

## Nukleationsmechanismen der T1-Phase in der Aluminiumlegierung AA2195

Judith Seibert

### Angaben zur Veröffentlichung / Publication details:

Seibert, Judith. 2021. "Nukleationsmechanismen der T1-Phase in der Aluminiumlegierung AA2195." Augsburg: Universität Augsburg.

### Nutzungsbedingungen / Terms of use:

licgercopyright

Dieses Dokument wird unter folgenden Bedingungen zur Verfügung gestellt: / This document is made available under the following conditions:

**Deutsches Urheberrecht**

Weitere Informationen finden Sie unter: / For more information see:

<https://www.uni-augsburg.de/de/organisation/bibliothek/publizieren-zitieren-archivieren/publizieren>



# Nukleationsmechanismen der $T_1$ -Phase in der Aluminiumlegierung AA2195

## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
Dr. rer. nat.



eingereicht an der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Universität Augsburg

von

**Judith Seibert**

Augsburg, Januar 2021



Universität Augsburg  
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-  
Technische Fakultät

Erstgutachter: Prof. Dr. Ferdinand Haider

Zweitgutachter: Prof. Dr. Manfred Albrecht

Tag der mündlichen Prüfung: 08.06.2021





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Aluminium-Kupfer-Lithium-Legierungen: Entstehung und Bedeutung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Metallphysikalische Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1	Grundlagen der Entmischung . . . . .	7
2.2	Wechselwirkung zwischen Versetzungen und Ausscheidungen . .	11
2.2.1	Ausscheidungshärtung . . . . .	11
2.2.2	Einfluss von Versetzungen auf die Ausscheidungsbildung	12
<b>3</b>	<b>Die Legierung AA2195</b>	<b>13</b>
3.1	Probleme der zweiten Generation . . . . .	13
3.2	Eigenschaften von AA2195 . . . . .	15
3.3	Entmischung in AA2195 . . . . .	18
3.3.1	Thermomechanisches Verfahren und Ausscheidungs- bildung . . . . .	18
3.3.2	Übersicht der Phasen . . . . .	20
<b>4</b>	<b>Nukleation der <math>Al_2CuLi</math>-Phase (<math>T_1</math>)</b>	<b>29</b>
4.1	Mechanismen der $T_1$ -Bildung . . . . .	29
4.2	Einfluss der Legierungselemente . . . . .	32
4.2.1	Zirkon . . . . .	33
4.2.2	Magnesium und Silber . . . . .	34
4.2.3	Lithium . . . . .	35
4.3	Einfluss von Versetzungen . . . . .	36
<b>5</b>	<b>Transmissionselektronenmikroskopie</b>	<b>39</b>
5.1	Aufbau des Gerätes . . . . .	40
5.2	HRTEM . . . . .	41
5.3	STEM . . . . .	44

## *Inhaltsverzeichnis*

5.4	EELS . . . . .	46
5.5	Elektronenbeugung . . . . .	47
5.6	Präparation . . . . .	48
<b>6</b>	<b>Experimente: Entmischung in AA2195</b>	<b>49</b>
6.1	Varianten der Nukleation . . . . .	49
6.1.1	Versetzungen und Nukleation . . . . .	50
6.1.2	Segregation einatomarer Defekte . . . . .	57
6.1.3	Schlussfolgerungen . . . . .	67
6.2	Heterogene Nukleation an Versetzungen . . . . .	69
6.2.1	Verformung und Gleitsysteme . . . . .	70
6.2.2	Textur des Probenmaterials . . . . .	72
6.2.3	Probenorientierung . . . . .	73
6.2.4	Probenpräparation und Temperaturbehandlung . . . . .	76
6.2.5	Messverfahren und Ergebnisse . . . . .	79
6.2.6	Interpretation und Diskussion . . . . .	87
6.2.7	Streuung der Messwerte . . . . .	101
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>109</b>
7.1	Ergebnisse der vorliegenden Arbeit . . . . .	109
7.2	Weiterführende Experimente . . . . .	110
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>113</b>

# 1 Aluminium-Kupfer-Lithium-Legierungen: Entstehung und Bedeutung

Der Zufall stand Pate bei einer der wichtigsten Entdeckungen des 20. Jahrhunderts: Eines Samstags hatte es ein Laborant eilig nach Hause zu kommen und setzte die Reihe der Härtemessungen einer Abschreckprobe erst nach dem Wochenende fort [1, 2]. Dieser Umstand führte zur Entdeckung der ersten ausscheidungsgehärteten Aluminium-Kupfer-Legierung durch Alfred Wilm im Jahr 1906 [3, 4] und lieferte die Grundlage für eine technische Anwendung von Aluminiumlegierungen. Die daraus entwickelte Legierung „Duralumin“ fand Anwendung in den Zeppelinen der damaligen Zeit und war damit wegweisend [5, 2, 6]: Das Interesse an Aluminiumlegierungen zur Verwendung in Luft- und Raumfahrt ist seit Jahrzehnten nicht abgerissen und bildet einen wichtigen Antrieb für Forschung und Entwicklung in diesem Bereich.

In der von Alfred Wilm im Jahr 1909 eingereichten Patentschrift ist dabei noch keineswegs von Ausscheidungshärtung die Rede. Wilm beschreibt den Prozess darin als „selbsttätige Veredelung“, die eine magnesiumhaltige Aluminiumlegierung erfahre, wenn das Werkstück zuvor Temperaturen von über 420 °C ausgesetzt werde [4]. Die metallphysikalischen Vorgänge, die zu einer solchen „Veredelung“ [4], also zu einer Steigerung der Festigkeit führen, waren zu dieser Zeit noch unbekannt. Verfahren zur Festigkeitssteigerung kannte man bisher nur aus der Stahlhärtung, so dass zu Beginn des 20. Jahrhunderts Gusseisen die einzige Legierung von technischer Bedeutung war. Mit Wilms Entdeckung war der Grundstein zur Entwicklung weiterer technischer Legierungen gelegt. Doch welche Bedingungen mussten vorliegen, damit, wie im Fall von Duralumin, eine Festigkeitssteigerung durch die bloße Lagerung bei Raumtem-



Abbildung 1.1: Patentschrift von Alfred Wilm aus dem Jahr 1909. Aus [7]

peratur auftreten konnte? Antworten dazu lieferten Merica et al. zehn Jahre später in einer Untersuchung von Duralumin nach verschiedenen Wärmebehandlungen [8]. Auch wenn damals noch keine Möglichkeit bestand, die für die Festigkeitssteigerung verantwortlichen  $\text{Al}_2\text{Cu}$ -Ausscheidungen mittels Mikroskopie darzustellen, werden darin bereits die wichtigsten Randbedingungen zur Ausscheidungshärtung genannt [9]: Während bei höherer Temperatur alle Legierungselemente im Festkörper in Lösung sind, also eine Festkörperlösung vorliegt, reduziert sich bei einigen der Legierungselemente mit sinkender Temperatur die Löslichkeit. Durch den Abschreckvorgang entsteht zunächst eine übersättigte Festkörperlösung, aus der sich im Anschluss während der Lagerzeit die härtenden Komponenten bilden. [8]

Mittels dieser Erkenntnisse wurde durch die Analyse der entsprechenden Pha-

sendiagramme die Entwicklung verschiedener Leichtmetallwerkstoffe möglich.

Für eine Zugabe von Lithium in Aluminiumlegierungen sprachen neben der Gewichtsreduktion eine gesteigerte Verschleißfestigkeit, gute Beständigkeit gegen Korrosion sowie die gute Verarbeitbarkeit. Die Produktion der ersten kommerziellen Aluminium-Kupfer-Lithium-Legierung „Scleron“ wurde jedoch aufgrund von unzureichenden mechanischen Eigenschaften bald wieder eingestellt. [10, 11]

Erst Anfang der 1940er Jahre begann Alcoa mit der Entwicklung von Aluminiumlegierungen, in denen Lithium einen erheblichen Beitrag zur Ausscheidungshärtung lieferte [12, 11]. Teil dieser ersten Generation von Aluminium-Lithium-Legierungen ist die in den 1950er Jahren entwickelte Legierung AA2020 mit der Zusammensetzung Al-4,5 Cu-1,1 Li-0,5 Mn-0,2 Cd (Gew.%), welche in den Aufklärungsflugzeugen „RA 5C Vigilante“ der U. S. Navy zur Anwendung kam. Obwohl sich durch die Verwendung einer lithiumhaltigen Legierung die Möglichkeit der Gewichtsreduzierung bot, wurde die Produktion zugunsten von Aluminiumlegierungen ohne Lithium umgestellt. Grund dafür war die unzureichende Bruchzähigkeit der AA2020 Legierung. Die Ursache lag dabei allerdings vielmehr in Eisen- und Silizium-Verunreinigungen sowie einer falschen Temperaturbehandlung während der Produktion als in der Legierungszusammensetzung. [13, 11]

In den späten 1970er Jahren wurden schließlich wieder verstärkt Forschungsprojekte zur Weiterentwicklung von Al-Cu-Li-Legierungen durchgeführt. Durch gestiegene Treibstoffpreise und Landegewichtsgebühren in der Luftfahrt bestand ein starkes Interesse an einer Gewichtsreduktion beim Bau von Flugzeugen [11]. Aufgrund der geringen Dichte von Lithium ( $0,54 \text{ g/cm}^3$ ) und dessen guter Löslichkeit in Aluminium wurden dabei große Chancen zur Gewichtsreduzierung in einer Verwendung von Al-Li-Legierungen gesehen. Bedeutende Aluminiumproduzenten wie Alcoa wollten durch die Entwicklung gewichtsreduzierter Legierungen auch die Konkurrenz durch nichtmetallische Kompositmaterialien ausschalten [14]. Bald zeigte sich, dass durch eine Zugabe von Lithium keine schlechteren mechanischen Eigenschaften in Kauf genommen werden mussten: Als „Faustregel“ gilt für Al-Li-Legierungen, dass sich bis zu einem Lithiumgehalt von 4 Gew.% mit jedem Gewichtsprozent Lithium, und damit einer Reduzierung der Dichte um 3%, eine Erhöhung des Elastizitätsmoduls um 6% erzielen lässt. [15]

## 1 Aluminium-Kupfer-Lithium-Legierungen: Entstehung und Bedeutung

Ab den späten 1980er Jahren ergaben sich durch ein neues Anwendungsfeld noch andere Anforderungen an Al-Li-Legierungen: Für die Verwendung in Trägerraketen des U.S.-Raumfahrtprogramms gewannen die mechanischen Eigenschaften bei tiefkalten Temperaturen und die Schweißbarkeit an Bedeutung; eine dritte Generation an Al-Li-x-Legierungen mit einem Lithiumgehalt unter 2% entstand. [11]

Aus diesen Bemühungen resultierte auch die Entwicklung moderner Al-Cu-Li-Legierungen wie AA2199, AA2198 oder AA2195. Eine besondere Bedeutung kommt seit den späten 1990er Jahren der Legierung AA2195 im Rahmen der Space Shuttle Missionen zu: Durch den Austausch der Al-Cu-Legierung AA2219 durch die Legierung AA2195 konnte eine erhebliche Gewichtsreduktion erzielt werden. Der Transport schwerer Bauteile, wie sie beispielsweise beim Bau der internationalen Raumstation *ISS* benötigt werden, ist so machbar. [16]

Durch Alfred Wilms' Entdeckung der Ausscheidungshärtung wurde so der Einsatz von Aluminium in Luft- und Raumfahrt ermöglicht. Die Erforschung und Entwicklung metallischer Strukturmaterialien ist seitdem ein weites Feld, dessen Grenzen noch nicht abzusehen sind.

# 2 Metallphysikalische Grundlagen

Die folgenden Ausführungen zu den metallphysikalischen Grundlagen dieser Arbeit sind im Wesentlichen und falls nicht anders angegeben den Lehrbüchern [17] und [18] entnommen.

## 2.1 Grundlagen der Entmischung

Unter Entmischung einer Legierung versteht man die Bildung einer oder mehrerer Phasen innerhalb einer Legierungsmatrix. Für die Legierungshärtung spielt die Entmischung einer Kristallphase eine bedeutende Rolle; dabei liegen alle Komponenten zunächst als homogener Feststoff, einem sogenannten Mischkristall, vor. Hiervon zu unterscheiden sind die Entmischung einer flüssigen Phase (Schmelze), wie z.B. bei einem eutektischen Übergang, oder Erstarrungsvorgänge bei vollständiger Unlöslichkeit der Komponenten ineinander.

Die Ausführungen in diesem Abschnitt beschreiben Entmischungsvorgänge in der Kristallphase, also die Bildung einer oder mehrerer fester Phasen innerhalb einer Festkörpermatrix. Diese Phasen unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung und gegebenenfalls Kristallstruktur von der Matrix und werden als Ausscheidungen (engl. *precipitates*) bezeichnet. Damit es innerhalb eines Festkörpers zur Ausscheidungsbildung kommt, muss das Phasendiagramm verschiedene Merkmale aufweisen:

- Das Phasendiagramm einer Legierung zeigt bei erhöhter Temperatur die Phase eines Mischkristalls, d.h. die Legierungskomponenten lösen sich ineinander und bilden eine gemeinsame Kristallstruktur aus.

## 2 Metallphysikalische Grundlagen

- Bei Temperaturabsenkung weist das Phasendiagramm eine Mischungslücke auf, d.h. es liegen Bereiche eines Mehrphasengebietes vor.

Liegt eine solche Legierung vor, kann sie durch Abkühlung eine Phasenumwandlung und damit Entmischung erfahren. Als „Triebkraft“ dieses Prozesses wird die Minimierung der freien Energie gesehen. Eine kontinuierliche Entmischung kann über zwei unterschiedliche Mechanismen stattfinden: Im klassischen Keimbildungsprozess führen statistische Fluktuationen innerhalb der Matrix zur Keimbildung; es kommt zu einem Konzentrationsgradienten aufgrund einer Verarmung um den Keim. Ein weiterer möglicher Mechanismus ist die spinodale Entmischung, die aufgrund von Konzentrationsunterschieden über Bergaufdiffusion stattfindet.

Bei der Frage, ob es zu einer stabilen Keimbildung kommt, ist der Gesamtenergiebetrag aus aufzubringender Grenzflächenenergie und freiwerdender freien Energie ausschlaggebend. Für eine stabile Keimbildung eines kugelförmigen Keimes mit Radius  $r$  muss für den Gesamtenergiebetrag  $\Delta F_{\text{Ges}}(r)$  gelten:

$$\frac{d\Delta F_{\text{Ges}}(r)}{dr} < 0 \quad (2.1)$$

Analog zur Keimbildung aus einer Kristallschmelze muss ein Energiebetrag  $E_{\alpha\beta}$  aufgebracht werden, damit eine Phasengrenze zwischen der Matrix (Phase  $\alpha$ ) und dem Keim (Phase  $\beta$ ) entstehen kann. Andererseits ist der Beitrag zur freien Energie (pro Volumeneinheit) des Keimes  $\Delta f_{\beta}$  im übersättigten Mischkristall kleiner als der Beitrag der Matrix  $\Delta f_{\alpha}$ . Bei der Keimbildung im festen Zustand ergibt sich ein weiterer Energiebetrag: Aufgrund der Abweichung der Kristallstruktur des Keimes vom Matrixgitter muss die Verzerrungsenergie (pro Volumeneinheit)  $\Delta f_{\delta}$  in die Energiebilanz aufgenommen werden. Unter Berücksichtigung aller genannten Energiebeiträge ergibt sich die Energiebilanz zu:

$$\Delta F_{\text{Ges}}(r) = (-\Delta f_{\text{Vol}} + \Delta f_{\delta}) \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 + E_{\alpha\beta} \cdot 4\pi r^2 \quad (2.2)$$

Welcher der Energiebeiträge aus Gleichung 2.2 dominierend ist, hängt auch von der Gitterstruktur der Ausscheidungen ab: Im Fall einer inkohärenten Ausscheidungsbildung bestimmt die Phasengrenzflächenenergie  $E_{\alpha\beta}$  die Morphologie der Teilchen. Sind die Ausscheidungen kohärent, hat die elastische

## 2.1 Grundlagen der Entmischung

Verzerrungsenergie  $\Delta f_\delta$  des Gitters den größeren Einfluss. Die Verzerrungsenergie  $\Delta f_\delta$  ist dabei abhängig von der Gitterfehlpassung  $\delta$  und wächst quadratisch mit dieser an. Im einfachsten Fall gilt für die Verzerrungsenergie  $\Delta f_\delta$ :

$$\Delta f_\delta = \frac{\hat{E}_\alpha \cdot \delta^2}{(1 - \nu_\beta)} \varphi\left(\frac{c}{b}\right) \quad (2.3)$$

Für die Gitterfehlpassung ergibt sich aus den Gitterkonstanten der Matrix  $a_\alpha$  und der ausgeschiedenen Phase  $a_\beta$ :

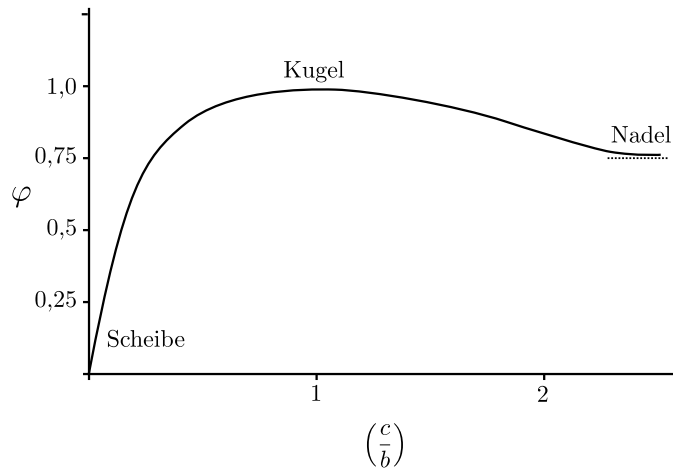
$$\delta = \frac{a_\beta - a_\alpha}{a_\alpha} \quad (2.4)$$

Bei der Funktion  $\varphi\left(\frac{c}{b}\right)$  handelt es sich um einen Formfaktor, der durch die geometrischen Ausmaße der Ausscheidung und die elastischen Konstanten in Matrix und Ausscheidung bestimmt wird. Die Ausscheidungen werden dabei als Rotationsellipsoide mit den Achsenlängen  $c$  und  $b$  behandelt, wobei  $c$  der Radius in Richtung der Drehachse ist,  $b$  liegt senkrecht dazu in der Äquatorialebene. Abbildung 2.1 zeigt die Funktion  $\varphi\left(\frac{c}{b}\right)$  unter Angabe der Morphologie der Ausscheidung bei sich änderndem Achsenverhältnis [19].

Geht man in Gleichung 2.3 von einem elastisch isotropen Elastizitätsmodul  $\hat{E}_\alpha$  aus, führt eine starke Gitterfehlpassung zur Bildung plattenförmiger Ausscheidungen und damit zu einer Minimierung der Verzerrungsenergie. Das Achsenverhältnis  $\frac{c}{b}$  ist dabei kleiner als bei einer kugelförmigen Ausscheidung; die Phasengrenzflächenenergie ist insgesamt höher als im Fall von kugelförmigen Ausscheidungen. Ein Beispiel hierfür sind GP-Zonen im Aluminium-Kupfer-System. Besteht hingegen nur eine geringe Gitterfehlpassung, bilden sich meist kugelförmige Ausscheidungen. Die Verzerrungsenergie ist dabei zwar höher, der Beitrag der Grenzflächen in der Energiebilanz wird bei gleichem Volumen jedoch kleiner als durch Bildung plattenförmiger Ausscheidungen.

Für ein Achsenverhältnis  $\frac{c}{b} > 1$ , d.h. für nadelförmige Ausscheidungen, sinkt die Verzerrungsenergie wieder unter den Wert für kugelförmige Ausscheidungen. [19]

Die Morphologie der Ausscheidungen ist allerdings auch abhängig von ihrem Volumen: Die oben genannte Regel lässt sich meist nur für kleine kohärente Ausscheidungen und unter der Annahme anwenden, dass der Elastizitätsmo-



**Abbildung 2.1:** Die Funktion  $\varphi\left(\frac{c}{b}\right)$  unter Angabe der Ausscheidungsmorphologie. Nach Nabarro [19]

dul in Matrix und Ausscheidungen ungefähr gleich ist. Wachsen plattenförmige Ausscheidungen weiter an, erzeugt dies bei Kohärenz mit dem umliegenden Metallgitter ein zunehmendes Spannungsfeld. Diese Eigenspannungen in den Ausscheidungen lassen sich durch den Einbau von Versetzungen, den sogenannten *misfit*-Versetzungen, abbauen. [20]

Die Gesamtenergie einer solch semikohärenten Grenzfläche ist abhängig vom Abstand der Versetzungen, d.h. der Versetzungsdichte an der Grenzfläche, und der durch die Teilkohärenz verbleibenden Verzerrungsenergie.

Liegt elastische Anisotropie vor, d.h. ist der Elastizitätsmodul in Gleichung 2.3 richtungsabhängig, hat auch dies Auswirkungen auf die Morphologie von Ausscheidungen: Die Bildung plattenförmiger Ausscheidungen würde auf Ebenen niedriger Dichte, wie den (100)-Ebenen in fcc-Metallen, bevorzugt stattfinden.

Bei elastischer Isotropie, wie in Aluminium, spielen hingegen unterschiedliche Grenzflächenenergien zwischen Matrix und Ausscheidung die entscheidende Rolle. Neben der Verzerrungsenergie kann so auch eine Anisotropie der Grenzflächenenergie zum plattenförmigen Wachstum führen. Dies ist bei den  $T_1$ -Ausscheidungen ( $Al_2CuLi$ ) in Aluminium der Fall. Des Weiteren nimmt der Wachstumsmechanismus Einfluss auf die Morphologie und lässt bei schnellerem lateralem Wachstum eher Platten entstehen.

## 2.2 Wechselwirkung zwischen Versetzungen und Ausscheidungen

Die Einbringung von Versetzungen in die Matrix, z.B. mittels Kaltverformung vor der künstlichen Alterung, wird genutzt, um gezielt Einfluss auf die Ausscheidungsbildung zu nehmen. Andererseits lässt sich durch die Bildung von Ausscheidungen die Versetzungsbewegung behindern und so eine Festigkeitssteigerung erreichen. Die Mechanismen, durch welche Versetzungen die Eigenschaften eines Materials beeinflussen, sind Thema dieses Abschnitts.

### 2.2.1 Ausscheidungshärtung

Unter Ausscheidungshärtung versteht man die Festigkeitssteigerung eines Materials durch die gezielte Bildung härtender Phasen innerhalb der Matrix. Entscheidende Parameter, die die mechanischen Eigenschaften eines Werkstoffes beeinflussen, sind der Volumenanteil der Ausscheidungsphase, Morphologie und Verteilung der Partikel sowie deren Festigkeit im Vergleich zur Matrix. Die festigkeitssteigernde Wirkung, d.h. die Erhöhung der Streckgrenze und des Verfestigungskoeffizienten (siehe auch [21]), kann dabei auf unterschiedlichen Prinzipien beruhen: Ausscheidungen können die Bewegung von Versetzungen einerseits parestisch, d.h. durch eine in der Matrix erzeugte Verzerrung, behindern; andererseits dielastisch aufgrund unterschiedlicher Schubmodule von Ausscheidung und Matrix.

Außerdem können kohärente Ausscheidungen von Versetzungen geschnitten werden. Hierdurch vergrößert sich die Grenzfläche zwischen Ausscheidung und Matrix; die dafür aufzubringende Energie  $\Delta E$  ergibt sich aus der spezifischen Phasengrenzflächenenergie  $E_{\alpha\beta}$  und der Vergrößerung der Grenzfläche  $\Delta A$  durch den Schneidprozess:

$$\Delta E = E_{\alpha\beta} \cdot \Delta A \approx E_{\alpha\beta} \cdot b \sqrt{2br} \quad (2.5)$$

Dabei ist  $b$  der Burgersvektor der Versetzung und  $r$  der Radius einer kugelförmigen Ausscheidung.

## 2.2.2 Einfluss von Versetzungen auf die Ausscheidungsbildung

Hohe Verzerrungsenergien, verursacht durch eine große Gitterfehlpassung, können durch den Einbau von Versetzungen erniedrigt werden. Die durch aufgestaute Versetzungen eingebrachte Energie ist proportional zur Gitterfehlpassung  $\delta$ , wohingegen in Gleichung 2.3  $\Delta f_\delta$  quadratisch mit  $\delta$  ansteigt. Dadurch kann, abhängig von der Ausscheidungsgröße, ein semikohärentes Wachstum energetisch günstiger sein.

