörperforschung der Kernforschungsanlage Jülich GmbH mit Unterstützung eines Stipendiums des Ökumenischen Studienwerkes (ÖSW) durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Schilling danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die wertvollen Hinweise.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. B. Lengeler für die Unterstützung bei der Durchführung der Experimente, seine aktive Hilfe bei allen auftretenden Problemen und für viele klärende Diskussionen bei der Auswertung der Meßergebnisse und der Entwicklung des Versetzungsring-Modells einer GPI-Zone.

Herzlich möchte ich auch Herrn Dr. D. Schwahn danken für seine Hilfe während der Neutronenmessungen sowie für viele Diskussionen.

Meinen Dank spreche ich weiterhin Frau E. Würtz und den Herren G. Jungerberg, Ch. Mambor und U. Linke für ihre Hilfe bei der Probenpräparation, Frl. U. Funk bei der numerischen Auswertung der Meßresultate, Frau I. Serpekian bei der Ausführung der Abbildungen sowie Frau A. Conrad-Wienands beim Schreiben des Manuskriptes.

Schließlich danke ich allen Mitarbeitern, die in irgendeiner Weise zur Durchführung dieser Arbeit beigetragen haben.