Der Einfluss von Versetzungen auf die Energiebilanz macht sich außerdem bei der heterogenen Ausscheidungsbildung bemerkbar: Hierbei kommt es innerhalb der Matrix zu einer bevorzugten Keimbildung an Versetzungen. Neben der Verzerrungsenergie haben in diesem Fall auch angereicherte Fremdatome Auswirkungen auf die Entmischung. Das durch eine Versetzung erzeugte Verzerrungsfeld begünstigt dabei die Anreicherung verschiedener Fremdatome: Im Kompressionsbereich einer Stufenversetzung werden sich bevorzugt kleinere Substitutionsatome anreichern, während in den Dilatationsbereich bevorzugt größere Fremdatome diffundieren. Insgesamt folgt die Verteilung der Fremdatome um den Versetzungskern einer Boltzmannverteilung. Durch diese Segregation von Fremdatomen an Versetzungen, der sogenannten Cottrell-Wolke [22], ist die Phasengrenzflächenenergie in diesen Bereichen kleiner als im Rest der Matrix und die Ausscheidungsbildung findet in Folge dort bevorzugt statt. In fcc-Materialien ist der Suzuki-Effekt von besonderer Bedeutung für die Ausscheidungsbildung. Diese chemische Wechselwirkung zwischen Versetzungen und Fremdatomen [23] beschreibt die Segregation von Atomen an einem Stapelfehler. [24]

Dissoziiert eine Versetzung auf einer (111)-Gleitebene im fcc-Gitter in ihre Shockley-Partialversetzungen, bilden diese einen Stapelfehler mit hcp-Schichtabfolge. Durch die Segregation gelöster Atome am Stapelfehler reduziert sich die Stapelfehlerenergie. Dies führt zu einer größeren Aufspaltungsweite und damit stärkeren Ausdehnung des hcp-Bereiches in der Matrix. [24, 25, 26]

Die Bildung von Ausscheidungen mit hcp-Struktur wird dadurch besonders begünstigt.

Der Einfluss von Versetzungen auf die Bildung der härtenden  $T_1$ -Phase wird in Kapitel 4.3 näher erläutert.

## 3 Die Legierung AA2195

Ende der 1980er Jahre begann die Entwicklung von Al-Cu-Li-Legierungen der sogenannten dritten Generation. In ihrer Zusammensetzung unterscheiden sich die Legierungen dieser Generation von der vorherigen durch einen reduzierten Lithiumgehalt von unter 2 Gew.%. Wichtige Vertreter dieser Gruppe entwickelte der Marietta Konzern, später Lockheed Martin, unter dem Markennamen Weldalite<sup>®</sup>. Als eine Weiterentwicklung der Legierung Weldalite<sup>®</sup> 049 gilt die Legierung AA2195. [14, 27, 13]

Eine Weiterentwicklung der Al-Cu-Li-Legierungen der zweiten Generation war notwendig geworden, da sich durch die Gewichtsreduktion und dem damit verbundenen hohen Lithiumgehalt unerwünschte mechanische Eigenschaften eingestellt hatten: Ein Problem bildete beispielsweise die zu geringe Ermüdungsfestigkeit, unter anderem verursacht durch eine inhomogene Mikrostruktur und der metastabilen, scherbaren  $\delta'$ -Phase [28, 29].

Der folgende Abschnitt zeigt am Beispiel der Legierung AA8090 die Probleme der zweiten Generation auf. Die Eigenschaften der Legierung AA2195 als Vertreter der dritten Generation werden in den darauffolgenden Abschnitten besprochen.

### 3.1 Probleme der zweiten Generation

Neben dem Vorteil der geringen Dichte, die eine Verwendung von Aluminium-Lithium-Legierungen der zweiten Generation mit sich bringt, zeigten sich in ihrer Anwendung immer wieder deutliche Mängel: Die starke Anisotropie der mechanischen Eigenschaften stellte sich als eine der größten Schwierigkeiten heraus. Die Legierung AA8090 der zweiten Generation zeigt ein unerwartetes Verhalten in der Rissausbreitung. In Versuchen zur Bruchzähigkeit wurde

### 3 Die Legierung AA2195

diese in der (112)-Ebene (mit [111]-Ausbreitungsrichtung) sowie (111)-Ebene mit ([112]-Ausbreitungsrichtung) untersucht [30]: Bei Unteralterung (siehe Abschnitt 3.3.1) besitzt das Material eine hohe Bruchzähigkeit unter Zugspannung senkrecht zur (112)- bzw. (111)-Rissebene (d.h. Rissöffnungsmodus I). Die Werte für die Bruchzähigkeit bei Anliegen einer Scherspannung an die jeweilige Rissebene sind dagegen mittelmäßig (bei antiplanarer Scherspannung, d.h. Rissöffnungsmodus III) bis niedrig (bei planarer Scherspannung, d.h. Rissöffnungsmodus II). Dieses Verhältnis lässt sich bei längerer Auslagerungsdauer jedoch umkehren: Im peak-gehärteten Zustand (siehe Abschnitt 3.3.1) ergibt eine Scherspannung nach Modus III die höchste Bruchzähigkeit, die Rissöffnung unter Zugspannung (Modus I) liefert bei beiden Rissebenen hingegen den schlechtesten Wert. [30, 31]

In Bezug auf Bauteilversagen in der Luftfahrt stellten auch Abweichungen vom erwarteten Pfad der Rissausbreitung die Hersteller vor einige Herausforderungen [32, 33]. In Untersuchungen wurde als Hauptursache für das unerwünschte Verhalten die Mikrostruktur der Legierung ausgemacht: Während Größe und Form der vorhandenen Körner nur einen geringen Einfluss auf das Problem hatten und auch eine Abschwächung der Textur die Rissausbreitung nicht ausreichend beeinflussen konnte, war eine Reduzierung der  $\delta'$ -Phase ( $\text{Al}_3\text{Li}$ ) ausschlaggebend für ein verbessertes Verhalten. Die  $\delta'$ -Phase trägt zwar bei Al-Li-Legierungen der zweiten Generation wie AA8090 maßgeblich zur Festigkeit bei [34, 35], durch eine Abscherung der kohärenten Teilchen und der damit einhergehenden Bildung planarer Gleitbänder kommt es wiederum zu einer reduzierten Festigkeit [36, 37, 32]. In dem diesem Phänomen zugrunde liegenden Prozess wird die kritische Scherspannung, die von den Versetzungen aufgebracht werden muss, um ein Teilchen abzuscheren, durch vorhergehende Scherprozesse reduziert: Ein bereits geschertes Teilchen weist aufgrund des geringeren Querschnitts eine kleinere Antiphasengrenze und damit eine geringere Grenzflächenenergie auf [38].

Durch eine Beschränkung der Lithiumkonzentration auf maximal 1,8 Gew.% konnte der Volumenanteil an  $\text{Al}_3\text{Li}$ -Ausscheidungen ausreichend klein gehalten werden. [32]

Die Entwicklung der dritten Generation an Al-Li-Legierungen hat mit dieser Optimierung ihren Anfang genommen.

## 3.2 Eigenschaften von AA2195

	Li	Cu	Mg	Ag	Zr	Si	Fe	Mn	Cr	V
<b>AA2219</b>		6,3				0,2 <sup>a</sup>	0,3 <sup>a</sup>	0,3	0,18	0,1
<b>Weldalite® 049</b>	1,3	5,4	0,4	0,4	0,14					
<b>AA2195</b>	1,0	4,0	0,4	0,4	0,11	0,12 <sup>a</sup>	0,15 <sup>a</sup>			

<sup>a</sup>Maximalwert

**Tabelle 3.1:** chemische Zusammensetzung der Legierung AA2219 und der Legierungen Weldalite® 049 und AA2195 der dritten Generation in Gew.% [39, 27]

In der Gruppe der Al-Cu-Li-Legierungen zeichnet sich die Legierung AA2195 durch hohe Festigkeitswerte im Tieftemperaturbereich aus. Diese Eigenschaft führte zur Anwendung der Legierung beim Bau des Space Shuttles *Discovery*. Seit der Mission STS-91, dem 24. Flug der *Discovery* im Jahr 1998, wurde eine neue Generation des externen Treibstofftanks eingesetzt: Durch den sogenannten *Super Lightweight External Tank* (abgek. SLWT) konnte eine Gewichtsreduktion von über 3,4 Tonnen [16] erreicht werden. [40, 41, 42]

Diese Einsparung wurde durch Konstruktionsänderungen und durch den Austausch der Legierung AA2219 durch die leichtere Legierung AA2195 möglich. Die Dichte verringerte sich dabei von  $\rho_{2219} = 2,84 \text{ g/cm}^3$  auf  $\rho_{2195} = 2,71 \text{ g/cm}^3$ . Die chemische Zusammensetzung der Legierung AA2219 sowie der Legierungen Weldalite® 049 und AA2195 sind in Tabelle 3.1 dargestellt. [39, 27]

Eine geringe Dichte ist dabei nicht die einzige Anforderung, die an ein Material zu diesem Einsatzzweck gestellt wird: Das SLWT-Material muss nach entsprechender thermomechanischer Vorbehandlung Materialeigenschaften aufweisen, die sowohl den kryogenen Temperaturen des Treibstoffs (LH<sub>2</sub> und LOx) als auch dem großen Gewicht des Shuttles beim Start von über 3 Millionen Kilogramm standhalten. Der externe Tank, das größte Bauteil des Space Shuttles, dient so auch der Stabilisierung der Raumfähre während des Starts. [32, 16]

In Abbildung 3.1 ist der Start des Space Shuttles *Atlantis* auf dem Weg zur ISS zu sehen. Für die Verwendung eines Materials zu diesem Einsatzzweck gibt die NASA als einen Richtwert das Verhältnis aus Bruchzähigkeit bei Tieftemperatur ( $K_{IC}^{TT}$ ) und bei Raumtemperatur ( $K_{IC}^{RT}$ ) an.



**Abbildung 3.1:** Mission STS-115: Start des Space Shuttles *Atlantis* zur ISS im September 2006. Der Treibstofftank, aufgrund einer Isolierungsschicht rostfarben, ist aus der Legierung AA2195 gefertigt. (Quelle: NASA)

Für den sogenannten *Fracture Toughness Ratio*, kurz *FTR*, gilt:

$$FTR = \frac{K_{IC}^{TT}}{K_{IC}^{RT}} > 1 \quad (3.1)$$

Es konnte gezeigt werden, dass die Festigkeitswerte der Legierung AA2195 bei allen Temperaturen über den Werten der Legierung AA2219 liegen. [43]

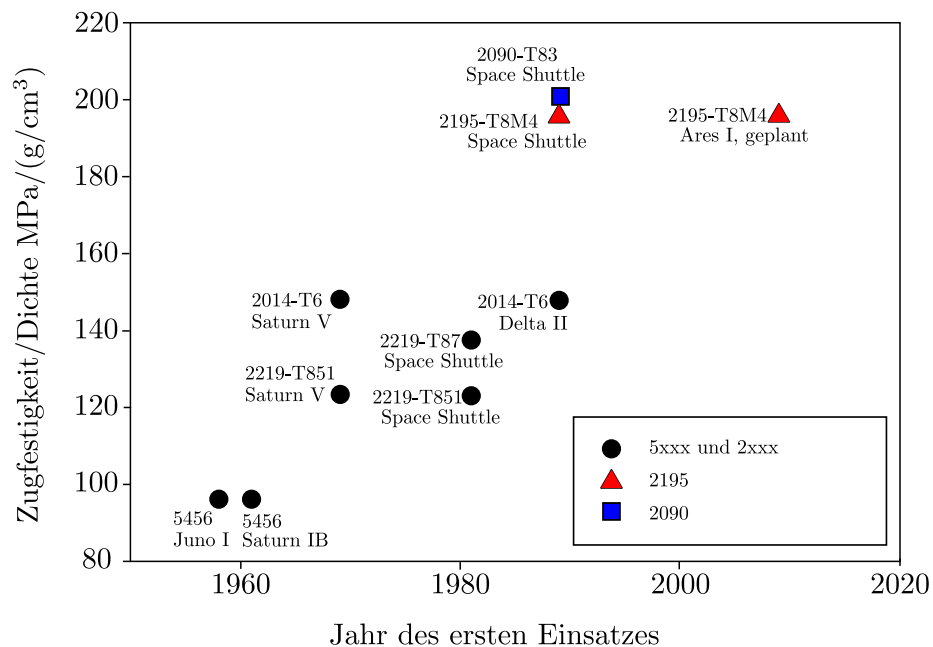
Tabelle 3.2 zeigt eine Übersicht der mechanischen Eigenschaften der Legierung AA2195 in verschiedenen Werkstoffzuständen. Die maximal zu erreichende Zugfestigkeit liegt bei 574 MPa; die maximale Streckgrenze liegt im selben thermischen Zustand bei 540 MPa. Frühere Untersuchungen zu den mechanischen Eigenschaften der Legierung kommen auf ähnliche Ergebnisse [44, 42, 45].

Abbildung 3.2 gibt einen Überblick über die Festigkeit der verschiedenen Legierungen, die bei Raumfahrtmissionen zum Einsatz kamen. Deutlich zu erkennen ist dabei ein starker Anstieg in der spezifischen Zugfestigkeit durch Verwendung von Legierungen der dritten Generation wie AA2195.

	$R_{p0,2}$	$R_m$	$E$	$A$
	MPa	MPa	GPa	%
<b>Aluminium</b>	11,7	47	68,0	60,0
<b>2195-T0</b>	166±1,41	244±2,83	78,5±0,5	20,19±7,03
<b>2195-T3</b>	315±2,12	500±2,23	76,3±2,9	19,79±0,01
<b>2195-T6</b>	394±5,66	521±4,37	79,9±0,5	16,34±6,75
<b>2195-T8</b>	540±29,7	574±29,6	74,9±2,1	16±3,51

$R_{p0,2}$  =Streckgrenze bei 0,2 % Offset,  $R_m$  =Zugfestigkeit,  $E$  =Elastizitätsmodul,  $A$  =Bruchdehnung

**Tabelle 3.2:** Mechanische Eigenschaften von reinem Aluminium (weichgeglüht) [15] und der Legierung AA2195 (ermittelt im Zugversuch an verschiedenen Werkstoffzuständen) [46].

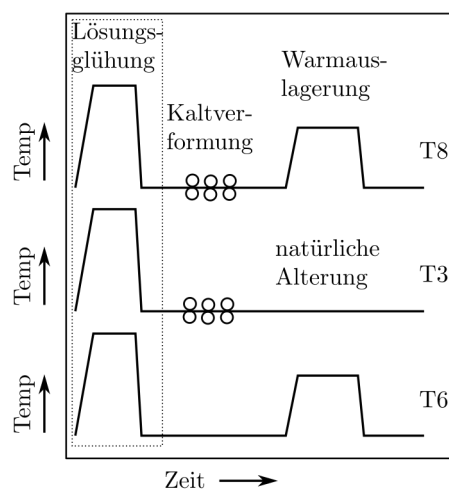


**Abbildung 3.2:** Spezifische Festigkeit in Zugfestigkeit/Dichte diverser Bauteile bei verschiedenen Raumfahrtmissionen. Nach Rioja et al. [32]

### 3.3 Entmischung in AA2195

Die folgenden Abschnitte geben eine Übersicht über die in Al-Cu-Li-Legierungen auftretenden Phasen und beschreiben Verfahren, durch welche sich die Ausscheidungsbildung und damit die Werkstoffeigenschaften steuern lassen.

#### 3.3.1 Thermomechanisches Verfahren und Ausscheidungsbildung



**Abbildung 3.3:** Thermomechanische Verfahren T8, T3 und T6 [47].

Entmischungsvorgänge laufen diffusionsgesteuert und damit abhängig von Temperatur und Zeit ab. Außerdem nehmen Defekte Einfluss auf die Ausscheidungsbildung. Die Werkstoffeigenschaften einer Legierung werden somit durch die Kombination aus Umformung und Temperaturbehandlung bestimmt, dem sogenannten thermomechanischen Verfahren (engl.: *Thermomechanical Processing*, TMP).

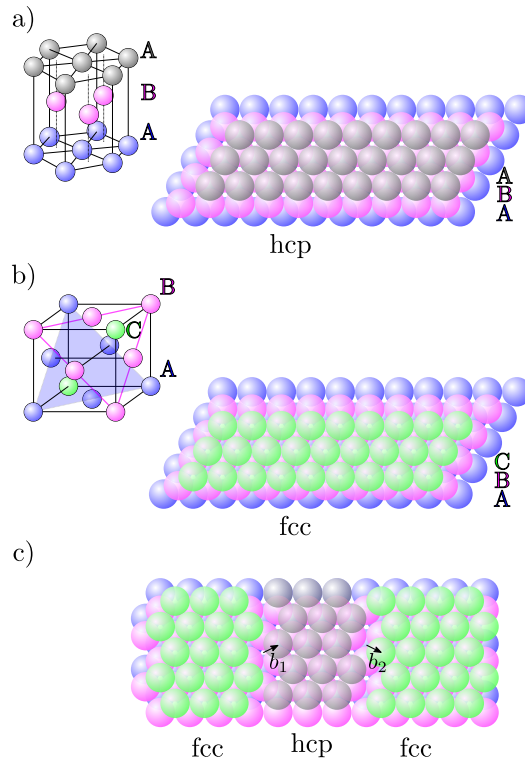
Abbildung 3.3 zeigt exemplarisch den Zeit-Temperatur-Verlauf der wichtigsten Werkstoffzustandsbezeichnungen. Die günstigsten mechanischen Eigenschaften der Legierung AA2195 werden durch eine Wärmebehandlung des lösungsgelöhten Materials mit vorhergehender Kaltverformung erreicht. Die durch die Kaltverformung in das Material eingebrachten Versetzungen beeinflussen dabei die während der Temperaturbehandlung ablaufende Ausscheidungsbildung.

Die thermomechanische Behandlung aus Lösungsglügen, Kaltumformung und Warmauslagerung entspricht nach DIN EN 515 der Werkstoffzustandsbezeichnung T8. Häufig befindet sich hinter der Werkstoffzustandsbezeichnung noch eine weitere Ziffer, die das Maß an Verformung angibt: So ist mit T83 ein T8-Material mit 3 % Kaltumformung gemeint.

Der Zustand der maximal zu erreichenden Festigkeit wird als Peak-gehärtet (engl.: *peak hardening*) bezeichnet. Falls eine Wärmebehandlung über diesen Zustand hinaus durchgeführt wird, wird von Überalterung (engl.: *overaged*) gesprochen; bei kürzeren Zeiten wird das Material als untergealtert (engl.: *underaged*) bezeichnet.

Nicht in jedem Fall stellt sich der Werkstoffzustand mit der größten Festigkeit als der optimale Zustand heraus: In Untersuchungen an der Legierung AA2198 konnte gezeigt werden, dass sich die Anisotropie der mechanischen Eigenschaften durch eine Peak-Härtung des Materials reduziert [48], wohingegen in einer weiteren Al-Li-Cu-Mg-Legierung eine Überalterung des Materials zu einer verbesserten Duktilität und Isotropie der Zugfestigkeit führt [36]. Die Optimierung der mechanischen Eigenschaften von AA2195 durch Anpassung des thermomechanischen Verfahrens war bereits Gegenstand früherer Veröffentlichungen. [49]

Neben den Prozessen während dieser künstlichen Alterung bei erhöhter Temperatur zeigt sich außerdem eine Alterung bei Raumtemperatur nach dem Lösungsglühen (engl.: *Solution Heat Treatment*, SHT). Die Prozesse während der natürlichen Alterung in Al-Cu-Li-Zr-Legierungen umfassen die Bildung einatomarer Kupferebenen, so genannter Gunier-Preston-Zonen (GP) sowie, abhängig vom Lithiumgehalt, eine Nahordnungsbildung von Lithium aufgrund von Diffusions- und Entmischungsprozessen [50, 51, 52]. Durch die Frühstadien der Ausscheidungsbildung bei Raumtemperatur ergeben sich für die spätere Bildung der härtenden Phasen  $\text{Al}_2\text{CuLi}$  und  $\text{Al}_2\text{Cu}$  veränderte Voraussetzungen im Vergleich zur homogenen Festkörperlösung. Besonderen Einfluss haben Diffusions- und Entmischungsprozesse unter Beteiligung von Lithium oder Kupfer, da diese Legierungselemente Voraussetzung für die Ausscheidungshärtung durch die Bildung der  $\text{T}_1$ -Phase ( $\text{Al}_2\text{CuLi}$ ) sind. Bisherige Untersuchungen der Mikrostruktur zeigen, dass die Bildung der  $\text{T}_1$ -Phase besonders durch eine vorhergehende Kaltverformung beeinflussbar ist [49, 53]. Die durch die



**Abbildung 3.4:** Beziehung zwischen fcc- und hcp-Stapelabfolge. Abb. a): hcp-Einheitszelle und Stapelabfolge in  $[0001]_{\text{hcp}}$ -Richtung. Abb. b): fcc-Einheitszelle und Stapelabfolge in  $[111]_{\text{fcc}}$ -Richtung. Die Position der Ebenen A und B stimmt in fcc- und hcp-Stapelabfolge überein. Abb. c): Transformation der fcc- zur hcp-Struktur. Durch den Vektor  $\vec{b}_1$  lässt sich die C-Ebene (grün) in eine A-Ebene (grau) überführen. Der Vektor  $\vec{b}_2$  bewirkt eine Rücktransformation.

Verformung eingebrachten Versetzungen dienen als Nukleationskeime für diese Phase und erhöhen so den Volumenanteil der härtenden  $T_1$ -Phase. Der genaue Mechanismus der Keimbildung der  $T_1$ -Phase an Versetzungen konnte bisher jedoch noch nicht geklärt werden.

### 3.3.2 Übersicht der Phasen

Die hohe Festigkeit der Legierung AA2195 liegt in der Bildung verschiedener härtender Phasen begründet. Hierbei liefert den größten Beitrag die teilkohärente Phase  $\text{Al}_2\text{CuLi}$  ( $T_1$ ). Für die Festigkeit des Materials spielen Volumenanteil und Größe dieser Ausscheidung eine maßgebliche Rolle [54].

Die  $T_1$ -Phase bildet sich als plattenförmige Ausscheidung mit hexagonaler oder trigonaler Kristallstruktur auf den verschiedenen  $\{111\}$ -Ebenen der Matrix. Da

die Aluminium-Matrix eine kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur (engl.: *face-centered cubic*, fcc) besitzt, muss es im Fall einer hexagonalen Ausscheidung zu einem Übergang der fcc- in eine hcp-Stapelabfolge (engl.: *hexagonal closed packed*, hcp) kommen. Abbildung 3.4 stellt die Beziehung zwischen dem fcc-Aluminium-Wirtsgitter und dem Gitter einer hcp-Phase grafisch dar:

In Abbildung 3.4 a) wird eine hcp-Einheitszelle und die hcp-Stapelabfolge in  $[0001]_{\text{hcp}}$ -Richtung gezeigt. Die beiden A-Ebenen in der Zeichnung (grau und lila) liegen übereinander, so dass sich die Stapelabfolge ABABAB ergibt. Abbildung 3.4 b) zeigt eine fcc-Einheitszelle und die Lage der  $\{111\}_{\text{fcc}}$ -Ebenen im fcc-Gitter, d.h. die Stapelabfolge in  $[111]_{\text{fcc}}$ -Richtung. Die Position der Ebenen A und B stimmt dabei mit der Lage in der hcp-Struktur überein. Die C-Ebene (grün) ist zur A-Ebene verschoben; es liegt die fcc-Stapelabfolge ABCABC vor.

Teilabbildung 3.4 c) stellt eine Transformation der fcc- zur hcp-Struktur dar: Durch eine Verschiebung um den Vektor  $\vec{b}_1$  lässt sich die C-Ebene (grün) in eine A-Ebene (grau) überführen; die Stapelabfolge ändert sich von einer hcp- zu einer fcc-Struktur. Der Vektor  $\vec{b}_2$  bewirkt eine Rücktransformation zur fcc-Stapelabfolge. Diese lokale Änderung der Stapelabfolge erzeugt einen zweidimensionalen Gitterdefekt und wird als Stapelfehler bezeichnet. Ein möglicher Mechanismus zur Nukleation der  $\text{Al}_2\text{CuLi}$ -Phase unter Beteiligung von Stapelfehlern wird detailliert in Kapitel 4 besprochen.

Zu welchem Anteil sich die verschiedenen Ausscheidungen bilden oder ob eine Phase vollständig unterdrückt wird, ist von der genauen Legierungszusammensetzung abhängig. Bei den ablaufenden Entmischungsvorgängen befinden sich häufig die in Frage kommenden Ausscheidungen in Konkurrenz zueinander. Aus diesem Grund beeinflussen Änderungen in der Legierungszusammensetzung die Mikrostruktur stark; Untersuchungen an Legierungen ähnlicher Zusammensetzung sind demnach zwar nicht übertragbar, liefern jedoch einen Anhaltspunkt auf die Vorgänge in der Legierung AA2195.

In dem folgenden Abschnitt wird aus Mangel an hinreichenden Studien zum Ausscheidungsverhalten der Legierung AA2195 auch Bezug auf Untersuchungen an Legierungen ähnlicher Zusammensetzung genommen. Tabelle 3.3 gibt hierzu eine Übersicht der wichtigsten Ausscheidungen in Al-Cu-Li-Mg-Legierungen.

Phase	Raumgruppe Gitterkonst.	Orientierung	Quelle
	[nm]		
<b>AlLi</b> ( $\delta$ )	$Fd\bar{3}m$ , NaTl a = 0,637	$(110)_{Al} // (100)_{\delta}$ $(\bar{1}\bar{1}1)_{Al} // (011)_{\delta}$ $(1\bar{1}2)_{Al} // (0\bar{1}1)_{\delta}$	[55][56]
<b>Al<sub>3</sub>Li</b> ( $\delta'$ )	$Pm\bar{3}m$ a = 0,404	$(100)_{Al} // (100)_{\delta'}$ $[001]_{Al} // [001]_{\delta'}$	[57]
<b>Al<sub>2</sub>Cu</b> ( $\theta$ )	$I4/mcm$ a = 0,607 c = 0,488	$(100)_{Al} // (100)_{\theta}$ $[001]_{Al} // [001]_{\theta}$	[58][59][60]
<b>Al<sub>2</sub>Cu</b> ( $\theta'$ )	$I\bar{4}m2$ a = 0,404 c = 0,58	$(100)_{Al} // (100)_{\theta'}$ $[001]_{Al} // [001]_{\theta'}$	[61][62][60]
<b>Al<sub>5</sub>Cu(Li, Mg)<sub>3</sub></b> ( <b>T<sub>2</sub></b> )	$m\bar{3}\bar{5}$ Ikosaeder		[60]
<b>Al<sub>6</sub>Cu(Li, Mg)<sub>3</sub></b> ( <b>Z</b> )	$P6_3/mmc$ a = 1,403 c = 2,806		[63]
<b>Al<sub>2</sub>CuMg</b> ( <b>S</b> )	$Cmcm$ a = 0,400 b = 0,923 c = 0,714	$[100]_{Al} // [100]_S$ $[02\bar{1}]_{Al} // [010]_S$ $[012]_{Al} // [001]_S$ (11 Varianten)	[64][65]

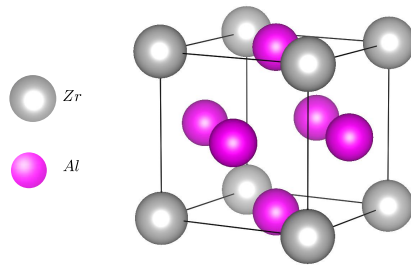
Tabelle 3.3: Ausscheidungsphasen in Al-Li-Cu-Mg-Legierungen (Auswahl)

<b>Al<sub>2</sub>CuMg (S')</b> (Abgrenzung zu S umstritten [60])	<i>Cmcm</i> a = 0,404 b = 0,925 c = 0,718	siehe oben	[66]
<b>Al<sub>3</sub>Zr (<math>\beta'</math>)</b>	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i> a = 0,401	(100) <sub>Al</sub> //(100) <sub><math>\beta'</math></sub> [001] <sub>Al</sub> //[001] <sub><math>\beta'</math></sub>	[56]
<b>GP</b>		Cu-Monolage auf {100} <sub>Al</sub>	[67][68][69]
<b>Al<sub>2</sub>CuLi (T<sub>1</sub>)</b>	<i>P6/mmm</i> a = 0,496 c = 0,935	(0001) <sub>T<sub>1</sub></sub> //(111) <sub>Al</sub> [1 $\bar{1}$ 00] <sub>T<sub>1</sub></sub> //[1 $\bar{1}$ 0] <sub>Al</sub>	[70]
	<i>P<math>\bar{6}m2</math></i> a = 0,248 c = 0,935	siehe oben	[71][72]
	<i>P<math>\bar{3}m1</math></i> a = 0,248 c = 0,935	siehe oben	[73]
	<i>P6/mmm</i> a = 0,495 c = 0,933	siehe oben	[74]

**Tabelle 3.3:** Ausscheidungsphasen in Al-Li-Cu-Mg-Legierungen (Auswahl)

Quaternäre Al-Cu-Li-Mg-Legierungen können demnach eine Vielzahl verschiedener Ausscheidungsphasen aufweisen. Die Mikrostruktur eines Fertigungsteils wird dabei stark durch die thermomechanische Behandlung bestimmt. Hierbei lässt sich die Ausscheidungsbildung während der natürlichen Alterung, d.h. bei Raumtemperatur, von der Ausscheidungsbildung durch künstliche Alterung (Warmauslagern bei erhöhter Temperatur) unterscheiden.

Der Prozess der natürlichen Alterung beginnt in der Regel, sobald das Mate-



**Abbildung 3.5:**  $L1_2$ -Struktur der  $\beta'$ -Phase ( $Al_3Zr$ ).

rial von der Lösungsglühtemperatur auf Raumtemperatur abgeschreckt wird. Eine natürliche Alterung lässt sich nur durch das direkte Abschrecken auf eine erhöhte Temperatur oder durch deutlich tiefere Auslagerungstemperaturen verhindern.

Während des Lösungsglühens findet das Homogenisieren der Legierung statt; hierbei heilen Defekte aus und es entsteht eine homogene Festkörperlösung. Unlösliche Bestandteile, wie z.B. das Dispersoid  $Al_3Zr$ , bleiben auch nach dem Lösungsglühn erhalten. Das Homogenisieren der Legierung findet bei einer Lösungsglühtemperatur  $T_{SHT}$  knapp oberhalb der Übergangstemperatur zu einem Mehrphasengebiet statt. Durch die so möglichst niedrig gewählte Temperatur wird eine Diffusion von Lithium an die Oberfläche und die damit verbundene Lithiumverarmung im Material gering gehalten.

Für die Legierung AA2195 wird eine Homogenisierungstemperatur von  $T_{SHT} = 510\text{ °C}$  gewählt [75]. In zirkonhaltigen Al-Legierungen sind Dispersoide in Form von sphärischen  $Al_3Zr$  Ausscheidungen ( $\beta'$ -Phase) enthalten. Diese besitzen  $L1_2$ -Struktur und sind kohärent mit der Matrix. Abbildung 3.5 zeigt eine Einheitszelle in  $L1_2$ -Kristallstruktur. Die  $\beta'$ -Phase dient als Kornverfeinerer und Rekristallisationshemmer in Al-Cu-Li-x-Legierungen und verhindert so unerwünschte Texturänderungen während der Verarbeitung [76]. Vermutungen bezüglich der Existenz einer ternären Al-Zr-Li-Phase  $Al_3(Zr_{1-x}Li_x)$  mit  $L1_2$ -Struktur [76] haben sich bislang nicht bestätigen lassen [77].

Nach dem Abschrecken der Legierung auf Raumtemperatur befindet sich das Material im Zustand einer übersättigten Festkörperlösung. In kurzen Zeitabständen bilden sich in der Legierung metastabile Phasen aus. Metastabile Phasen wie  $Al_2Cu$  ( $\theta'$ ),  $Al_3Li$  ( $\delta'$ ) oder GP-Zonen (Guinier-Preston-Zonen) nehmen starken Einfluss auf die Ausscheidungshärtung der Legierung.

Die Bildung stabiler Phasen findet hingegen über längere Perioden statt: Die Gleichgewichtsphasen sind meist inkohärent mit der Matrix und besitzen aufgrund der höheren Grenzflächenenergien eine größere kritische Keimgröße. Die Gleichgewichtsphasen im quaternären System Al-Li-Cu-Mg umfassen die Phasen AlLi ( $\delta$ ), Al<sub>2</sub>Cu ( $\theta$ ), Al<sub>2</sub>CuMg (S), Al<sub>2</sub>LiMg, Al<sub>6</sub>CuLi<sub>3</sub> (T<sub>2</sub>), Al<sub>7,5</sub>Cu<sub>4</sub>Li (T<sub>B</sub>) und Al<sub>2</sub>CuLi (T<sub>1</sub>) [78]. Tabelle 3.3 gibt eine Beschreibung der wichtigsten in Al-Li-Cu-Mg-Legierungen auftretenden Phasen.

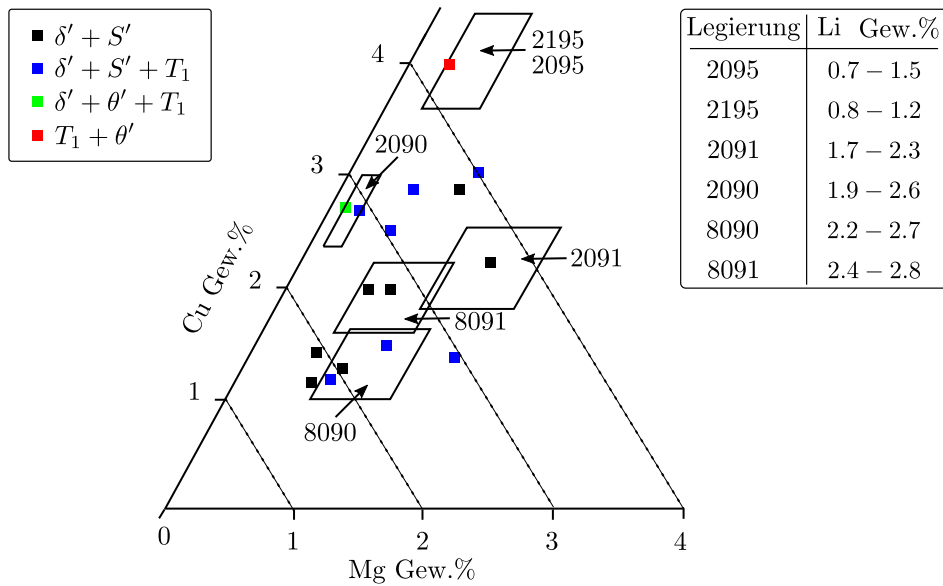
Im lösungsgeglühten, kaltumgeformten und natürlich gealterten Zustand (T3) zeigt die Legierung AA2195 die dispersoide  $\beta'$ -Phase sowie GP-Zonen [75]. Die Tatsache, dass in AA2198, einer Legierung ähnlicher Zusammensetzung, in der frühen Ausscheidungsphase während der Warmauslagerung keine GP-Zonen festgestellt werden konnten [79], liegt vermutlich an ihrer vorherigen Auflösung während des Aufheizvorgangs.

Unterschieden werden reine Kupfer GP-Zonen von solchen, die auch Anteile an Magnesium enthalten, sogenannte GPB-Zonen (Guinier-Preston-Bagaryatsky-Zonen). Ein Nachweis von GPB-Zonen in Al-Cu-Mg-Legierungen konnte lange nicht einwandfrei erbracht werden [80]. Mittlerweile wurden Cu-Mg-Cluster im Frühstadium der GPB-Ausscheidungsbildung nachgewiesen [81]. Der Einfluss von Kupfer und Magnesium auf die T<sub>1</sub>-Ausscheidungsbildung wird in Kapitel 4.2.2 näher beschrieben.

Die Bildung der metastabilen  $\delta'$ -Phase (Al<sub>3</sub>Li) hängt stark vom Lithiumgehalt ab und ist in Legierungen mit geringem Lithiumanteil wie der Legierung AA2195 unterdrückt [82]. Ab einer Auslagerungstemperatur von ca. 140 °C ist in Proben mit vorhergehender Kaltumformung (T8-Zustand) und einem Lithiumgehalt unter 2 Gew.% die T<sub>1</sub>-Phase die vorherrschende Matrixausscheidung. Eine der T<sub>1</sub>-Bildung vorausgehende Precursor-Phase T<sub>1</sub>' konnte nicht bestätigt werden [83].

Neben der T<sub>1</sub>-Phase bildet sich im T8-Zustand die  $\theta'$ -Phase (Al<sub>2</sub>Cu). Das Verhältnis der Volumenanteile von T<sub>1</sub> und  $\theta'$  verschiebt sich in AA2195 bei höheren Auslagerungstemperaturen zugunsten der T<sub>1</sub>-Phase. Erst nach längeren Zeiten findet eine Bildung der Gleichgewichtsphase ( $\theta$ ) statt. [75]

In Abbildung 3.6 sind die Ausscheidungsphasen in Al-Li-Cu-Mg-Legierungen nach einer Alterung bei 190 °C dargestellt (nach [84, 85]) . Die Legierung AA2195 (nachträglich eingefügt) weist die Phasen Al<sub>2</sub>CuLi (T<sub>1</sub>) und Al<sub>2</sub>Cu



**Abbildung 3.6:** Ausscheidungsphasen in quaternären Al-Li-Cu-Mg-Legierungen nach einer Alterung bei 190°C. Nach [84, 85]. Die Legierung AA2195 weist die Phasen  $\text{Al}_2\text{CuLi}$  ( $T_1$ ) und  $\text{Al}_2\text{Cu}$  ( $\theta'$ ) auf. In Legierungen mit einem Lithiumgehalt über 2 Gew.% bildet sich die lithiumhaltige Phase  $\delta'$ .

( $\theta'$ ) auf. Die aufgeführten Legierungen mit einem Lithiumgehalt über 2 Gew.% bilden die Phasen  $S'$  ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ) und  $\delta'$ . Die  $\delta'$ -Phase steht dabei in Konkurrenz zur  $T_1$ -Phase um das enthaltene Lithium. Anhand der Legierung AA8090 wurde die Nukleation der  $S'$ -Phase an Matrixversetzungen nachgewiesen [86]. Kommt es zusätzlich zur Bildung der  $T_1$ -Phase, konkurriert diese vermutlich mit der  $S'$ -Phase um günstige Nukleationsstellen.<sup>1</sup>

Die Kristallstruktur der  $T_1$ -Phase wird bereits seit Jahrzehnten untersucht und erfuhr seitdem einige Anpassungen.

Die erstmalige Identifizierung der  $T_1$ -Platten als eine weitere lithiumhaltige Phase und ohne genaue Angabe der Raumgruppe erfolgte durch Hardy und Silcock [88][89][55]. Eines der ersten  $T_1$ -Strukturmodelle stammt von Huang und Ardell [70]. In diesem Modell wird die Raumgruppe als  $P6/mmm$  festgelegt. Die  $T_1$ -Einheitszelle wird darin aus fünf Atomlagen in  $[0001]_{T_1}$ -Richtung gebildet. Weitere Modelle wurden von Cassada et al. mit der Raumgruppe  $P\bar{6}m2$  [71][72] sowie Howe et al. mit  $P\bar{3}m1$  [73][72] erstellt.

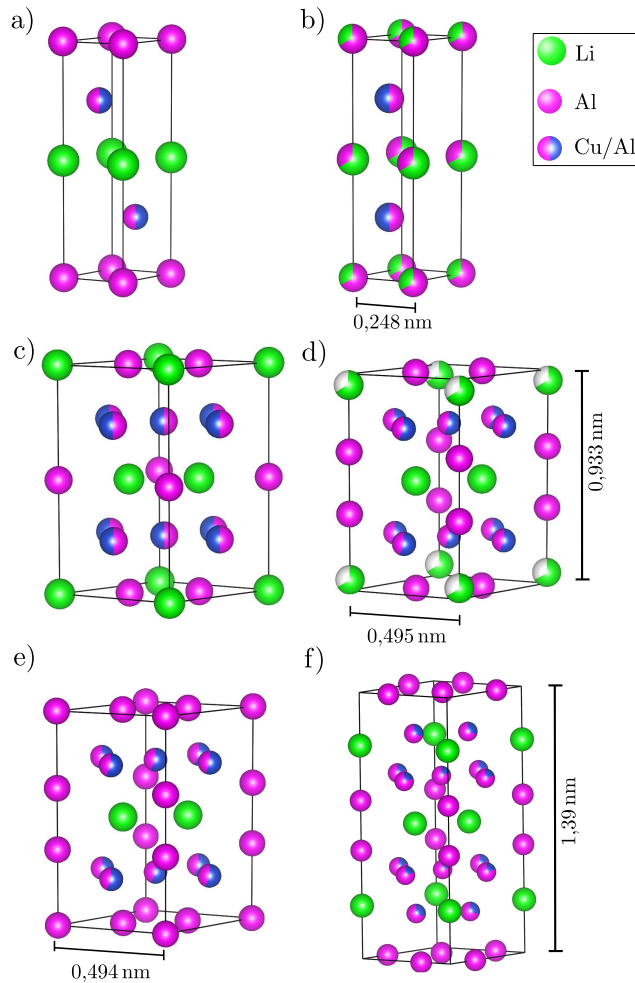
<sup>1</sup>Eine Unterscheidung zwischen S- und  $S'$ -Phase ist in der Literatur umstritten und sollte nach Ratchev et al. [66] aufgegeben werden. Während in TEM-Untersuchungen in der Vergangenheit keine Unterscheidung zwischen zwei Ausscheidungstypen getroffen werden konnte [86], zeigten DSC-Untersuchungen jedoch unterschiedliche Phasen [87].

Van Smaalen et al. untersuchten mittels Röntgenstrukturanalyse die  $\text{Al}_2\text{CuLi}$ -Bulkphase. Ergebnis ist ein Modell, das in Teilen mit dem von Huang und Ardell übereinstimmt und dieselbe Raumgruppe hat. Die Unterteilung in fünf Ebenen entlang der  $[0001]_{\text{T}_1}$ -Richtung ist jedoch aufgehoben [74]. Die Al-Li-Ebenen zwischen zwei Einheitszellen erscheinen wellig. Statt einer Al-Li-Ebene im Zentrum enthält die Zelle nun eine Li-Ebene bei  $z = 0,5$  mit zwei Cu-Ebenen bei  $z = 0,3569$  bzw. bei  $z = 0,6431$ . Dwyer et al. lieferten mittels ab-initio Berechnungen eine Bestätigung für die von Van Smaalen et al. postulierte Aufhebung der Schichtabfolge [90]. Ebenso bestätigt wurde dies von Donnadiu et al. [91].

Die von Donnadiu und Dwyer et al. erstellten Modelle haben die Raumgruppe  $P6/mmm$  und weisen große Übereinstimmung mit dem von Van Smaalen et al. postulierten Modell auf. Sowohl Donnadiu als auch Dwyer et al. gehen jedoch von einer Abweichung der Stöchiometrie der  $\text{T}_1$ -Phase im entmischten Kristall aus. Im Modell nach Dwyer wurde die Einheitszelle auf die benachbarten Al-Ebenen erweitert. [91, 90]

In HAADF-STEM-Messungen lässt sich aufgrund des starken Kontrastes die Lage der gemischten Al-Cu-Ebenen im Inneren der Einheitszelle gut bestimmen. Bei einer minimalen Dicke der  $\text{T}_1$ -Platte liegt nach Van Smaalen et al. der Abstand der zwei Al-Cu-Ebenen bei  $0,492$  nm [74]. In anderen Veröffentlichungen finden sich hierzu leicht abweichende Werte von  $0,497$  nm [91] oder  $0,505$  nm [92]. Insgesamt liegt nur ein geringer Misfit zwischen  $\text{T}_1$ -Phase und Matrix in  $[111]_{\text{Al}}$ -Richtung vor: Die  $c$ -Achse entspricht in allen Strukturmodellen ungefähr dem vierfachen Abstand der  $\{111\}_{\text{Al}}$ -Ebenen von  $0,9352$  nm (mit  $d_{\{111\}} = 0,2338$  nm) bzw. dem sechsfachen Abstand im erweiterten Strukturmodell nach Dwyer. Über die Position der äußeren Li-Atome herrscht aufgrund des geringen Kontrastes der Al-Li-Ebene zur Matrix hingegen Uneinigkeit; ebenso unterscheidet sich die anteilige Besetzung der Al-Cu-Ebenen [91, 90, 93]. Kim et al. erstellten mittels DFT-Rechnungen ein modifiziertes Strukturmodell der  $\text{T}_1$ -Einheitszelle nach Van Smaalen. Die Position der äußeren Li-Atome ist darin nicht mehr verschoben, sondern liegt in einer gemischten Al-Li-Ebene bei  $z = 0$ . Die inneren Ebenen der Einheitszelle sind weitestgehend identisch zu dem Modell von Van Smaalen et al. [93].

Abb. 3.7 zeigt einen Vergleich der wichtigsten Strukturmodelle.



**Abbildung 3.7:** Die unterschiedlichen  $T_1$ -Strukturmodelle.

- a)  $P\bar{3}m1$  nach **Howe et al.** [73]: Die Atompositionen bei  $z = 0,25$  sind mit Al-50% und Cu-50% besetzt.
- b)  $P\bar{6}m2$  nach **Cassada et al.** [71, 94, 72]: Die Atompositionen bei  $z = 0,25$  sind mit Al-50% und Cu-50% besetzt. Die Besetzungswahrscheinlichkeit beträgt bei  $z = 0$ : Al-67% und Li-33%, bei  $z = 0,5$ : Li-67% und Al-33%.
- c)  $P6/mmm$  nach **Huang und Ardell** [70]: Die Besetzungswahrscheinlichkeit beträgt bei  $z = 0,25$ : Al-50% und Cu-50%.
- d)  $P6/mmm$  nach **Van Smaalen et al.** [74]: Die Li-Eckatome sind im Vergleich zu c) um  $z = 0,0519$  verschoben, die Besetzung beträgt Li-67%. Die Mittellage Al-Atome aus c) ist durch jeweils zwei Al-Atome bei  $z = 0,3569$  ersetzt. Die Cu/Al Positionen aus c) ändern sich leicht zu  $z = 0,2363$  mit der Besetzung Al-44,4% und Cu-55,6%.
- e)  $P6/mmm$  nach **Donnadieu et al.** [91]: Die Stöchiometrie ist aufgehoben. Vergleich zu d): Die Li-Eckatome sind durch Al-Atome ersetzt, ansonsten herrscht weitestgehend Übereinstimmung.
- f)  $P6/mmm$  nach **Dwyer et al.** [90]: Einheitszelle ist auf die benachbarten  $(111)_{Al}$ -Ebenen erweitert. Vergleich zu d): Die äußeren Li-Positionen sind zu 100% besetzt; die Besetzung der gemischten Cu/Al-Ebenen ändert sich zu Cu-10-20% bei  $z = 0,1612$  und Cu-20-40% bei  $z = 0,324$ .

# 4 Nukleation der $\text{Al}_2\text{CuLi}$ -Phase ( $\text{T}_1$ )

Die Nukleation in Al-Cu-Li-x-Legierungen kann an unterschiedlichen Keimbildungsorten stattfinden [95]. Neben der Nukleation härtender Phasen wie  $\text{Al}_2\text{CuLi}$  an Kleinwinkelkorngrenzen oder Mg-Ag-Clustern [50, 96] hat die heterogene Nukleation an Matrixversetzungen die größte Bedeutung für die Ausscheidungshärtung im T8-Zustand. In den folgenden Abschnitten werden die der  $\text{T}_1$ -Bildung zugrunde liegenden Mechanismen vorgestellt sowie verschiedene Einflussfaktoren auf die Nukleation erläutert.

## 4.1 Mechanismen der $\text{T}_1$ -Bildung

Ein Modell für den der  $\text{T}_1$ -Bildung zugrunde liegenden Keimbildungsprozess lieferten Cassada et al. [71]:

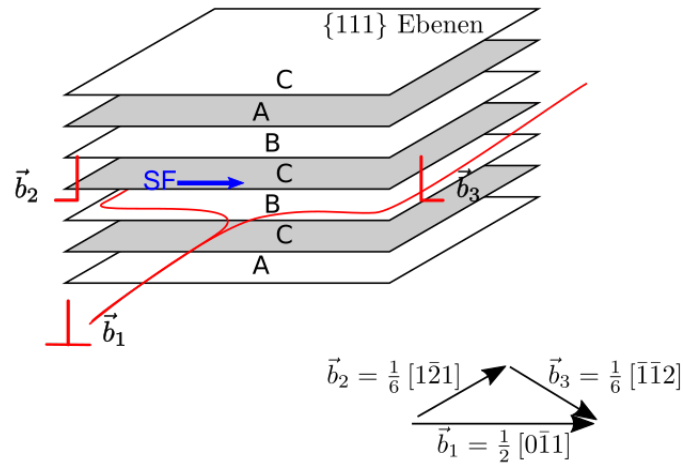
Demnach wird von einer  $\text{T}_1$ -Phase mit hexagonaler Kristallstruktur ausgegangen, für deren Wachstum die Bildung eines Stapelfehlers notwendig ist. Der Stapelfehler ist die Bedingung für eine Änderung der fcc- zur hcp-Stapelabfolge.<sup>1</sup> Ein solcher Stapelfehler lässt sich durch Shockley-Partialversetzungen bilden. Diese entstehen durch die Aufspaltung einer Versetzung vom Typ  $\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$  in zwei Partialversetzungen:

$$\frac{a}{2} [110] \rightarrow \frac{a}{6} [211] + \frac{a}{6} [12\bar{1}] \quad (4.1)$$

Durch die Partialversetzung werden die über der Partialversetzung liegenden  $\{111\}$ -Ebenen verschoben. Abbildung 4.1 zeigt die Entstehung eines Stapelfehlers durch Shockley-Partialversetzungen. Eine fcc-Stapelabfolge A-B-C-A

---

<sup>1</sup>Für die Grundlagen zur Beziehung zwischen fcc- und hcp-Kristallstruktur wird auf Kapitel 3.3.2, Abbildung 3.4 verwiesen.



**Abbildung 4.1:** Entstehung eines intrinsischen Stapelfehlers durch Shockley-Partialversetzungen. Die Versetzung mit Burgersvektor  $\vec{b}_1$  spaltet in zwei Partialversetzungen  $\vec{b}_2$  und  $\vec{b}_3$  vom Typ  $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$  auf.  $\vec{b}_2$  erzeugt eine Verschiebung des darüber liegenden Gitters. Aus der Stapelabfolge A-B-C-A wird die Abfolge C-A-B-C-, darunter folgt das ungestörte Gitter -B-C-A. Durch die fehlende A-Ebene (siehe blauer Pfeil) entsteht ein Stapelfehler. Die Partialversetzung  $\vec{b}_3$  stellt durch eine entgegengesetzte Verschiebung die ursprüngliche Abfolge wieder her. Zwischen den beiden Partialversetzungen hat sich ein Gitter mit hcp-Stapelabfolge B-C-B-C gebildet.

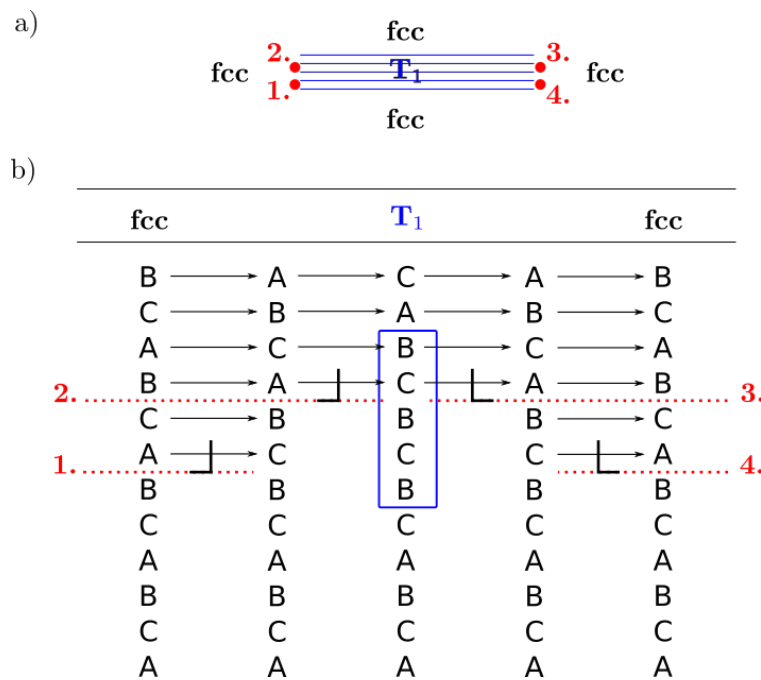
wird in die Abfolge C-A-B-C überführt. Unterhalb der Partialversetzung setzt sich die ursprüngliche fcc-Abfolge ohne Verschiebung fort. Zwischen dem Gitter darüber und der Ebene mit der Partialversetzung kommt es so zu einer Gitterstörung durch einen Stapelfehler. Der Stapelfehler hat zur Bildung einer hcp-Stapelabfolge B-C-B-C geführt. Im genannten Beispiel handelt es sich um einen intrinsischen Stapelfehler, zu erkennen an der fehlenden A-Ebene.

Cassada et al. gehen in ihrer Beschreibung möglicher Mechanismen zur  $T_1$ -Bildung von weiteren notwendigen Voraussetzungen aus: Neben der Bedingung einer minimalen Dicke von fünf 0001-Lagen, wobei die äußeren Lagen jeweils aluminiumreiche Schichten sind, gilt dabei ein Dickenwachstum via *Growth-Ledges* (dt. Wachstumsstufen), belegt durch Hochauflösungsaufnahmen, als gegeben.

Um zu einer hcp-Stapelabfolge mit korrekter  $T_1$ -Besetzung zu gelangen, sind zwei Partialversetzungen notwendig, die im Abstand zweier (111)-Ebenen die Matrix durchlaufen. Am anderen Ende der Platte sind erneut zwei Partialver-

setzungen nötig, um wieder einen Übergang zum fcc-Gitter herzustellen (vgl. Abb. 4.1). [71, 94]

Abbildung 4.2 zeigt schematisch die Übergänge von fcc- in hcp-Struktur bei Bildung einer  $T_1$ -Platte mit fünf  $\{0001\}$ -Lagen. Die Partialversetzungen durchlaufen den Kristall im Abstand zweier Netzebenen. Die zweite Partialversetzung könnte aus derselben Quelle wie die erste stammen und durch Klettern aus der Gleitebene diese Position eingenommen haben. Ein solcher Vorgang erzeugt Leerstellen im Kristall. Die Anordnung mit zwei Netzebenen Abstand entspricht zwei intrinsischen Stapelfehlern, erkennbar an der jeweils fehlenden A-Ebene in der  $T_1$ -Abfolge. Ein Dickenwachstum via Growth-Ledges-Prozess ist dann durch die Fortbewegung von solch gekoppelten Partialversetzungen auf unterschiedlichen Ebenen möglich: Wandern jeweils zwei dieser gekoppelten Versetzungen entlang der Platte in entgegengesetzte Richtungen und über deren gesamte Länge, entspricht das dem Dickenwachstum einer  $T_1$ -Einheitszelle.



**Abbildung 4.2:** Bildung einer  $T_1$ -Platte durch Partialversetzungen nach Cassada et al. [71, 94]. Abb. a): Queransicht der  $T_1$ -Ausscheidung. Die roten Punkte kennzeichnen die Lage der Partialversetzungen. Abb. b): Änderung der Stapelabfolge durch Partialversetzungen. Durch die Partialversetzungen 1 und 2 wird das darüber liegende Gitter verschoben:  $A \rightarrow C$ ;  $B \rightarrow A$ ;  $C \rightarrow B$ . Die Partialversetzungen 3 und 4 bewirken die entgegengesetzte Verschiebung:  $A \rightarrow B$ ;  $B \rightarrow C$ ;  $C \rightarrow A$ .

#### 4 Nukleation der $Al_2CuLi$ -Phase ( $T_1$ )

Somit schließen zwei Partialversetzungen eine entstandene  $T_1$ -Platte nach oben hin ab, zwei bilden den Abschluss nach unten. Eine Möglichkeit für den beschriebenen Mechanismus ist die Aufspaltung der Versetzungen eines Jogs auf unterschiedlichen Ebenen. Durch die Kopplung der entstandenen Partialversetzungen ist die Bildung einer  $T_1$ -Platte möglich.

Eine weitere Möglichkeit ist nach Cassada et. al. die Entstehung von Partialversetzungen aus quergleitenden Schraubenversetzungen. Nach diesem Modell ist nicht die Versetzungsdichte der eigentlich ausschlaggebende Faktor für die Nukleationsrate der  $T_1$ -Ausscheidungen, sondern die durch die plastische Verformung erhöhte Anzahl an Jogs. [94, 97]

## 4.2 Einfluss der Legierungselemente

In Hinblick auf die in Abschnitt 4.1 beschriebenen Bedingungen für die  $T_1$ -Nukleation hat die Stapelfehlerenergie in Aluminium Auswirkungen auf die Bildung der  $T_1$ -Phase: Durch die hohe Stapelfehlerenergie von reinem Aluminium erholt dieses sehr stark. Die zu erreichenden Versetzungsdichten und damit die Wahrscheinlichkeit für Stapelfehler sind somit begrenzt.

Unterstützend bei der Bildung von Stapelfehlern wirken jedoch die meisten der in Al-Li-Legierungen üblichen Legierungselemente: Mit Ausnahme von Kupfer tragen nach [98] alle in der Legierung AA2195 enthaltenen Elemente zu einer Absenkung der Stapelfehlerenergie in Aluminium bei und führen damit zu einer größeren Aufspaltungsweite von Versetzungen. Tabelle 4.1 zeigt die Änderung der Stapelfehlerenergie in Aluminium durch die in AA2195 relevanten Legierungselemente. Demnach hat den stärksten absenkenden Effekt die Beigabe von Zirkon. Aluminium mit Kupfer weist denselben Wert wie reines Aluminium auf, somit hat Kupfer keinen Einfluss auf die Stapelfehlerenergie in der Legierung.

Al+	Al	Li	Cu	Mg	Ag	Zr
SFE	162	134	162	145	150	45

**Tabelle 4.1:** Stapelfehlerenergien für reines Aluminium und unter Beigabe von Lithium, Kupfer, Magnesium, Silber oder Zirkon in  $\text{mJ}/\text{m}^2$  aus DFT-Rechnungen nach [98]. Die Konzentration der Legierungselemente beträgt 2at%.

Die Nukleation einer Phase kann nur dann stattfinden, wenn die benötigten Legierungselemente in ausreichender Menge zur Verfügung stehen. Mehrere Arbeiten beschäftigten sich bereits mit dem Thema der Segregation verschiedener Legierungselemente in Al-Cu-Li-x-Legierungen und deren Einfluss auf die  $T_1$ -Ausscheidungsbildung [95, 99, 100, 79]. Itoh et al. stellten dabei eine Ag-Anreicherung in Abhängigkeit vom zugrunde liegenden Nukleationskeim fest [95]. Murayama et al. kommen hingegen zu dem Schluss, dass es bei der  $T_1$ -Nukleation immer zu einer Anreicherung von Silberatomen kommt [100]. Kupferanreicherungen in Al-Cu-Li-x-Legierungen werden vor allem mit der Bildung von GP- bzw. GPB-Zonen in Verbindung gebracht [101]. Mehrfach wurden Vermutungen über die Existenz von magnesium- und kupferhaltigen Precursor-Phasen angestellt [95, 102, 103] und mögliche Bildungsmechanismen der  $T_1$ -Phase aus den vermuteten Precursoren postuliert [104].

Die folgenden Abschnitte stellen weitere Ergebnisse zu dem Einfluss verschiedener Legierungselemente in Al-Cu-Li-x-Legierungen vor.

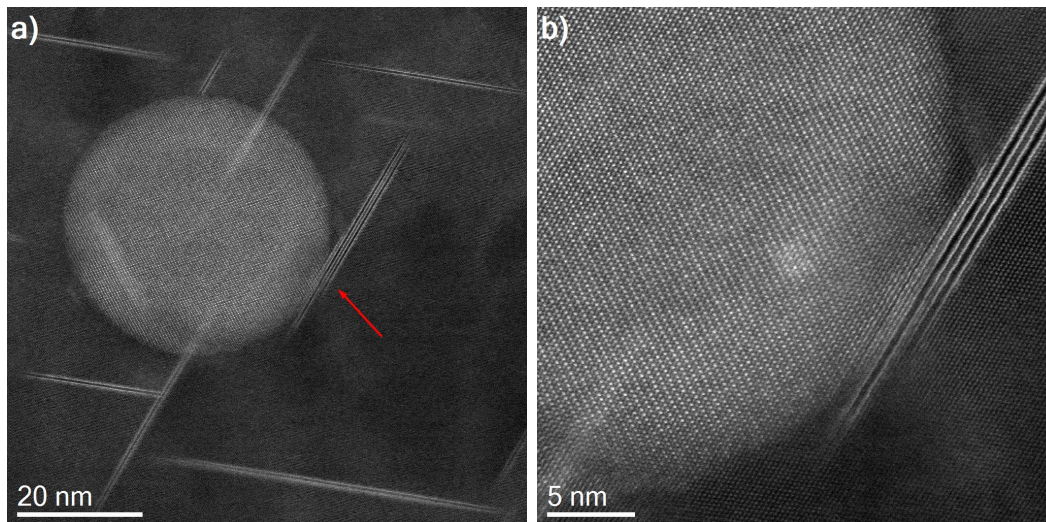
### 4.2.1 Zirkon

Wie Tabelle 4.1 zu entnehmen ist, hat Zirkon einen massiven Einfluss auf die Stapelfehlerenergie in AA2195, seine Löslichkeit ist allerdings sehr gering. Die Verwendung von Zirkon als Legierungselement dient in erster Linie der Unterdrückung einer Rekristallisation während der Prozessierung durch die Bildung der  $\beta'$ -Phase ( $Al_3Zr$ ). Neben diesem Effekt als Rekristallisationshemmer ist auch der starke Einfluss der  $Al_3Zr$ -Dispersoide auf die Ausscheidungsbildung belegt. Diese gelten als Nukleationsstellen für härtende Phasen [83, 79]. Tsi-voulatis et al. berichten, dass daran nukleierte  $T_1$ -Platten dicker sind als jene, die homogen in der Matrix verteilt sind [105].

Itoh et al. beobachteten in Legierungen ohne Magnesium eine verstärkte Bildung der  $T_1$ -Phase um  $Al_3Zr$ -Dispersoide [95].

Dies hat sich auch in Messungen an der Legierung AA2195 bestätigt. Abbildung 4.3 zeigt DF-STEM-Aufnahmen eines  $Al_3Zr$ -Dispersoids mit zwei Varianten der  $T_1$ -Phase. Die an dem Dispersoid nukleierte  $T_1$ -Platte (Abb. 4.3 (a), siehe Pfeil) ist dicker als die umliegenden  $T_1$ -Ausscheidungen in der Matrix. Abbildung (b) zeigt das  $Al_3Zr$ -Dispersoid mit nukleierter  $T_1$ -Ausscheidung im Detail. [106]

#### 4 Nukleation der $Al_2CuLi$ -Phase ( $T_1$ )



**Abbildung 4.3:** Hochaufgelöste DF-STEM-Aufnahme eines  $Al_3Zr$ -Dispersoids mit  $[110]_{Al}$ -Zonenachse. Abbildung (a): Sphärisches  $Al_3Zr$ -Dispersoid und von zwei Varianten der  $T_1$ -Phase. Die an dem Dispersoid nukleierte  $T_1$ -Platte (siehe Pfeil) ist dicker als die umliegenden  $T_1$ -Ausscheidungen. Abbildung (b): Detailaufnahme  $Al_3Zr$ -Dispersoid mit nukleierter  $T_1$ -Ausscheidung. [106]

#### 4.2.2 Magnesium und Silber

Im Allgemeinen werden die Legierungselemente Magnesium und Silber als wichtiger Einflussfaktor auf die für die  $T_1$ -Phase zur Verfügung stehenden Keimbildungsorte in Al-Cu-Li-x-Legierungen gesehen [79, 95, 50, 96, 99].

Hierbei gilt, dass die alleinige Beigabe von Silber keinen nennenswerten Einfluss auf die  $T_1$ -Nukleation hat, während ein kombinierter Zusatz von Silber und Magnesium sowie die alleinige Gabe von Magnesium Einfluss nehmen: Itoh et. al. identifizierten bei einem Zusatz von Magnesium eine erhöhte Anzahl an GP-Zonen und Mikrovoids als zusätzliche  $T_1$ -Nukleationskeime. Durch die Kombination von Silber und Magnesium konnte dabei eine noch feinere  $T_1$ -Verteilung und eine erhöhte Anzahl an (magnesium- und silberhaltigen) GP-Zonen erreicht werden. [95, 103]

Dies deckt sich auch mit früheren Untersuchungen zur natürlichen Alterung von Al-Cu-Li-Ag-Mg-Legierungen vom Typ Weldalite 049. Dabei konnte derselbe Effekt von Magnesium auf die Bildung der GP-Zonen nachgewiesen werden. [107, 49]

Durch Atomsondenmessungen konnten die von Itoh et al. gemachten Beobachtungen ebenfalls bestätigt werden. So wurden Magnesium- und Silberanreicherungen in  $T_1$ -Ausscheidungen mittels APT detektiert; ob sich diese Anreicherungen innerhalb der Ausscheidungen oder an der Matrix- $T_1$ -Grenzfläche befinden, ist dabei jedoch umstritten. [79, 108]

Auch im Bereich von Versetzungen können mittels Atomsondenmessungen Ag-/Mg-Anreicherungen festgestellt werden [79].

Der Verlauf der Matrixkonzentration dieser Elemente legt laut Gault et al. den Verdacht nahe, dass Silber und Magnesium einen katalytischen Effekt auf die  $T_1$ -Nukleation haben: Während eine Ag-Mg-Clusterbildung im Frühstadium der Ausscheidungsbildung die Stapelfehlerenergie herabsetzt und damit mehr Nukleationskeime zur Verfügung stehen, werden im weiteren Verlauf des  $T_1$ -Wachstums die Ag/Mg-Anreicherungen wieder in der Matrix gelöst. [108]

Insgesamt lässt sich feststellen, dass ein entscheidender Einfluss von bereits geringen Mengen an Magnesium und Silber in der Legierung (0,4 Gew.%) als gesichert gilt. Eine weitere Erhöhung des Magnesiumanteils resultiert allerdings nicht zwangsläufig in einer feineren  $T_1$ -Verteilung, sondern kann zu einer Änderung der Ausscheidungssequenz durch die Bildung der S'-Phase ( $Al_2CuMg$ ) führen. Durch eine Konkurrenz von  $T_1$ - und S'-Phase um die zur Verfügung stehenden Nukleationskeime und Cu-Atome kommt es zu einer gröberen  $T_1$ -Verteilung mit negativen Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften. [99]

Generell sind die durch eine Beteiligung von Magnesium ausgelösten Prozesse in Al-Cu-Li-x-Legierungen weit mehr verstanden als der Einfluss von Silber.

### 4.2.3 Lithium

Eine Vergleichsstudie nach Decreus et al. [101] an zwei Al-Cu-Li-x-Legierungen ähnlicher Zusammensetzung, deren Li-Gehalt sich unterscheidet (AA2198 mit 0,8-1,1 Gew.% Li und AA2196 mit 1,4-2,1 Gew.% Li), zeigt, wie sehr Lithium die ablaufenden Ausscheidungssequenzen beeinflusst.

Der niedrigere Li-Gehalt führt in dem genannten Beispiel zu einer verstärkten  $T_1$ -Nukleation auf Kosten von  $\delta'$  und  $\theta'$ : Weil in AA2198 die  $\delta'$ -Bildung

#### 4 Nukleation der $Al_2CuLi$ -Phase ( $T_1$ )

während der natürlichen Alterung unterdrückt wird, steht mehr Lithium für die Bildung der  $T_1$ -Ausscheidungen zur Verfügung. Dies macht sich während der folgenden künstlichen Alterung durch eine kürzere Inkubationszeit der  $T_1$ -Nukleation bemerkbar. Des Weiteren weist die Legierung mit weniger Lithium am Ende der künstlichen Alterung  $T_1$ -Ausscheidungen mit kleinerem Radius auf. Ein Grund für diese beiden Unterschiede in der Mikrostruktur könnte auch an einem größeren Einzugsradius des Lithiums aufgrund weniger vorhandener Nukleationskeime bei der Legierung mit höherem Lithiumgehalt liegen. [101]

Leerstellen beeinflussen die Diffusion und haben damit Auswirkungen auf die Ausscheidungsbildung.

In der Vergangenheit wurde häufig eine hohe Leerstellenbindungsenergie für Lithium angenommen [109, 110, 100]. Nach neueren Erkenntnissen wirkt Lithium hingegen abstoßend auf Leerstellen [111]. Diese falsche Voraussetzung wurde beispielsweise von Murayama et al. [100] als Grundlage für eine Diskussion über den unterschiedlichen Einfluss der Legierungselemente genommen und als Argument für die Bildung von Clustern herangezogen.

### 4.3 Einfluss von Versetzungen

Bisherige Arbeiten berichten über mehrere mögliche Nukleationsorte für die härtenden Phasen in Al-Cu-Li-x-Legierungen, darunter GP-Zonen, Korngrenzen, Versetzungen oder Versetzungsringe [95]. Welche der möglichen Keimbildungsorte die Ausscheidungsbildung dominieren, hängt dabei im Wesentlichen von der Legierungszusammensetzung sowie dem Werkstoffzustand ab.

Untersuchungen der Mikrostruktur in Al-Cu-Li-x-Legierungen konnten zeigen, dass die Bildung der  $T_1$ -Phase besonders durch eine der künstlichen Alterung vorausgehende Kaltverformung beeinflussbar ist [53, 49, 112, 54]. Die durch eine solche T8-Tempering eingebrachten Versetzungen dienen als zusätzliche Nukleationskeime und erhöhen so den Volumenanteil der härtenden  $T_1$ -Phase. Die Folge sind eine beschleunigte Nukleationskinetik der  $T_1$ -Phase [113] und eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften im peakgehärteten Zustand [27, 114]. Des Weiteren wird durch eine Kaltverformung die Bildung der  $S'$ -Phase zugunsten der  $T_1$ -Phase unterdrückt. Teilweise werden auch

Versetzungsringe um die in der Legierung enthaltenen Dispersoide ( $\text{Al}_3\text{Zr}$ ) als Nukleationskeime genannt [95]; an anderer Stelle wurde dieser Beobachtung jedoch widersprochen [115].

In mehreren Veröffentlichungen konnte eine Anreicherung von Kupfer und Magnesium an den Versetzungen festgestellt werden [99, 79]. In Anbetracht des großen Einflusses dieser Legierungselemente auf die Ausscheidungsbildung (siehe Abschnitt 4.2) wird die Vermutung gestärkt, dass Versetzungen bei dem ablaufenden Mechanismus zur  $\text{T}_1$ -Bildung eine wesentliche Rolle zukommt.



# 5 Transmissions elektronenmikroskopie

Die Messungen der Transmissionselektronenmikroskopie (engl. *Transmission Electron Microscopy, TEM*) wurden im Rahmen dieser Arbeit größtenteils an den an der Universität Augsburg vorhandenen Geräten, Jeol JEM 2100F und Philips CM12, durchgeführt. Einige der Messungen konnten im Ernst-Ruska-Centre in Jülich sowie an der KAUST-Universität in Saudi Arabien umgesetzt werden. Insgesamt kamen verschiedene elektronenmikroskopische Verfahren zur Anwendung. Zur Analyse der Mikrostruktur der verschiedenen Proben wurde neben konventioneller Transmissionselektronenmikroskopie (engl. *Conventional Transmission Electron Microscopy, CTEM*) und Elektronenbeugung auch die Rastertransmissionselektronenmikroskopie (RTEM; engl. *Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM*) eingesetzt sowie Aufnahmen in Hochauflösung (engl. *High-Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM*) durchgeführt.

Zur quantitativen Auswertung ist es dabei entscheidend, die Aufnahmebedingungen konstant zu halten. Hierzu wurden die Schichtdicken der Proben mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl. *Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS*) bestimmt sowie identische Abbildungsbedingungen gewählt.

Im Folgenden werden die wichtigsten Grundlagen der Transmissionselektronenmikroskopie besprochen. Dabei wird insbesondere auf jene Messmethoden eingegangen, die in dieser Arbeit zur Anwendung kommen. Ziel dieser Ausführungen ist es, die Unterschiede in den verwendeten Messmethoden aufzuzeigen. Die Ausführungen in diesem Kapitel sind, soweit nicht anders angegeben, dem vierbändigen Lehrbuch „Transmission Electron Microscopy“ von David B. Williams und C. Barry Carter entnommen [116, 117, 118, 119].

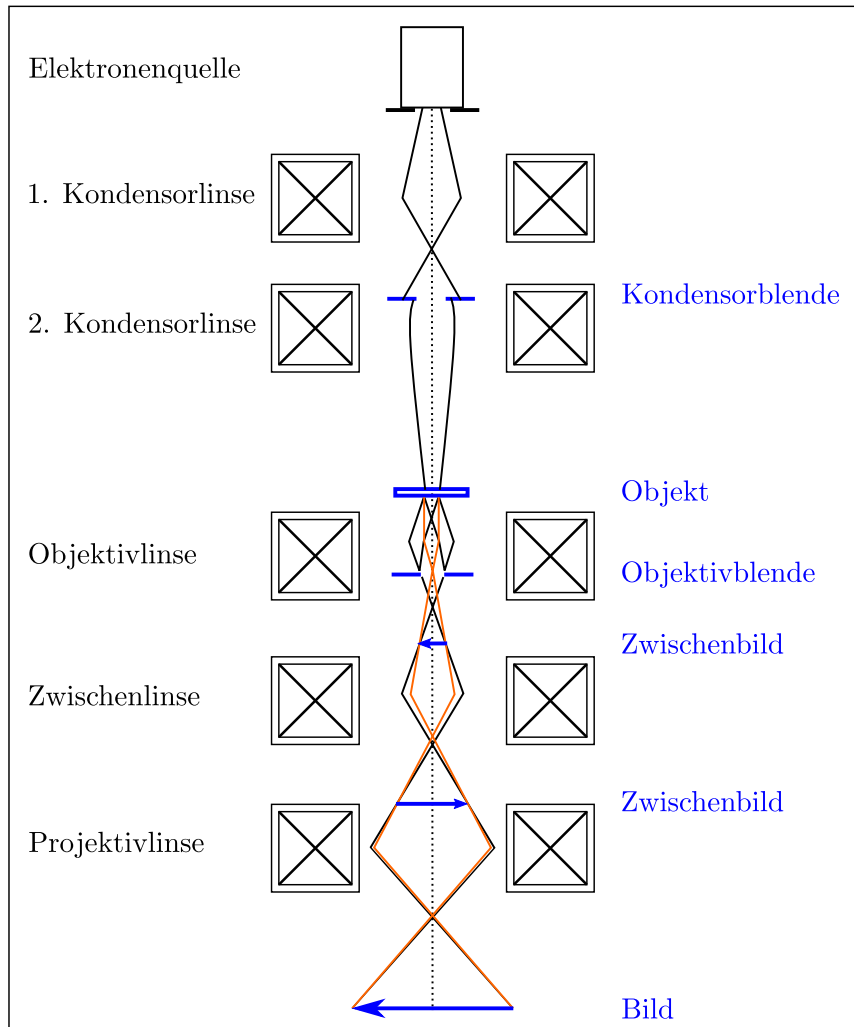


Abbildung 5.1: TEM Aufbau und Strahlengang

## 5.1 Aufbau des Gerätes

Der Vorteil der Elektronenmikroskopie gegenüber anderen Verfahren liegt neben der zu erzielenden Ortsauflösung in ihrer Vielseitigkeit: Ergänzend zu verschiedenen bildgebenden Messmodi lassen sich bei entsprechender instrumenteller Ausstattung verschiedene analytische Verfahren durchführen. Der grundlegende Aufbau des Transmissionselektronenmikroskops spielt dabei eine wesentliche Rolle. In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Komponenten eines Transmissionselektronenmikroskops vorgestellt. Die Ausführungen sind im Wesentlichen [116] entnommen.

Abbildung 5.1 zeigt den schematischen Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops. Im oberen Teil des Gerätes befinden sich die Elektronenquelle,

das Beschleunigungssystem sowie verschiedene Ablenkspulen. Hier wird der Elektronenstrahl erzeugt und über die Spannung zwischen Kathode und Anode weiter beschleunigt. Darunter liegt das Beleuchtungssystem, bestehend aus den Kondensorlinsen, der Kondensorblende und weiteren Spulen, die der Justierung und Verkippung des Elektronenstrahls dienen. Hierzu zählen auch Stigmatoren – Quadrupol-Linsen, die bei der Astigmatismuskorrektur zum Einsatz kommen – ebenso wie Deflektoren. Letztere sind in allen Bereichen des Gerätes vorhanden und wesentlich für Justage und Strahlsteuerung.

Das Zentrum der Säule bildet die Objektebene. Hier sind Probenhalter und Goniometer verbaut. Unterhalb der Probe befindet sich ein aus Objektiv- und Projektivlinse samt Ablenkspulen bestehendes Abbildungssystem. Die in unmittelbarer Nähe zur Probe verbaute Objektivlinse erzeugt dabei ein Feld vor und hinter der Probe. Der Polschuh der Objektivlinse ist hierfür zweigeteilt, so dass die Probe während der Analyse inmitten der Linse platziert wird. In der hinteren Brennebene der Objektivlinse lässt sich durch die Objektivblende der für die Bildgebung verwendete Elektronenstrahl begrenzen. Im Abbildungssystem wird das von der Objektivlinse erzeugte Abbild oder Beugungsbild auf einen fluoreszierenden Schirm oder eine CCD-Kamera fokussiert und dessen Vergrößerung gesteuert.

## 5.2 HRTEM

Bedingungen für TEM-Aufnahmen in Hochauflösung sind eine stabile Hochspannung, konstante Linsenströme und nicht zuletzt ein genaues Alignment des Gerätes einschließlich einer bestmöglichen Korrektur der Abbildungsfehler. Durch die Optimierung dieser Punkte lassen sich auch für andere Messmodi günstige Voraussetzungen schaffen, so dass die HRTEM darin zunächst keine Sonderrolle einnimmt. Eine Messung in Hochauflösung unterscheidet sich von konventioneller Hellfeld- oder Dunkelfeld-TEM (engl. *Bright Field-/Dark Field-TEM*, *BF-/DF-TEM*) in der Durchführung jedoch wesentlich: Zur Erzielung der Hochauflösung werden sowohl transmittierte als auch gebeugte Elektronenstrahlen zur Bildgebung verwendet.

Überlegungen bezüglich des Bildkontrastes machen eine Betrachtung der Wellenfunktion des Elektronenstrahls notwendig: Der Bildkontrast entsteht durch einen Phasenkontrast der Elektronenwellen. Die Aberrationen der TEM-Optik

## 5 Transmissionselektronenmikroskopie

beeinflussen dabei den Phasenkontrast bei der Bildentstehung. Durch eine hohe Ortsfrequenz, beispielsweise durch das Kristallgitter bei Probenorientierung entlang einer Zonenachse, lassen sich dennoch Auflösungen weit unterhalb der Punktauflösung erzielen. Das heißt, dass eine gute Orientierung der Probe für die HRTEM unbedingt notwendig ist

Der folgende Abschnitt liefert eine vereinfachte Herleitung der Kontrastentstehung in der HRTEM. Für detailliertere Ausführungen sei auf „physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie“ von H. Alexander [120], „Transmission Electron Microscopy“ von L. Reimer und H. Kohl [121] sowie "High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques" von Buseck et. al. [122] verwiesen.

Die Probe, d.h. das Objekt, moduliert Phase und Amplitude des Elektronenstrahls. Die Phasenänderung, die eine Welle beim Verlassen einer Probe erfahren hat (hier in z-Richtung), ist abhängig von dem Potential  $V(x, y, z)$ , das durch die Probe erzeugt wird und das die Elektronenwelle bei Transmission erfährt. Für dünne Proben kann angenommen werden, dass Elektronen nur durch das Potential entlang der z-Richtung beeinflusst werden, da sie nur um einen sehr kleinen Winkel abgelenkt werden. Das Potential dieser Proben mit Dicke  $d$  kann  $\delta$ -förmig genähert werden. Für die Phasenverschiebung der austretenden Welle gilt:

$$\Phi = \sigma \int_0^d V(x, y, z) dz = \sigma V_d(\mathbf{r}) \quad (5.1)$$

Mit  $\mathbf{r} = (x, y)$  sowie  $\sigma = \frac{\pi}{\lambda E} = 2 \frac{\pi m_e \lambda}{h^2}$  als Wechselwirkungskonstante.

Mittels Gleichung 5.1 lässt sich so die Austrittsfunktion  $\Psi_e(\mathbf{r})$  für die Elektronenwelle aufstellen.

$$\Psi_e(\mathbf{r}) = \Psi_0 \cdot \exp[-i\sigma V_d(\mathbf{r})] \quad (5.2)$$

Die Änderung der Amplitude sowie Absorptionen durch die Probe werden dabei vernachlässigt. Für sehr dünne Proben lässt sich auf Gleichung 5.2 die erste Taylornäherung anwenden. Man erhält für solch schwache Phasenobjekte (engl. *Weak Phase Object*, *WPO*):

$$\Psi_e(\mathbf{r}) = \Psi_0[1 - i\sigma V_d(\mathbf{r})] \quad (5.3)$$

Die WPO-Näherung gibt an, dass zwischen der Amplitude der Austrittsfunktion und dem Objektpotential ein linearer Zusammenhang besteht. Dies wird auch als linearer Kontrasttransfer bezeichnet. Um eine Aussage über den Bildkontrast zu treffen, muss der Strahlengang der Austrittswelle nachvollzogen werden: In der hinteren Brennebene der Objektivlinse bildet sich das Beugungsbild (siehe 5.1). Die Fouriertransformierte  $\Psi_{\text{Diff}}(\mathbf{u}) = \mathbf{F}[\Psi_e]$  der Austrittswelle  $\Psi_e(\mathbf{r})$  liefert dabei ein „ideales“ Beugungsbild, ohne Berücksichtigung von Abbildungsfehlern.

Die Veränderungen der Austrittswelle durch die Objektivlinse werden durch die sogenannte Kontrast-Transfer-Funktion (engl. *Contrast Transfer Funktion*, *CTF*) berücksichtigt, mit:  $\text{CTF} = \exp[i\chi(\mathbf{u})]$ . In der CTF ist eine Funktion für die Phasenverschiebung  $\chi(\mathbf{u})$  enthalten. Diese enthält den Einfluss von Linsenfehlern und Defokussierung und ergibt sich nach [118] zu:

$$\chi = \pi\Delta f\lambda |u|^2 + \frac{1}{2}\pi C_s\lambda^3 |u|^4 \quad (5.4)$$

Mit:

$\mathbf{u}$ : reziproker Gittervektor

$C_s$ : Konstante für die sphärische Aberration der Objektivlinse

$\Delta f$ : Defokussierung der Objektivlinse

$\lambda$ : Elektronenwellenlänge

Für eine genauere Betrachtung wird die CTF zu dem Beugungsmuster multipliziert. Außerdem kommt eine Stufenfunktion  $B(u, v)$  für den Effekt der Blende hinzu. Im Winkelbereich der Blende hat diese den Wert 1, außerhalb 0. Daraus ergibt sich für das Beugungsbild, d.h. für die fouriertransformierte Austrittswelle:

$$\Psi'_{\text{Diff}}(\mathbf{u}) = \mathbf{F}[\Psi_e] \cdot \exp[i\chi(\mathbf{u})] \cdot B(\mathbf{u}) \quad (5.5)$$

Die Wellenfunktion in der Bildebene erhält man aus der Rücktransformation der Wellenfunktion des Beugungsbildes. Die Wellenfunktion in der Bildebene  $\Psi_{\text{Bild}}(\mathbf{r})$  lässt sich somit beschreiben durch den Ausdruck:

$$\Psi_{\text{Bild}}(\mathbf{r}) = \mathbf{F}^{-1}[\Psi'_{\text{Diff}}] = \Psi_e * h \quad (5.6)$$

Mit:

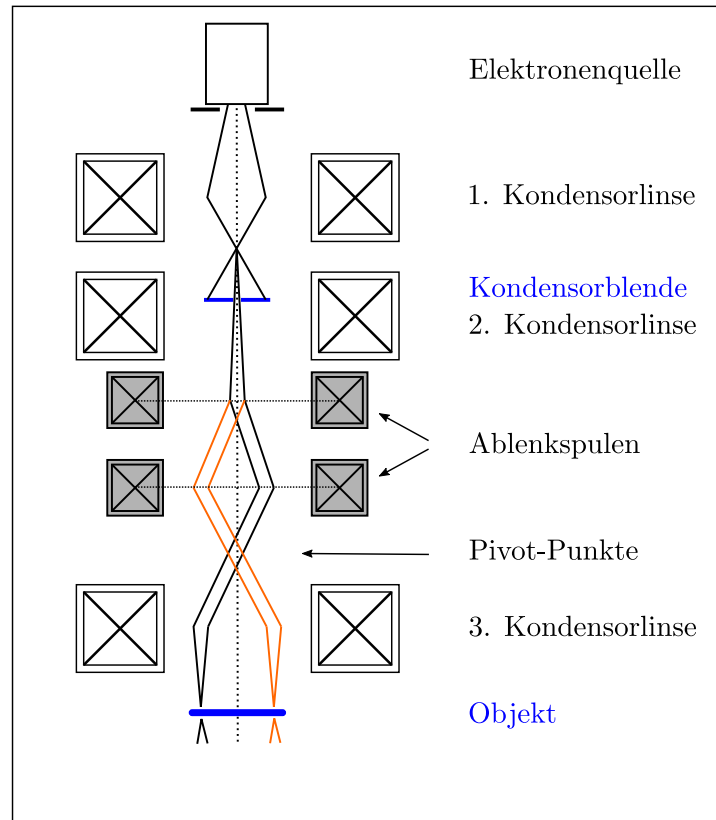
$$h(\mathbf{r}) = \mathbf{F}^{-1}\{\exp[i\chi(\mathbf{u})] \cdot B(\mathbf{u})\}$$

Es kommt dabei das Faltungstheorem  $\mathbf{F}(g \cdot f) = \mathbf{F}(g) \cdot \mathbf{F}(f)$  zum Einsatz. Die Faltung der Austrittswellenfunktion  $\Psi_e(\mathbf{r})$  mit dem Ausdruck  $h(\mathbf{r})$  aus Gleichung 5.6 steht für die Prägung der Elektronenwelle durch die CTF und die Blendenfunktion  $B(\mathbf{u})$ . Der Ausdruck enthält somit die Phasenverschiebung durch sphärische Aberration, Defokussierung und Objektivblende, kurz den Einfluss der Objektivlinse auf das erzeugte Abbild. Die höchste Auflösung lässt sich erreichen, wenn die Objektivlinse nicht genau auf die Objektebene fokussiert wird, sondern der Fokus in Strahlrichtung nach vorne verschoben wird. Dies entspricht einer schwächeren Anregung der Objektivlinse. Für den Fall eines WPO erhält man die optimalen Ergebnisse bei dem sogenannten Scherzer-Fokus  $\Delta f_S = -(\frac{4}{3}C_s\lambda)^{1/2}$ . Bei diesem Wert erfährt die Phasenverschiebung über den größten reziproken Abstandsbereich nur sehr kleine Änderungen und kann als nahezu konstant betrachtet werden; es wird so die beste Auflösung erreicht.

## 5.3 STEM

In der Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl. *Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM*) wird der Elektronenstrahl über das Linsensystem auf die Probe fokussiert. Mittels Ablenkspulen wird die Probe mit dem konvergenten Elektronenstrahl abgerastert. Abbildung 5.2 stellt den Strahlengang zur Bildentstehung schematisch dar.

Die Abbildung macht deutlich, dass der Elektronenstrahl die Probe parallel zur optischen Achse abrastert. Dies ist durch eine mehrfache Strahlablenkung durch die Deflektoren des Kondensorsystems möglich. Die Erfassung des Bildsignals im STEM-Modus geschieht über Detektoren unterhalb der Probe. Die Elektronenoptik im Projektivsystem hat für die Bildgebung im STEM-Modus wenig Bedeutung. Sie wird jedoch genutzt, um die Kameralänge zu variieren.



**Abbildung 5.2:** Strahlengang im STEM-Modus. Die Ablenkspulen ermöglichen eine Scanbewegung des Strahls parallel zur optischen Achse. Hierzu ist eine genaue Justage der Pivot-Punkte notwendig.

Je nach Detektor wird der Messmodus als Hellfeld-STEM (engl. *Brightfield-STEM*, *BF-STEM*) oder Dunkelfeld-STEM (engl. *Darkfield-STEM*, *DF-STEM*) bezeichnet.

Im BF-STEM wird ein scheibenförmiger Detektor auf der optischen Achse ausgerichtet. Dieser erfasst den Primärstrahl sowie Elektronen, die in einem kleinen Winkel gestreut werden.

Das Bildsignal im BF-STEM stammt im Wesentlichen von kohärent elastisch, inelastisch und ungestreuten Elektronen.

Die im DF-STEM verwendeten ADF- (Abk. für engl. *Annular Dark Field*) oder HAADF-Detektoren (Abk. für engl. *High-Angle Annular Dark Field*) sparen einen kreisförmigen Bereich um die optische Achse aus. Das Signal stammt von inkohärenten Prozessen, bei denen Elektronen unter großem Winkel elastisch gestreut werden. HAADF-Detektoren liefern damit einen masseabhängigen Kontrast.

Ein solcher Bildkontrast, der von der Ordnungszahl der Elemente abhängt,

wird als Z-Kontrast bezeichnet. Unter Berücksichtigung quantenmechanischer Modelle (Hartree-Fock-Slater) gilt für den entsprechenden Streuquerschnitt [121]:

$$\delta_{\text{el}} = \frac{1,5 \times 10^{-6}}{\beta^2} Z^{\frac{3}{2}} \left(1 - 0,23 \frac{Z}{137\beta}\right); \quad \text{für: } \frac{Z}{137\beta} < 1,2 \quad (5.7)$$

Mit:

$Z$ : Ordnungszahl

$\beta$ : Verhältnis aus Elektronengeschwindigkeit und Lichtgeschwindigkeit

Dabei steht der Faktor  $\frac{1}{137}$  für die Feinstrukturkonstante  $\alpha$ . Nach [120] ist für unter großen Winkeln gestreute Elektronen die Näherung  $\delta_{\text{el}} \sim Z^2$  zulässig. Die Überlegungen aus Abschnitt 5.2 bezüglich des Phasenkontrastes gelten auch für Abbildungen im STEM-Modus. Bei Verwendung eines größeren ADF-Detektors wird der Phasenkontrast im Mittel jedoch verschwinden. Eine Nutzung des Phasenkontrastes ist durch spezielle Detektorgeometrien oder die Unterteilung in Kreissegmente möglich [121]. Ein Vorteil der DF-STEM gegenüber der HRTEM ist allerdings, dass Erstere weniger stark durch Änderungen des Fokus und der Probendicke beeinflusst wird [118].

Von größter Relevanz ist im STEM-Mode die genaue Justage der Strahldeflektoren, so dass eine Scanbewegung ohne Änderung des Einfallwinkels möglich ist. Hierzu ist eine genaue Einstellung der STEM-Pivot-Punkte notwendig.

Die Ortsauflösung im STEM wird außerdem durch das Signal-Rausch-Verhältnis bestimmt. Lediglich Feldemissionskathoden liefern hier aufgrund des geringeren Strahldurchmessers und der höheren Helligkeit gute Ergebnisse [123, 116].

## 5.4 EELS

Die Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl. *Electron Energy-Loss Spectroscopy*, *EELS*) ist eine analytische Methode, die den Energieverlust inelastisch gestreuter Elektronen als Information verwendet. Das EEL-Spektrum erstreckt sich über einen weiten Intensitätsbereich und muss zur Darstellung aller charakteristischen Merkmale sinnvoll unterteilt werden. Im Bereich höchster Intensität und bis zu einer Energie von ca. 50 eV sind das Nullverlust-Signal (engl. *Zero-Loss-Peak*, ZLP) und der Energieverlust durch Plasmonenanregun-

gen enthalten. Der Energiebereich  $> 50$  eV zeigt den Energieverlust durch Ionisierungsprozesse in Form von elementcharakteristischen Ionisierungskanten. Lage und Struktur der Ionisierungskanten im Spektrum sind abhängig von Haupt- und Nebenquantenzahl der angeregten Elektronen. Außerdem verschieben sich die Ionisierungskanten bei einer stärkeren Elektronenbindung, d.h. mit steigender Ordnungszahl, hin zu höheren Energien. Wird zusätzlich zu dieser Information das Verhältnis der Intensitäten ausgewertet, lässt sich die EELS zur qualitativen und quantitativen Elementanalyse einsetzen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die EELS zur Dickenbestimmung der vermessenen Probenstellen verwendet. Hierzu wird die Intensität des Zero-Loss-Peaks mit der Gesamtintensität im Energiebereich  $< 50$  eV ins Verhältnis gesetzt. Die Probendicke  $d$  lässt sich daraus in Einheiten der inelastischen freien Weglänge  $\lambda_p$  (engl. *inelastic mean free path*, IMFP) ermitteln:

$$d = \lambda_p \ln \left( \frac{I_p}{I_0} \right) \quad (5.8)$$

Dabei ergibt sich  $I_0$  aus dem Integral über den ZLP;  $I_p$  ist das Integral über das gesamte Spektrum. Bei 200 keV gilt für Aluminium  $\lambda_p = 134$  nm [124].

## 5.5 Elektronenbeugung

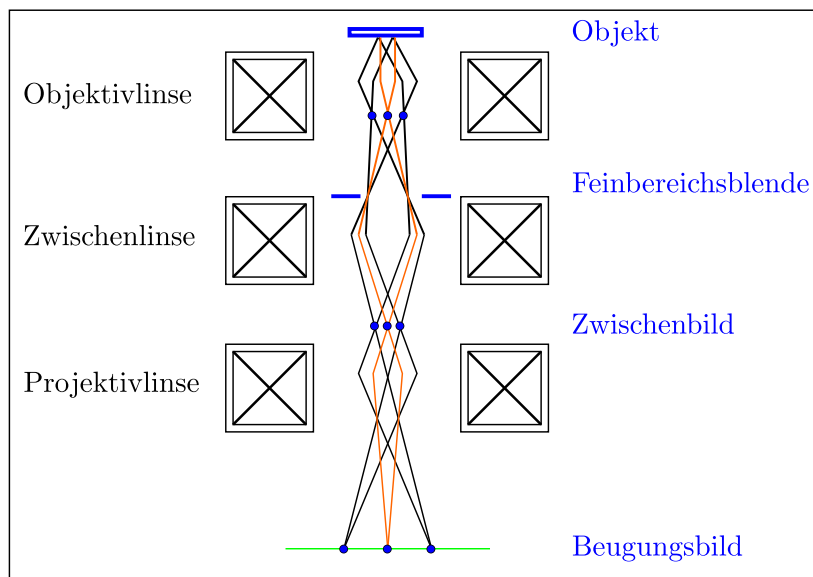
Nach der Laue-Bedingung erhält man für elastische Streuprozesse am Kristallgitter konstruktive Interferenz, wenn die Änderung des einfallenden Wellenvektors  $\bar{k}$  einem reziproken Gittervektor  $\bar{g}$  entspricht [18]:

$$\Delta \bar{k} = \bar{k}' - \bar{k} = \bar{g}; \quad \text{mit: } |\bar{k}| = 2\pi/\lambda \quad (5.9)$$

Abbildung 5.3 zeigt den Strahlengang im TEM-Beugungsmodus. Dabei wird das Beugungsbild aus der hinteren Brennebene der Objektivlinse, d.h. die Fouriertransformierte der Austrittswelle, als Abbild projiziert. Mittels der Feinbereichsblende lässt sich der Probenbereich einschränken, von dem die Beugungsinformation stammt. Bei allen in dieser Arbeit verwendeten Aufnahmen wurde die entsprechende Probenstelle zunächst entlang einer [110]-Zonenachse orientiert. Dies erfolgt im Beugungsmodus. Hierzu wird ein Doppelkipphalter

## 5 Transmissionselektronenmikroskopie

verwendet, so dass eine Verkippung der Probe entlang zweier Achsen vorgenommen werden kann.



**Abbildung 5.3:** Strahlengang im Beugungsmodus. Das Beugungsbild aus der hinteren Brennebene der Objektive Linse wird abgebildet.

## 5.6 Präparation

Die in diesem Abschnitt genannten Präparationsschritte sind für alle Versuchsreihen identisch; auf die unterschiedliche Temperaturbehandlung und Markierung der Proben wird in Kapitel 6 eingegangen. Schnitte der ausgelagerten Probenstücke erfolgten durch eine Präzisionstrennmachine (IsoMet 1000 von Buehler) unter Verwendung von Diamant-Trennscheiben. Die TEM-Proben mit 3 mm Durchmesser wurden aus den Blechen gestanzt. Die Proben wurden vor der End-Dünnung mit SiC-Schleifpapier auf eine Dicke von 130-180  $\mu\text{m}$  geschliffen. Es wurden hierzu die Körnungen P2500 und P4000 verwendet.

Die End-Dünnung erfolgte durch elektrolytisches Polieren (Twin-Jet TenuPol von Struers) bei einer Spannung von 15 V. Als Elektrolyt wurde eine Lösung aus 800 ml Methanol mit 200 ml  $\text{HNO}_3$  (65%) verwendet. Die Lösung wird vor dem Polierprozess auf  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt.

# 6 Experimente: Entmischung in AA2195

In dieser Arbeit soll ausgehend von verschiedenen Blickwinkeln eine Aussage über mögliche Nukleationsmechanismen der härtenden Phasen, insbesondere der  $\text{Al}_2\text{CuLi}$ -Phase, getroffen werden. Hierfür wird zum einen das Frühstadium der Ausscheidungsbildung, zum anderen die Mikrostruktur der gehärteten Legierung AA2195 betrachtet.

In den in Kapitel 6.1 dargestellten Versuchen zum Frühstadium der Ausscheidungsbildung werden anhand von Hochauflösungsaufnahmen Informationen über mögliche Precursor und bevorzugte Keimbildungsorte gewonnen.

In Kapitel 6.2 werden Versuche an der gehärteten Legierung behandelt. Im gehärteten Zustand tragen die  $T_1$ - und die  $\theta'$ -Phase zur Festigkeit der Legierung bei. Den weitaus größeren Beitrag zur Festigkeitssteigerung liefert dabei die  $T_1$ -Phase. Der Blick auf die Mikrostruktur gehärteter Legierungen lässt eine Auswertung der Ausscheidungsbildung auf unterschiedlichen Kristallebenen zu und liefert damit Informationen über mögliche Anisotropien.

## 6.1 Varianten der Nukleation

Verteilung, Größe und Anzahl der Ausscheidungen in peakgehärteten Legierungen werden durch die vorhandenen Nukleationskeime beeinflusst. Erkenntnisse über bevorzugte Keimbildungsorte, mögliche Bildungsmechanismen einzelner Phasen oder über eventuell vorhandene Precursor tragen zum Verständnis der Ausscheidungsbildung im T8-Zustand bei. In diesem Kapitel werden zu der vorliegenden Legierung AA2195 TEM-Aufnahmen aus verschiedenen

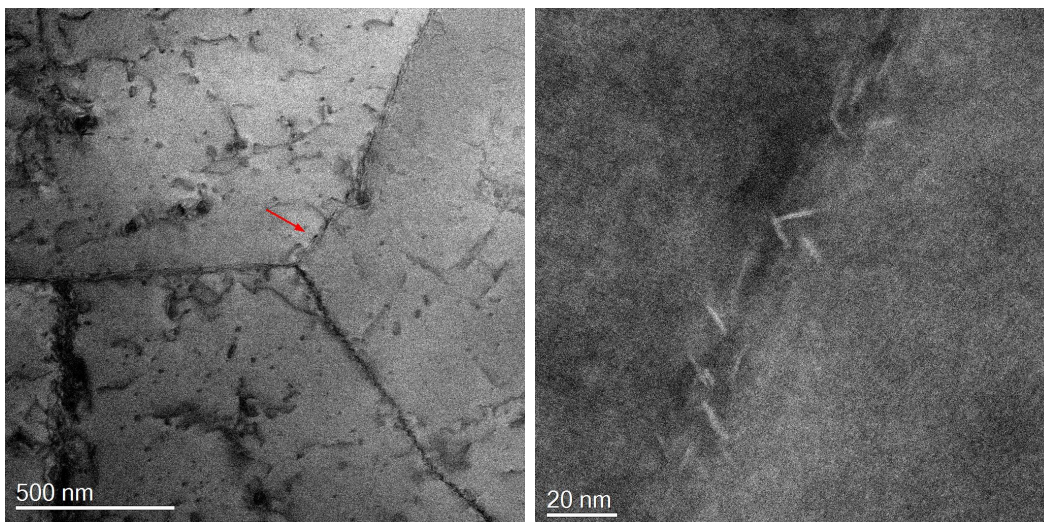
Versuchsreihen analysiert. Ziel ist dabei die Identifizierung möglicher Keimbildungsorte. Außerdem sollen die jeweils zugrunde liegenden Voraussetzungen für deren Auftreten besprochen werden.

## 6.1.1 Versetzungen und Nukleation

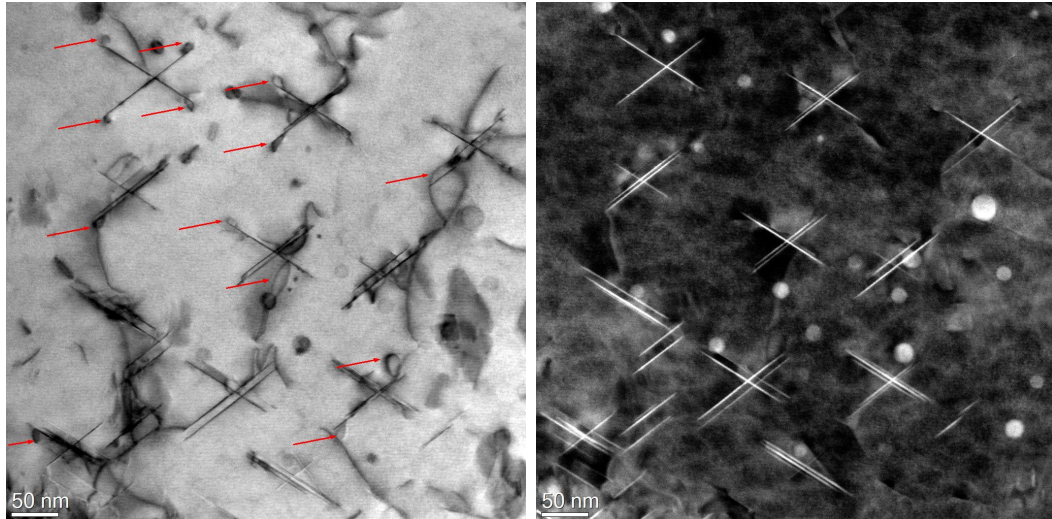
### Korngrenzen

Wie bereits unter Abschnitt 4.3 und 3.3.1 erläutert, nehmen Versetzungen großen Einfluss auf die Bildung der härtenden  $T_1$ -Phase.

Dies lässt sich auch ohne vorhergehende Kaltverformung beobachten: Im T6-Zustand findet der Beginn der  $T_1$ -Phasenbildung entlang von Korngrenzen und Kleinwinkelkorngrenzen statt, an denen sich bevorzugt Versetzungen aufstauen. Dort ist eine Nukleation durch die Herabsetzung der Verzerrungsenergie und durch die Anreicherung von Fremdatomen begünstigt (siehe auch Abschnitt 2.2.2). Abbildung 6.1 zeigt den Beginn der  $T_1$ -Ausscheidungsbildung im Korngrenzengebiet dreier Körner. Die Probe wurde nach einer Homogenisierungstemperatur von  $530\text{ °C}$  für 10 Minuten bei  $165\text{ °C}$  ausgelagert. In der Darkfield-Detailaufnahme (rechtes Bild) zeigen sich die  $T_1$ -Platten als helle Linien entlang der Korngrenze mit einem Durchmesser von unter  $20\text{ nm}$ .



**Abbildung 6.1:** Beginn der  $T_1$ -Phasenbildung entlang einer Korngrenze ( $T_{\text{Hom}} = 530\text{ °C}$ ,  $T_{\text{Aus}} = 165\text{ °C}$ ,  $t_{\text{Aus}} = 10\text{ min}$ ). Links: BF-STEM der Korngrenze dreier Körner; der rote Pfeil markiert den Detailbereich der Aufnahme rechts. Rechts: DF-STEM der Korngrenze im Detail. Die Korngrenze ist mit  $T_1$ -Platten besetzt.



**Abbildung 6.2:**  $T_1$ -Ausscheidungen an Versetzungsringen. In der BF-STEM Abb. (links) sind die sichtbaren Versetzungsringe markiert (Pfeile). Rechts: In der entsprechenden DF-STEM Aufnahme sind  $T_1$ - und  $Al_3Zr$ -Ausscheidungen zu erkennen ( $T_{Hom} = 510\text{ °C}$ ,  $T_{Aus} = 240\text{ °C}$ ,  $t_{Aus} = 5\text{ min}$ ).

### Versetzungsringe

Als weitere Nukleationskeime für die  $T_1$ -Phase werden Versetzungsringe beobachtet. Mögliche Ursachen für die Bildung von Versetzungsringen sind der Orowan-Prozess sowie Leerstellenkondensation durch Strahlungsschäden oder während des Abschreckvorgangs. Bei Letzterem agglomerieren die Leerstellen zunächst als planare Cluster auf (111)-Ebenen, bis sie bei Erreichen einer kritischen Größe vom umgebenden Matrixgitter aufgenommen werden [125, 126].

Durch die fehlende (111)-Lage hinterlässt der Vorgang einen intrinsischen Stapelfehler. Es entsteht ein Versetzungsring mit reinem Stufencharakter, ein sogenannter *Frank Loop*.

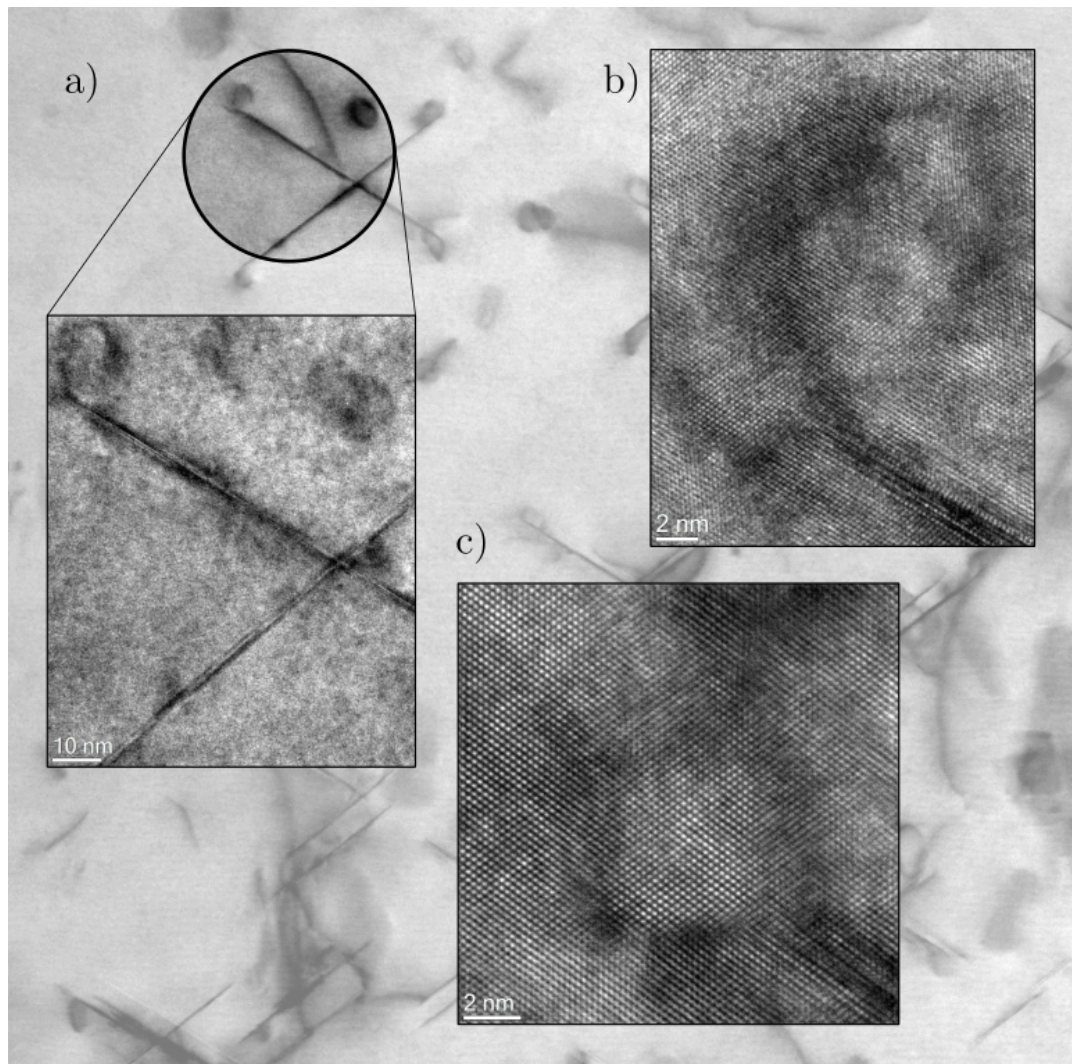
In früheren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass der Durchmesser der Versetzungsringe sowohl von der Legierungszusammensetzung als auch von der Homogenisierungstemperatur abhängt. So führt eine höhere Homogenisierungstemperatur aufgrund der erhöhten Anzahl an Überschussleerstellen zu mehr Versetzungsringen mit kleinerem Durchmesser. [127]

In numerischen Simulationen liefern über diesen Mechanismus bereits Cluster aus wenigen Leerstellen stabile Versetzungsringe [128]. Abbildung 6.2 zeigt eine Probe im T6-Zustand ([110]-Orientierung) mit  $T_1$ -Ausscheidungen. Die Warmauslagerung erfolgte bei  $240\text{ °C}$  für 5 Minuten. In der Hellfeld-Abbildung

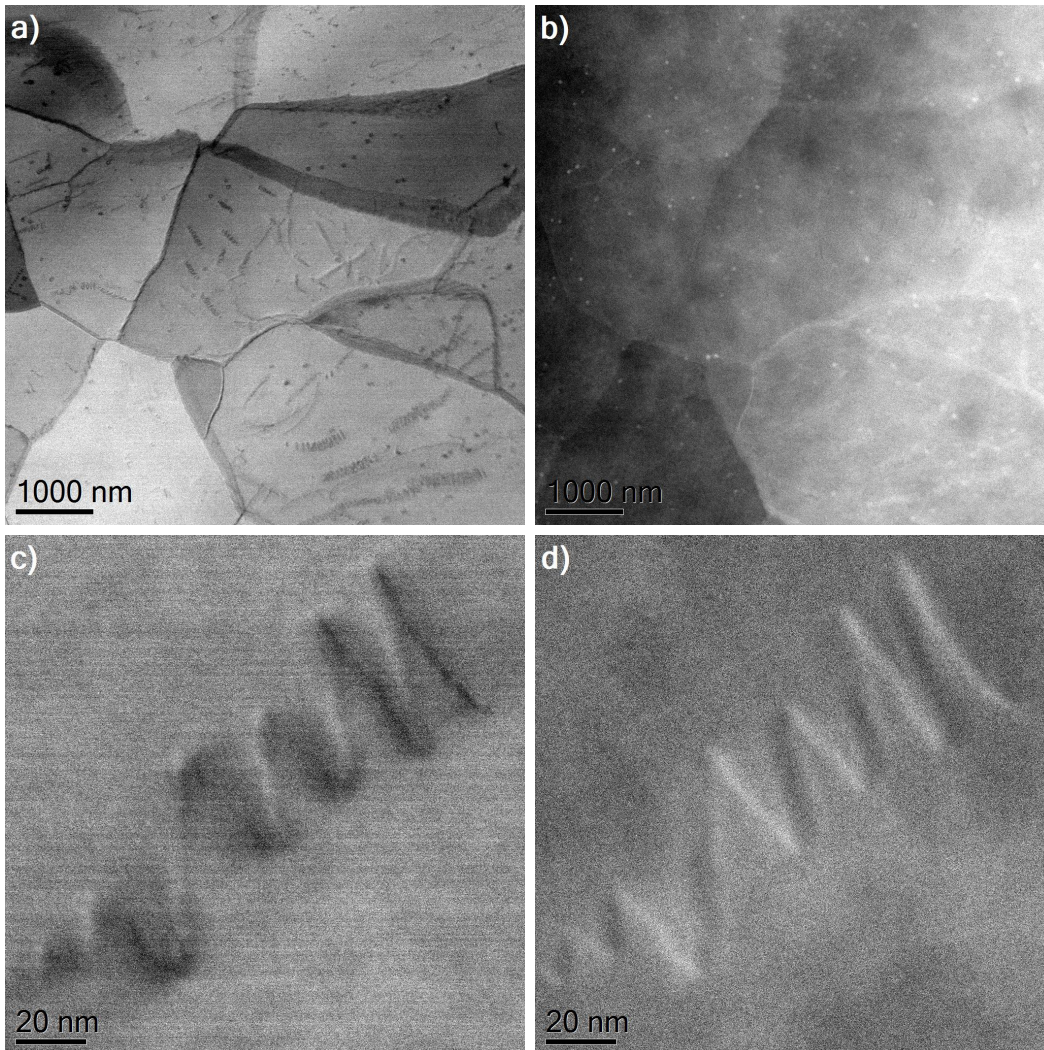
sind an den  $T_1$ -Ausscheidungen deutliche Versetzungsringe zu erkennen (rote Pfeile). Die plattenförmigen Ausscheidungen enden dabei in den meisten Fällen an den Versetzungsringen.

Zur Klärung der Frage, ob der Orowan-Prozess an Dispersoiden oder sonstigen nicht schneidbaren Teilchen für die Entstehung der Ringe verantwortlich ist, wurden diese in Hochauflösung untersucht. Abbildung 6.3 zeigt TEM-Aufnahmen eines Versetzungsringes am Ende einer Ausscheidung. In atomarer Auflösung wurde an diesen Positionen keine Kristallstruktur außer der des Aluminiumgitters gefunden, siehe Teilabbildung b) und c) in Abb. 6.3.

Eine Nukleation der  $T_1$ -Phase an einem Versetzungsring konnte auch in anderen Veröffentlichungen nachgewiesen werden [102]. Die darin untersuchte Mikrostruktur entspricht einem sehr frühen Alterungszustand, kurz nach Beginn des  $T_1$ -Wachstums. Es lässt sich somit der Verdacht ausräumen, dass die beobachteten Versetzungsringe lediglich aufgrund einer mechanische Beanspruchung während der Probenpräparation entstanden sind, d.h. durch die Interaktion von Versetzungen mit bereits vorhandenen  $T_1$ -Platten. Die genannten Argumente bestätigen die Vermutung, dass die beobachteten Versetzungsringe aus einer Leerstellenkondensation stammen und als günstige Nukleationsstellen wirken.



**Abbildung 6.3:** TEM-Aufnahme eines Versetzungsringes aus Abb. 6.2. Abb. a): Markierung der Position mit Detailaufnahme. Abb. b): HRTEM-Aufnahme, die Versetzung ist als Schatten sichtbar. Abb. c): Die  $T_1$ -Platte endet an einem Versetzungsring. Es sind keine Dispersoide oder sonstigen Teilchen an der Platte zu erkennen.



**Abbildung 6.4:** Helikale Versetzungslinien im T6-Zustand ( $T_{\text{Hom}} = 530\text{ °C}$ ,  $T_{\text{Aus}} = 165\text{ °C}$ ,  $t_{\text{Aus}} = 2\text{ min}$ ); BF-STEM (links) und DF-STEM (rechts). Abb. a) und b): Übersicht der Kornstruktur. Abb. c) und d): Ansicht einer Versetzungshelix mit Blickrichtung senkrecht zur Helixachse.

### Helikale Versetzungslinien

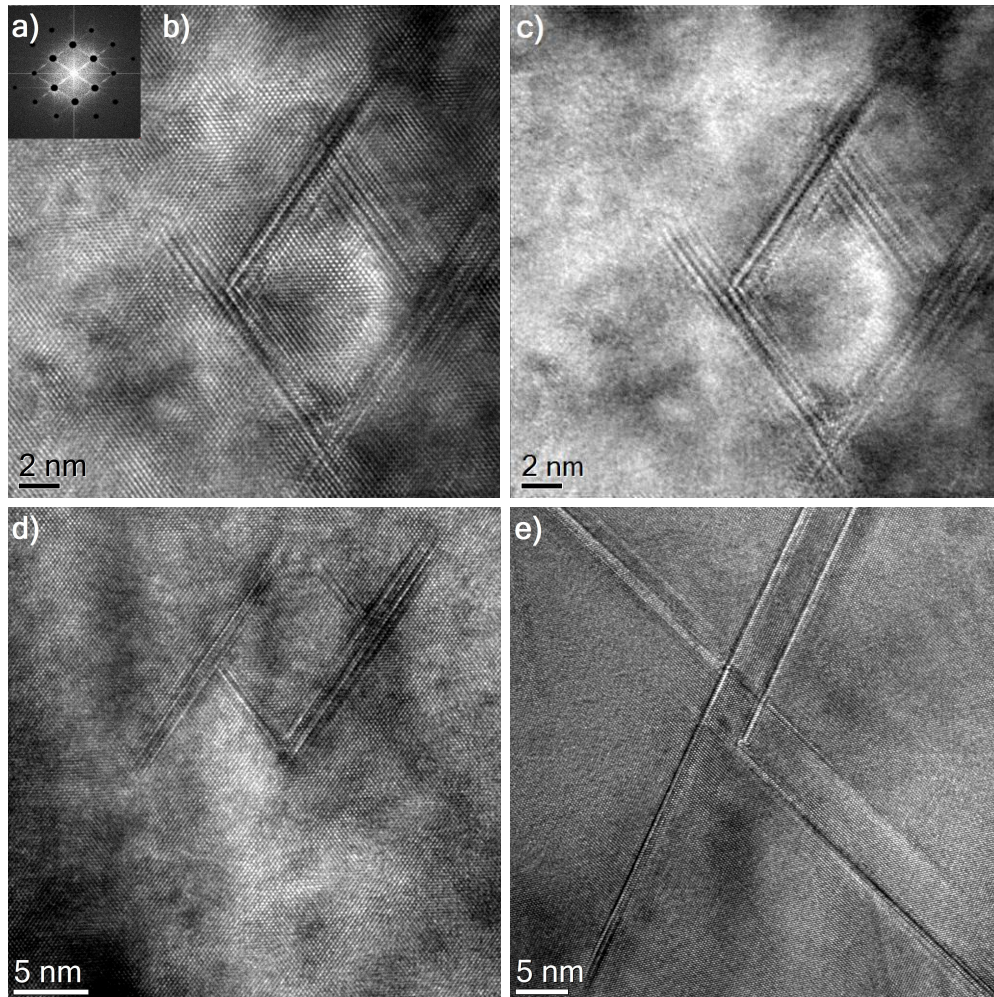
Helikale Versetzungen als Keimbildungsorte in Al-Cu-Li-Mg-Zr-Legierungen sind schon seit Langem bekannt [129]. Die Legierung AA2195 zeigte im T6-Zustand in verschiedenen Versuchsreihen helikale Versetzungslinien. In Abbildung 6.4 sind STEM-Aufnahmen einer Probe mit besonders vielen spiralförmigen Versetzungslinien dargestellt ( $T_{\text{Hom}} = 530\text{ °C}$ ,  $T_{\text{Aus}} = 165\text{ °C}$ ,  $t_{\text{Aus}} = 2\text{ min}$ ). Die Teilabbildungen c) und d) zeigen eine einzelne Versetzungshelix mit Blickrichtung senkrecht zur Helixachse in Hellfeld- und Dunkelfeld-Abbildung. Nach Guyot [130] sind Grundlage für die Bildung der Helices Leerstellencluster

um den Kern von Schraubenversetzungen, die dort Versetzungsringe hinterlassen (siehe Abschnitt 6.1.1). Ab einer kritischen Clustergröße können sich die Versetzungslinien der Schraubenversetzungen zu helikalen Linien formieren. Unterhalb der kritischen Größe ist das Abreißen der Versetzungslinie energetisch günstiger als die Bildung von Helices. In diesem Fall bilden sich Reihen aus Versetzungsringen. [130]

In einer Darstellung des atomaren Prozesses zur Bildung von Versetzungshelices mittels Molekulardynamik konnte gezeigt werden, dass diese durch einen doppelten Quergleitprozess der Partialversetzungen entstehen. Der Stapelfehler des Versetzungsringes wird dabei durch das Überstreichen einer der Partialversetzungen aufgehoben. Das Endresultat der Versetzungsreaktion sind dissoziierte Schraubensegmente mit den entsprechenden Stapelfehlern, die durch Segmente von Jogs gebunden sind. [131]

Es wird vermutet, dass die gezeigte Probe aufgrund der kurzen Auslagerungszeit von zwei Minuten und der höheren Homogenisierungstemperatur besonders viele und große helikale Versetzungen aufweist: Durch den Abschreckvorgang befinden sich im Material Überschussleerstellen, die sich in Folge um Schraubenversetzungen anordnen. Im Vergleich zur üblichen Homogenisierungstemperatur ( $T_{\text{Hom}}=510\text{ °C}$ ) ist die Konzentration an Überschussleerstellen erhöht und es können mehr Leerstellencluster entstehen. Während der zweiminütigen künstlichen Alterung findet eine kurze Phase verstärkter Diffusion statt. Da die Zeitspanne zur Ausscheidungsbildung zu kurz ist, werden die Versetzungen durch diese nicht behindert und es können sich nach dem oben beschriebenen Mechanismus Helices bilden.

Dass in länger gealterten Proben in einem weitaus geringeren Maß helikale Versetzungen beobachtet werden, liegt sehr wahrscheinlich daran, dass diese nach längeren Auslagerungszeiten instabil werden. Die Nukleation in AA2195 an helikalen Versetzungen spielt daher keine wichtige Rolle bei Betrachtung der relevanten Nukleationsstellen in dieser Legierung.



**Abbildung 6.5:** Rautenförmige  $T_1$ -Konfigurationen. b) HRTEM mit a) FFT Inset. Die Fourierfilterung dient dem Nachweis, dass sich keine weiteren Ausscheidungen im Inneren der Raute befinden, an denen die  $T_1$ -Platten nukleiert sind. In der IFFT Abbildung c) finden sich keine weiteren Ausscheidungen. d) und e):  $T_1$ -Konfiguration nach unterschiedlicher Auslagerung. d) Im T6-Zustand ( $T_{\text{Aus}} = 165^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{Aus}} = 30\text{ min}$ ) ist eine unterschiedlich starke Ausbildung der  $T_1$ -Platten zu erkennen. e) Der T8-Zustand ( $T_{\text{Aus}} = 143^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{Aus}} = 40\text{ h}$ ) zeigt das Längenwachstum der Platten in alle vier Richtungen.

### Häufige $T_1$ -Konfigurationen

Eine typische  $T_1$ -Anordnung, die in verschiedenen Werkstoffzuständen beobachtet wird, ist die rautenförmige Anordnung der  $T_1$ -Platten.

Abbildung 6.5 b) zeigt eine solche Anordnung in hochaufgelöster TEM-Aufnahme. Das fouriergefilterte Bild unter Abb. 6.5 c) erbringt den Nachweis, dass sich im Zentrum der Raute keine anderen Ausscheidungen befinden: Bei Maskierung der Spots des Matrixgitters, siehe Abb. 6.5 a), zeigt sich im IFFT-Bild

unter Abb. c) nur die Gitterstruktur der vier  $T_1$ -Platten. Es wird vermutet, dass die kreisförmige Struktur im Inneren der Raute in Abbildung 6.5 b) von einem Versetzungsring stammt. Die Anordnungen bleiben auch nach längeren Auslagerungszeiten bestehen. Anhand der Teilabbildungen 6.5 d) und e) lassen sich die rautenförmigen Anordnungen in unterschiedlichen Zuständen vergleichen. Teilabbildung e) zeigt die  $T_1$ -Konfiguration nach einer Alterung von 40 h bei 143 °C im T8-Zustand. Die  $T_1$ -Platten sind dabei in alle vier Richtungen angewachsen. In einem früheren Auslagerungszustand, siehe Abb. 6.5 d),  $T_{\text{Aus}} = 165$  °C,  $t_{\text{Aus}} = 30$  min, haben sich die  $T_1$ -Platten unterschiedlich stark ausgebildet: Eine Variante an  $T_1$ -Platten ist dünner und kürzer und stellt eine Verbindung zwischen den Platten der anderen  $T_1$ -Variante dar.

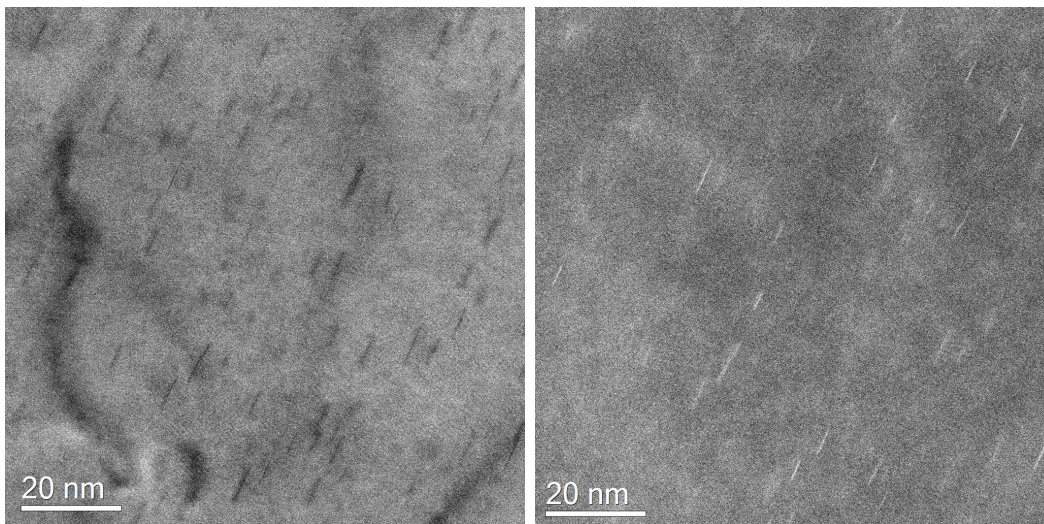
Dies führt zu der Vermutung, dass die  $T_1$ -Konfiguration zunächst aus zwei parallelen Platten besteht: Die  $T_1$ -Ausscheidungen haben sich in diesem Fall erst auf nur einer der  $\{111\}$ -Ebenen gebildet. Die zweite Variante entsteht demnach in Folge der ersten und wird vermutlich durch die Segregation von Fremdatomen an den Versetzungen gefördert. Außerdem überschreiten beim Dickenwachstum der  $T_1$ -Platten mittels Growth-Ledges-Prozess (siehe Abschnitt 4.1) gekoppelte Partialversetzungen die  $T_1$ -Platte: Ein gleichzeitiges Dickenwachstum an zwei parallelen Platten kann so einen Stapelfehler auf einer weiteren  $\{111\}$ -Ebene erzeugen und zur Bildung der zweiten  $T_1$ -Variante führen. Bei andauernder Warmauslagerung findet das Längenwachstum der an der Konfiguration beteiligten Platten in alle vier Richtungen statt, siehe Abb. 6.5 e). Im Falle der rautenförmigen  $T_1$ -Konfigurationen werden somit Versetzungen bzw. Stapelfehler als Ursache für die  $T_1$ -Nukleation vermutet.

### 6.1.2 Segregation einatomarer Defekte

Eine weitere Versuchsreihe befasste sich mit dem Einfluss einer erhöhten Leerstellenkonzentration auf die Ausscheidungsbildung. Dabei soll geklärt werden, ob durch die gesteigerte Anzahl an Leerstellen die Nukleationsorte beeinflusst werden. Hierzu wurde die Entmischung bei einer erhöhten Homogenisierungstemperatur  $T_{\text{Hom}}$  betrachtet sowie unterschiedliche Homogenisierungstemperaturen bei gleicher Auslagerungstemperatur  $T_{\text{Aus}}$  und -dauer  $t_{\text{Aus}}$  miteinander verglichen. Tabelle 6.1 stellt die Probenparameter dar.

Probe	A	B	C	D	E
$T_{\text{Hom}}$	530 °C	530 °C	530 °C	510 °C	510 °C
$T_{\text{Aus}}$	165 °C	165 °C	165 °C	165 °C	165 °C
$t_{\text{Aus}}$	2 min	10 min	1 h	10 min	30 min

**Tabelle 6.1:** Versuchsreihe zum Einfluss der Leerstellenkonzentration; Homogenisierungstemperatur  $T_{\text{Hom}}$  und Auslagerungsdauer  $t_{\text{Aus}}$  variieren. Die Auslagerungstemperatur  $T_{\text{Aus}}$  wurde konstant gehalten.



**Abbildung 6.6:** GP-Zonen innerhalb eines Kornes (Probe B,  $T_{\text{Hom}}=530\text{ °C}$ ,  $T_{\text{Aus}}=165\text{ °C}$ ,  $t_{\text{Aus}}=10\text{ min}$ ) in BF-STEM (links) und DF-STEM (rechts).

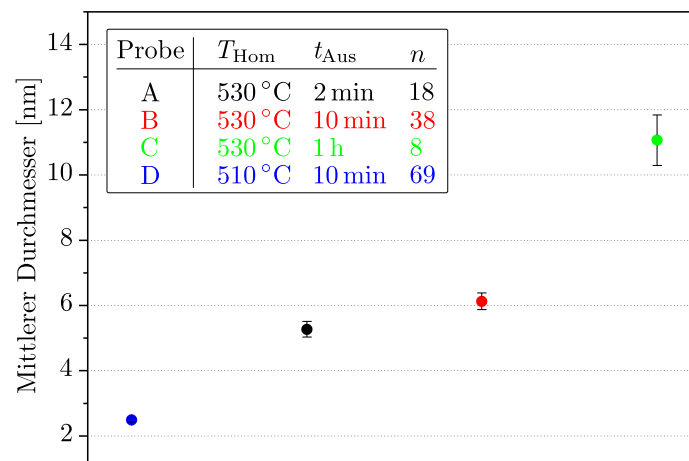
### Leerstellensegregation

In den Proben A bis D aus Tabelle 6.1 konnte mittels STEM-Messungen die Bildung von Guinier-Preston-Zonen nachgewiesen werden. Abbildung 6.6 zeigt ein Korn mit GP-Zonen (Probe B). Die darin zu sehenden Monolagen unterscheiden sich stark in ihrer Größe und heben sich unterschiedlich deutlich von der Matrix ab. Abbildung 6.7 zeigt einen Vergleich der mittleren Durchmesser der GP-Zonen der Proben A bis D.

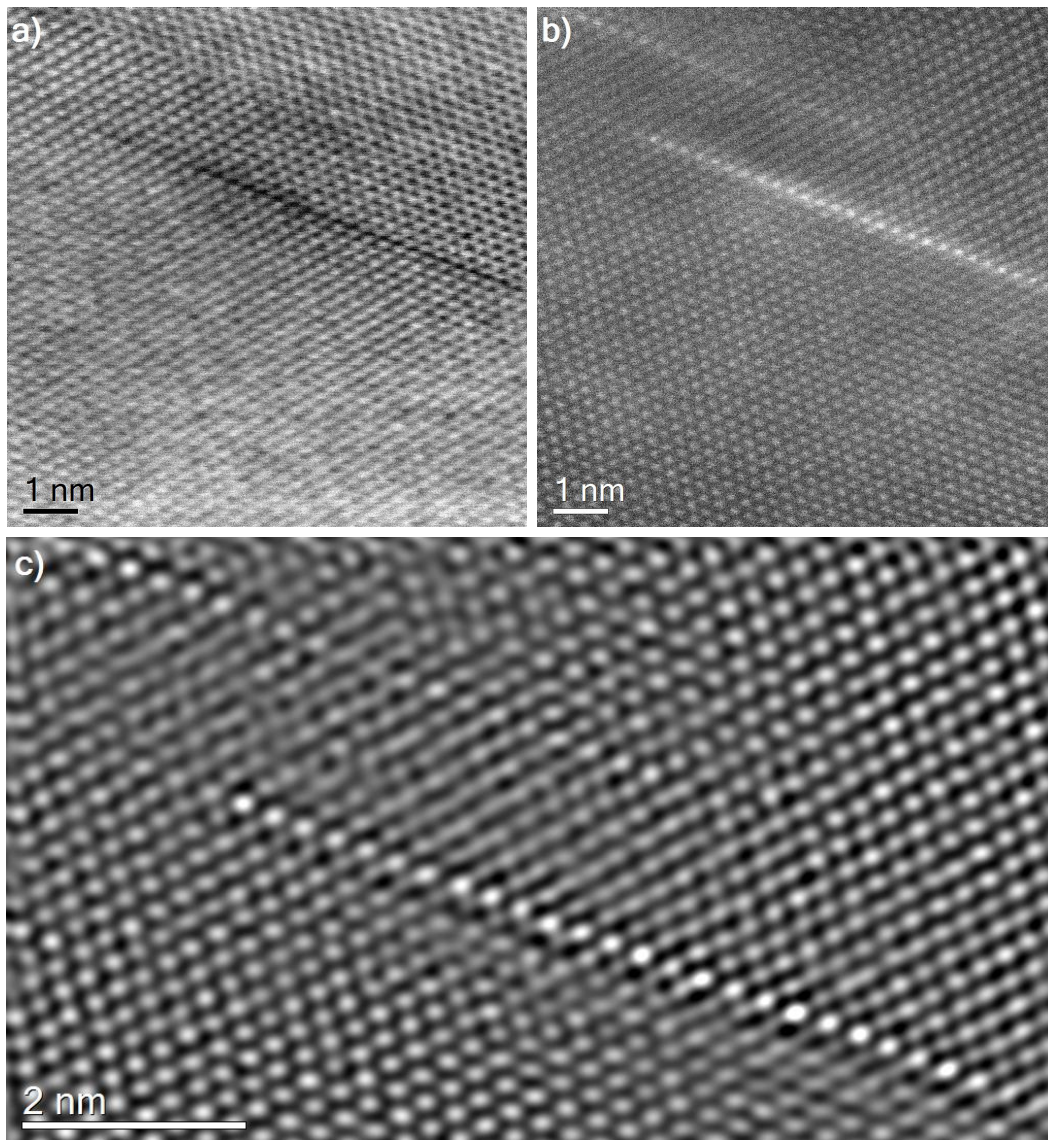
In Abbildung 6.8 sind hochaufgelöste STEM-Aufnahmen einer GP-Zone dargestellt ( $[110]_{\text{Al}}$  Zonenachse, Probe D). In der Hellfeld-Abbildung 6.8 a) sind die schwereren Kupferatome der GP-Zone als dunkle Linie in der Aluminiummatrix zu erkennen. Die Aufnahme zeigt dabei keine Versetzungen an der Aus-

scheidung und in deren Umgebung. Mittels HAADF-Detektor im Dunkelfeld-STEM, 6.8 b), lässt sich die GP-Zone atomar aufgelöst darstellen. Abbildung 6.8 c) zeigt die fouriergefilterte Dunkelfeld-Aufnahme. Anhand der Abbildung lässt sich die Ausscheidung als Monolage identifizieren. Eine Zuordnung zur  $\theta'$ -Phase kann somit ausgeschlossen werden.

Für die gezeigten Mittelwerte aus Abbildung 6.7 wurden nur jene Monolagen vermessen, die sich deutlich von der Matrix abgrenzen ließen. Außerdem wurde auf eine Auswertung der Ausscheidungsdichte verzichtet, da die vorhandenen GP-Zonen eine sehr inhomogene Verteilung über den im TEM durchstrahlbaren Bereich zeigen und nicht in allen Aufnahmen nachweisbar sind. Aus diesen Gründen schwankt die Anzahl der vermessenen GP-Zonen stark (siehe Legende in Abb. 6.7). Auf Grundlage von Abbildung 6.7 lässt sich dennoch ein Zusammenhang zwischen mittlerem Durchmesser der GP-Zonen und Homogenisierungstemperatur  $T_{\text{Hom}}$  sowie Auslagerungsdauer  $t_{\text{Aus}}$  feststellen. Wie der Grafik zu entnehmen ist, steigt der mittlere Durchmesser mit Erhöhung der Homogenisierungstemperatur und zunehmender Auslagerungsdauer an. Eine Erhöhung der Homogenisierungstemperatur  $T_{\text{Hom}}$  führt aufgrund der damit verbundenen Steigerung der Gleichgewichtsleerstellenkonzentration zu einem erhöhten Anteil an Überschussleerstellen nach dem Abschreckvorgang. Dies beschleunigt einerseits die Diffusion im Material, andererseits können Leerstellencluster die Ausscheidungsbildung beeinflussen (siehe Abschnitt 6.1.1).

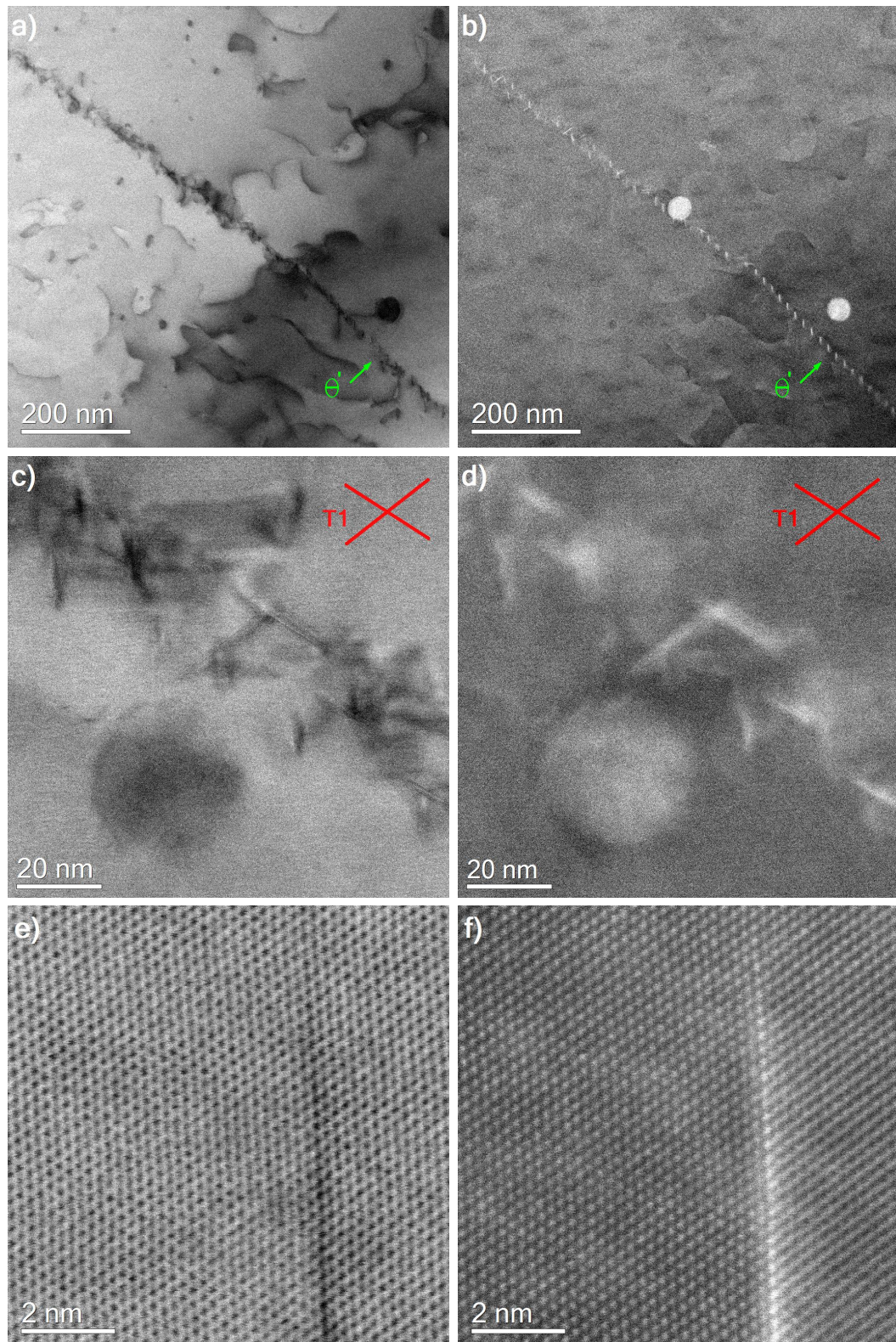


**Abbildung 6.7:** Mittlerer Durchmesser der GP-Zonen bei unterschiedlicher Homogenisierungstemperatur  $T_{\text{Hom}}$  und Auslagerungsdauer  $t_{\text{Aus}}$ . Die Auslagerungstemperatur  $T_{\text{Aus}}$  von 165 °C wurde konstant gehalten. Die Fehlerbalken zeigen den Standardfehler des Mittelwerts.

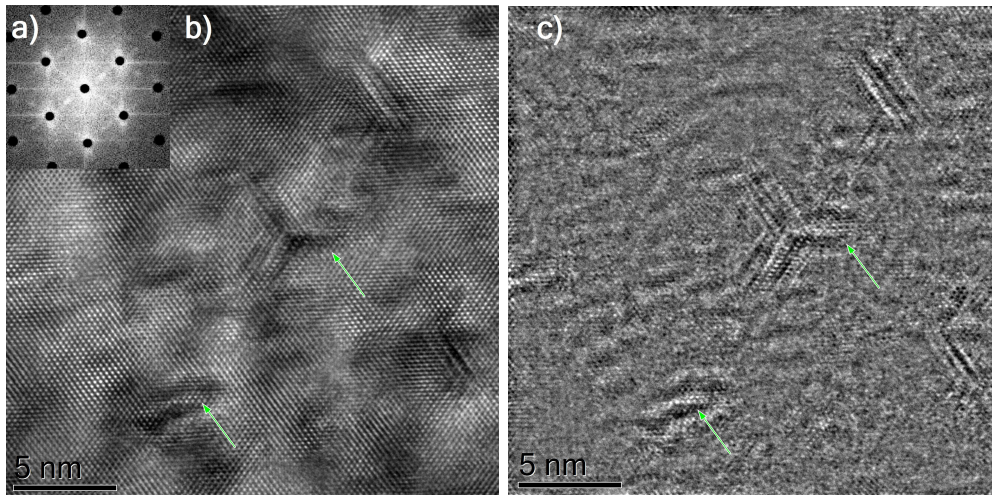


**Abbildung 6.8:** Hochaufgelöste STEM-Aufnahme einer GP-Zone mit  $[110]_{\text{Al}}$ -Zonenachse (Probe D, Tabelle 6.1). a) Im BF-STEM heben sich die schwereren Kupferatome der GP-Zone als dunkle Linie von der Aluminiummatrix ab; es können keine Versetzungen an der Ausscheidung und in deren Umgebung gefunden werden. b) Mittels HAADF-Detektor im DF-STEM lässt sich die GP-Zone atomar aufgelöst darstellen. Abbildung c) zeigt die fouriergefilterte DF-Aufnahme.

Ein Vergleich der Proben B und D zeigt, dass eine höhere Leerstellenkonzentration zu einem schnelleren Wachstum der GP-Zonen führt (siehe Abb. 6.7). Für  $T_{\text{Hom}}=530\text{ °C}$  kommt es bei Auslagerungszeiten bis zu einer Stunde zu keiner vollständigen Auflösung der GP-Zonen. In Abbildung 6.9 ist die Mikrostruktur dieses Auslagerungszustands dargestellt (Probe C,  $T_{\text{Hom}}=530\text{ °C}$ ,  $T_{\text{Aus}}=165\text{ °C}$ ,  $t_{\text{Aus}}=1\text{ h}$ ).



**Abbildung 6.9:** STEM-Aufnahmen Probe C. BF-STEM (links) und DF-STEM (rechts),  $[110]_{Al}$ -Zonenachse. Abb. a) und b): Korngrenze mit  $T_1$ - und  $\theta'$ -Phase. Innerhalb der Körner sind keine  $T_1$ - und  $\theta'$ -Ausscheidungen vorhanden; Position der  $\theta'$ -Phase auf der KG ist markiert. Abb. c) und d): Detailaufnahme der KG mit  $T_1$ -Phase. Abb. e) und f): STEM-Aufnahmen einer GP-Zone im Inneren eines Kornes.



**Abbildung 6.10:** Mikrostruktur der Probe E ( $T_{\text{Hom}}=510\text{ °C}$ ,  $T_{\text{Aus}}=165\text{ °C}$ ,  $t_{\text{Aus}}=30\text{ min}$ ). b) HRTEM mit a) FFT Inset, Zonenachse  $[110]_{\text{Al}}$ . c) Die IFFT Abbildung (ohne Aluminiumgitter) weist  $T_1$ - und  $\theta'$ -Ausscheidungen (grüne Pfeile) auf.

Die STEM-Aufnahmen Abb. 6.9 a) bis d) zeigen eine mit  $T_1$ - und  $\theta'$ -Ausscheidungen besetzte Korngrenze. In der Aluminiummatrix zu beiden Seiten der Korngrenze sind diese Phasen nicht enthalten; in atomarer Auflösung lassen sich jedoch GP-Zonen in den Körnern nachweisen, vgl. Abb. 6.9 b) und f). Bei einer niedrigeren Homogenisierungstemperatur von  $T_{\text{Hom}}=510\text{ °C}$  können bereits nach Auslagerungszeiten von 30 min keine GP-Zonen im Material mehr festgestellt werden (Probe E); TEM-Messungen belegen allerdings Frühstadien der  $T_1$ - und  $\theta'$ -Phase in diesem Auslagerungszustand. Abbildung 6.10 b) zeigt eine HRTEM-Aufnahme der Probe E (Zonenachse  $[110]_{\text{Al}}$ ). Die fouriergefilterte Abbildung aus 6.10 c) weist die zwei Varianten der  $T_1$ -Phase sowie ein frühes Stadium der  $\theta'$ -Phase auf.

Die Entwicklung der Mikrostruktur der gesamten Versuchsreihe ist in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Insgesamt können die folgenden Schlussfolgerungen gezogen werden:

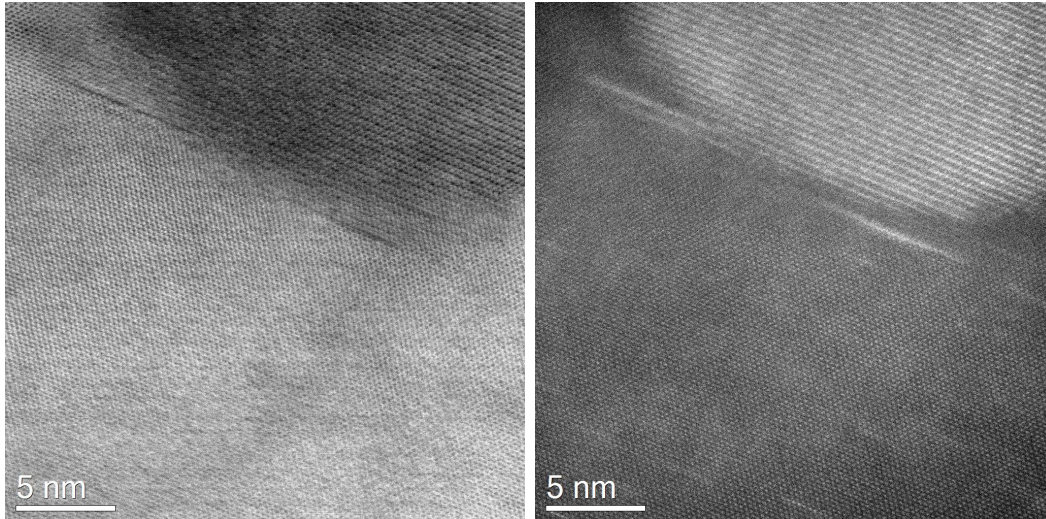
Eine höhere Homogenisierungstemperatur führt zu einem schnelleren Wachstum der GP-Zonen und verschiebt deren Auflösung hin zu längeren Auslagerungszeiten. Die höhere Leerstellenkonzentration steigert somit die Wachstumskinetik der GP-Zonen und verzögert die Bildung der  $\theta'$ - und  $T_1$ -Phase. Unabhängig von der Homogenisierungstemperatur bilden sich Matrixausschei-

Probe	A	B	C	D	E
GP-Zonen	ja	ja	ja	ja	nein
T <sub>1</sub> -Phase	nein	ja (KG)	ja (KG)	nein	ja
θ'-Phase	nein	nein	ja (KG)	nein	ja

**Tabelle 6.2:** Mikrostrukturelle Untersuchung der Versuchsreihe aus Tabelle 6.1; Eine höhere Homogenisierungstemperatur (Probe A bis C) verschiebt die Auflösung der GP-Zonen hin zu längeren Auslagerungszeiten. Matrixausscheidungen der θ'- und T<sub>1</sub>-Phase bilden sich erst nach Auflösung der GP-Zonen.

dungen der θ'- und T<sub>1</sub>-Phase erst nach Auflösung der GP-Zonen. Ohne Kaltverformung beginnt die Ausscheidungsbildung der θ'- und T<sub>1</sub>-Phase an den Korngrenzen; dies konnte für  $T_{\text{Hom}}=530\text{ °C}$  beobachtet werden. Im Fall der niedrigeren Temperatur kommt es zu einer früheren Bildung von Matrixausscheidungen. Dass eine alleinige Bildung von θ'- und T<sub>1</sub>-Ausscheidungen an den Korngrenzen nicht nachgewiesen wurde, liegt vermutlich an einem zu großen Zeitintervall zwischen den Messungen. Außerdem muss nach Auflösung der GP-Zonen das gelöste Kupfer zu den Korngrenzen diffundieren. Da für  $T_{\text{Hom}}=510\text{ °C}$  weniger Überschussleerstellen für die Diffusion im Material zur Verfügung stehen, benötigt dieser Prozess mehr Zeit. Stehen anderweitig günstige Nukleationsorte zur Verfügung, wird die Korngrenzennukleation zugunsten von Matrixausscheidungen unterdrückt. Die vorhandenen GP-Platten ließen sich nicht als Precursor für θ'-Ausscheidungen identifizieren und es konnten in keinem Fall vorhandene GP-Platten als Nukleationsorte für die T<sub>1</sub>-Ausscheidungsbildung nachgewiesen werden. Jedoch zeigten sich die dispersoiden Al<sub>3</sub>Zr-Teilchen als günstige Orte für die GP-Zonen-Nukleation.

STEM-Aufnahmen der Grenzfläche zwischen einem Al<sub>3</sub>Zr-Dispersoid und der Aluminiummatrix werden in Abbildung 6.11 gezeigt. Die Abbildung zeigt mehrere Monolagen, die sich in unmittelbarer Nachbarschaft zur L<sub>12</sub>-Ausscheidung gebildet haben. Da es sich dabei nicht um ein Wachstum der Zirkonebenen in die Matrix hinein handelt und auch keine zirkonhaltigen Phasen in der Legierung AA2195 außer der L<sub>12</sub>-Dispersoide bekannt sind, kann von kupferhaltigen Monolagen ausgegangen werden. Die Intensitätsprofile zweier Bildausschnitte aus Abb. 6.11 sind in den Abbildungen 6.12 und 6.13 dargestellt.



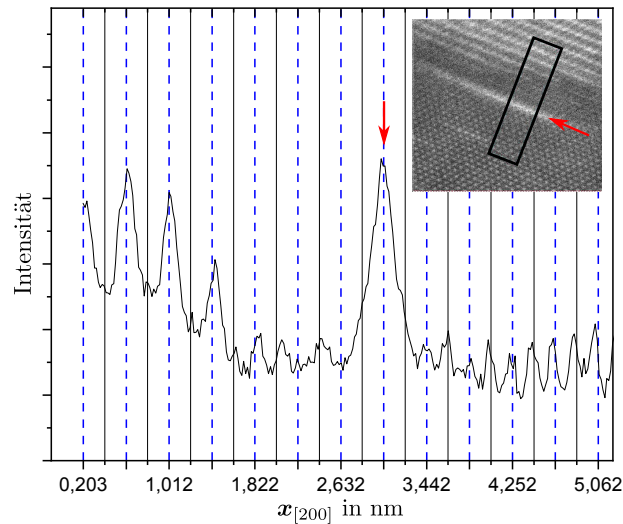
**Abbildung 6.11:** GP-Zonen an  $\text{Al}_3\text{Zr}$ -Dispersoid (Probe B,  $T_{\text{Hom}}=530\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{Aus}}=165\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{Aus}}=10\text{ min}$ ) in BF-STEM (links) und DF-STEM (rechts).

Abbildung 6.12 zeigt eine GP-Zone (roter Pfeil) sowie das benachbarte Gitter von Matrix und Dispersoid. Die Position der Monolage im Intensitätsprofil entspricht der Überstruktur der Zr-Atome innerhalb der  $\text{L}_{12}$ -Ausscheidung (siehe blaue Gitternetzlinien). Durch die Kohärenz von Monolage und Matrix wird der Abstand der (200)-Netzebenen in Aluminium ( $d_{\{200\}} = 0,203\text{ nm}$ ) beibehalten, siehe rechte Seite des Intensitätsprofils.

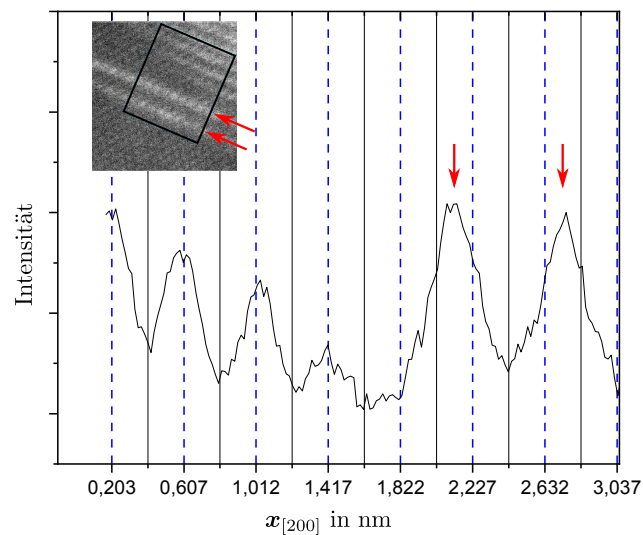
Im Gegensatz dazu zeigen sich an anderer Stelle Änderungen des Netzebenenabstandes durch die an den sphärischen  $\text{L}_{12}$ -Partikeln nukleierten Ausscheidungen, zu sehen im zweiten Bildausschnitt:

Abbildung 6.13 zeigt ein Intensitätsprofil über die  $\text{L}_{12}$ -Schichtabfolge der  $\text{Al}_3\text{Zr}$ -Ausscheidung (siehe linke Seite des Intensitätsprofils) sowie über zwei nukleierte Monolagen (siehe rote Pfeile). Die Monolagen liegen phasenverschoben zur  $\text{L}_{12}$ -Struktur und haben einen Abstand von  $0,64\text{ nm}$ , also ca. den dreifachen (200)-Netzebenenabstand. Dies entspricht zwei Gitterebenen Aluminium zwischen den beiden Monolagen. Bei dieser Anordnung handelt es sich damit nicht um eine GP(II)-Zone, bestehend aus zwei Monolagen Kupfer mit drei dazwischenliegenden Ebenen Aluminium.

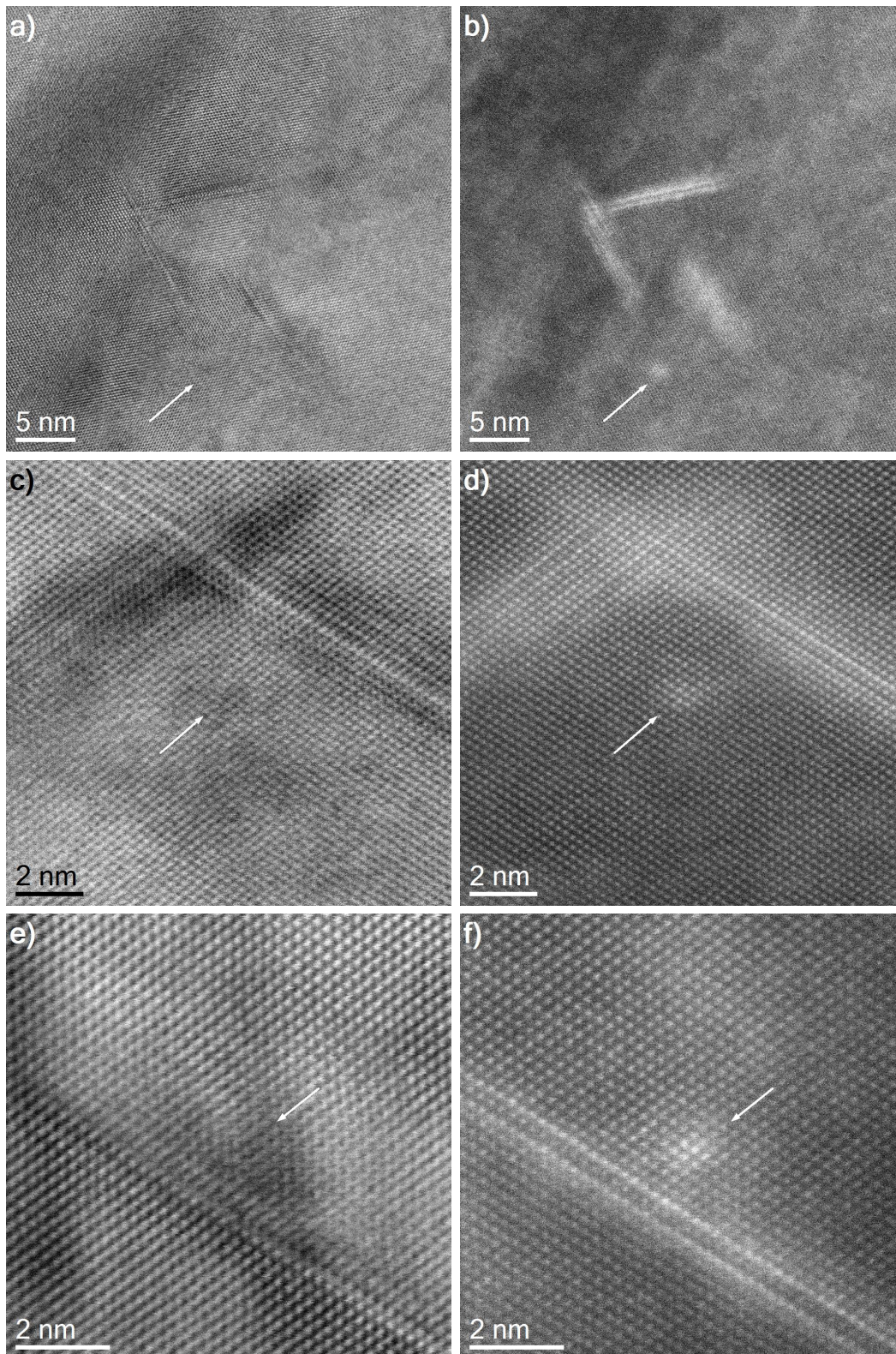
Diese Beispiele zeigen, dass die Nukleation an  $\text{Al}_3\text{Zr}$ -Ausscheidungen nicht zwingend auf einem der beiden  $\text{L}_{12}$ -Überstrukturgitter erfolgen muss.



**Abbildung 6.12:** Ausschnitt aus 6.11, Probe B. Intensitätsprofil über GP-Zone und benachbartem Matrixgitter sowie  $\text{Al}_3\text{Zr}$ -Dispersoid. Die Position der Monolage im Intensitätsprofil (roter Pfeil) entspricht der Überstruktur der Zr-Atome innerhalb der  $L_{12}$ -Ausscheidung (blaue Gitternetzlinien). Durch die Kohärenz von Monolage und Matrix wird der (200)-Netzebenenabstand in Aluminium mit  $d_{\{200\}} = 0,203$  nm eingehalten (siehe rechte Seite des Intensitätsprofils).



**Abbildung 6.13:** Ausschnitt aus 6.11, Probe B. Intensitätsprofil über zwei nukleierte Monolagen und das  $\text{Al}_3\text{Zr}$ -Dispersoid. Die Monolagen liegen phasenverschoben zur  $L_{12}$ -Struktur und haben einen Abstand von  $0,64$  nm; dies entspricht ca. dem dreifachen (200)-Netzebenenabstand in Aluminium ( $d_{\{200\}} = 0,203$  nm) bzw. zwei Netzebenen Aluminium zwischen den Monolagen. Bei dieser Anordnung handelt es sich damit nicht um eine GP(II)-Zone, bestehend aus zwei Monolagen Kupfer mit drei dazwischenliegenden (200)-Ebenen Aluminium.



**Abbildung 6.14:** Atomare Segregation im Bereich von  $T_1$ -Ausscheidungen, BF-STEM (links) und DF-STEM (rechts),  $[110]_{Al}$ -Zonenachse. Abb. (a) und (b): Probe B; Abb. (c) bis (f): Probe C. DF-STEM: Segregation von Atomen mit  $m > m_{Al}$  in Cluster (siehe Pfeile). BF-STEM: In Aufnahmen höherer Vergrößerung ist eine dunkle Schattierung an Cluster-Positionen sowie die Störung des Matrixgitters zu erkennen.

## Segregation von Fremdatomen

In verschiedenen Zuständen und an mehreren Positionen konnte eine Anreicherung von Atomen nahe der  $T_1$ -Phase festgestellt werden. Es handelt sich dabei um eine Segregation von schwereren Legierungselementen innerhalb der Aluminiummatrix, die sich in STEM-DF-Aufnahmen als ca. 1 nm große Cluster abbilden ließen (siehe Abbildung 6.14). In Aufnahmen höherer Vergrößerung zeigt sich auch in STEM-BF-Aufnahmen eine dunkle Schattierung an der entsprechenden Position (siehe Abb. 6.14 c und e). Dabei tritt außerdem eine Störung der atomaren Auflösung aufgrund von Verzerrungen des Matrixgitters durch die Anreicherung von Fremdatomen auf (siehe Abb. 6.14 e).

Aufgrund des Kontrastes in den STEM-Aufnahmen kann es sich bei der Segregation nur um eine Anreicherung der schwereren Elemente Kupfer oder Silber handeln; um welche Atomsorte es sich dabei genau handelt, lässt sich nicht zweifelsfrei feststellen. Wie bereits unter Abschnitt 4.2 beschrieben, wurden in mehreren Veröffentlichungen Silberanreicherungen in  $T_1$ -Ausscheidungen gefunden [95, 100]. Über die Existenz von magnesium- und kupferhaltigen Precursor-Phasen wird ebenfalls in mehreren Arbeiten berichtet [95, 102, 103].

### 6.1.3 Schlussfolgerungen

Im Folgenden werden die in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Beobachtungen zusammengefasst und zueinander in Beziehung gesetzt. Dabei wird auch auf die unter Kapitel 4 genannten Einflussfaktoren auf die Ausscheidungsbildung eingegangen.

In den Abschnitten 6.1.1 und 6.1.2 wurden alle für Al-Cu-Li-x-Legierungen relevanten Keimbildungsorte untersucht. In den meisten Fällen spielen Versetzungen dabei eine zentrale Rolle. Im Fall einer  $T_1$ -Bildung an Korngrenzen oder Versetzungsringen ist dies offensichtlich: An der Versetzung ist die für eine Nukleation notwendige Verzerrungsenergie reduziert; dies macht den Beginn der Keimbildung an diesen Orten wahrscheinlich (siehe Abschnitt 2.1). Des Weiteren ist eine Segregation von Kupfer und Lithium für eine  $T_1$ -Phasenbildung notwendig. Versetzungen wirken dabei als Senken für gelöste Legierungselemente. Versetzungsringe stellen so ebenfalls günstige Nukleationsorte dar (siehe Abb. 6.2) und können im späteren Auslagerungszustand zu auffälligen  $T_1$ -

Konfigurationen führen (siehe Abb. 6.5).

In der Vergangenheit wurden Vermutungen über die Existenz von magnesium- und kupferhaltigen  $T_1$ -Precursor-Phasen angestellt [95, 102, 103, 104]. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht beobachtet werden. So zeigte sich zwar eine Segregation von Fremdatomen in der Umgebung der  $T_1$ -Ausscheidungen, diese traten jedoch in Form von Clustern auf und nicht als Precursor-Phasen (siehe Abb. 6.14).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden GP-Zonen in Proben unterschiedlicher Zustände beobachtet. Variationen der Homogenisierungstemperatur und Auslagerungsdauer führten dabei wie zu erwarten zu einer veränderten Wachstums-kinetik (siehe Abb. 6.7). GP-Zonen als Nukleationskeime wurden jedoch in keinem Fall beobachtet. GP- und GP(II)-Zonen nukleierten innerhalb der Matrix und an  $Al_3Zr$ -Dispersoiden (siehe Abb. 6.12 und 6.13). Die von Gao et al. beschriebenen GP-Zonen auf (111)-Ebenen [104] konnten nicht festgestellt werden. Es wird vermutet, dass es sich bei den  $GP_{111}$ -Zonen aus besagter Veröffentlichung um Stapelfehler handelt. Hierfür spricht auch, dass diese in keiner späteren Veröffentlichung einwandfrei belegt werden konnten.

Die eigenen mikrostrukturellen Untersuchungen zeigten, dass sich Matrixausscheidungen der härtenden  $T_1$ - und  $\theta'$ -Phase erst nach Auflösung der GP-Zonen bilden. Die unter Abbildung 6.14 dargestellte Clusterbildung in der Umgebung der  $T_1$ -Ausscheidungen stammt vermutlich von solch aufgelösten GP-Zonen. Da Versetzungen für GP-Zonen günstige Nukleationsorte darstellen, ist eine Anreicherung der Versetzungen mit Kupfer nach Auflösung der GP-Zonen sehr wahrscheinlich. Die Nukleation der  $T_1$ -Phase im weiteren Verlauf der künstlichen Alterung findet vermutlich an diesen kupferreichen Versetzungen statt.

Als Schlussfolgerung lassen sich für die untersuchte Legierung folgende Kernaussagen treffen:

Versetzungen stellen den Großteil an Nukleationsorten für die härtenden Phasen. Dies wird gefördert durch eine Segregation von Legierungselementen an den Versetzungen, z.B. durch die Auflösung der daran nukleierten GP-Zonen. Außerdem findet die  $T_1$ -Nukleation aller Wahrscheinlichkeit nach nicht über eine Precursor-Phase statt.

Der Einfluss einer Materialverformung durch die Einbringung von Versetzungen in AA2195 wird im folgenden Kapitel untersucht.

## 6.2 Heterogene Nukleation an Versetzungen

In mehreren Untersuchungen zu ausscheidungsgehärteten Al-Cu-Li-Legierungen wurde die Anisotropie der mechanischen Eigenschaften festgestellt und Versuche zur Abschwächung derselben unternommen [27, 132, 133]. Viele Veröffentlichungen setzen dabei den Fokus auf die Analyse vorhandener Anisotropien anhand mechanischer Testverfahren mit unterschiedlicher Orientierung der Prüfkörper. Auch zur Legierung AA2195 liegen hierfür Ergebnisse vor: Es-Said et al. stellen einen Zusammenhang zwischen den mechanischen Eigenschaften und der Verformungsrichtung dar, indem sie den Winkel zwischen Rollrichtung des Bleches und Kaltverformung variieren [134]. Johnston et al. untersuchen die anisotropen mechanischen Eigenschaften mittels kreuzförmiger Prüfkörper [135]. Nur wenige Studien beschäftigen sich mit dem Einfluss der Ausscheidungsverteilung auf die mechanische Anisotropie [33, 136, 137]. Kim und Lee [137] lieferten hierzu einen wichtigen Beitrag: An der Legierung AA2090 stellen sie den starken Einfluss einer inhomogenen  $T_1$ -Verteilung auf die mechanischen Eigenschaften fest [137]. Sechzehn Jahre später untersuchen Tian-Zhang et al. den Zusammenhang zwischen Ausscheidungsbildung und einer anisotropen Streckgrenze in AA2198 [136]. Eine vergleichende Analyse der unterschiedlichen Gleitebenen durch eine Zielpräparation erfolgte in keiner der Studien.

Auch im Fall der Legierung AA2195 führt die heterogene Ausscheidungsbildung an Versetzungen zu einem bedeutenden Anstieg der Festigkeit (siehe Tabelle 3.2). Hierzu werden gezielt Versetzungen als Nukleationskeime für die härtenden Phasen ins Material eingebracht (siehe Kapitel 3.3.1). Den größten Beitrag zur Festigkeitssteigerung liefert die härtende  $T_1$ -Phase.

Anhand der Verteilung der Ausscheidungen, die sich durch Nukleation an Versetzungen gebildet haben, lassen sich somit Rückschlüsse auf den  $T_1$ -Nukleationsmechanismus ziehen:

Ist die Verteilung der Ausscheidungen im gehärteten Material isotrop, so ist die Art der Versetzung – definiert durch Burgersvektor und Linienrichtung – für den Bildungsmechanismus irrelevant. In diesem Fall fördert allein die Gitterstörung durch den eindimensionalen Defekt die Keimbildung. Lässt sich hingegen eine anisotrope Ausscheidungsbildung feststellen, d.h. unterscheiden sich die (111)-Ebenen in ihrer Ausscheidungsdichte, so gibt es Typen von Versetzungen, die bevorzugt zur  $T_1$ -Bildung beitragen.

Ziel der in den folgenden Abschnitten dargestellten Experimente ist die Analyse der Mikrostruktur auf unterschiedlichen (111)-Ebenen. Dabei soll die Ausscheidungsverteilung auf eine mögliche Anisotropie untersucht werden und die bisher gültige These zur Ausscheidungs nucleation von Cassada et al. [71, 94] (siehe Kapitel 4.1) überprüft werden.

### 6.2.1 Verformung und Gleitsysteme

Während des Härtungsprozesses zum T8-Zustand werden durch Kaltverformung Versetzungen ins Material eingebracht (siehe Kapitel 3.3.1). Im Rahmen dieser Arbeit geschah dies durch eine Zugverformung.

Die Versetzungsbewegung auf den Gleitebenen ist dabei abhängig von deren Orientierung zur angelegten Spannung. Durch die Zugverformung lässt sich so eine gezielte Aktivierung einzelner Gleitsysteme erreichen. Das sogenannte „aktive“ Gleitsystem, das die höchste Schubspannung erfährt, ist Hauptträger der Versetzungsbewegung und erzeugt dadurch die meisten Versetzungen.

Für eine Analyse der Ausscheidungsverteilung im gehärteten Zustand ist eine Unterscheidung der einzelnen Gleitebenen notwendig: Je mehr Versetzungsbewegung auf einer Ebene stattfindet, desto mehr Versetzungen dieses Typs, mit dem entsprechendem Burgersvektor, stehen als heterogene Nukleationsstellen für die Ausscheidungsbildung zur Verfügung.

Im Folgenden wird die Bestimmung des aktiven Gleitsystems kurz erläutert.

In einem Einkristall wird der Beginn der plastischen Verformung bei angelegter Zugspannung durch die Streckgrenze des Materials festgelegt. Das Maß an plastischer Verformung und damit an Versetzungsbewegung im Material ergibt sich aus der resultierenden Schubspannung  $\tau$ . Diese lässt sich aus der Orientierung der Zugspannung  $\sigma$  relativ zu den Gleitsystemen wie folgt berechnen [23]:

$$\tau = \sigma \cos \lambda \cdot \cos \kappa \quad (6.1)$$

In obiger Gleichung bezeichnet  $\lambda$  den Winkel zwischen Zugrichtung und Gleitrichtung und  $\kappa$  den Winkel zwischen Gleitebenennormale und Zugrichtung. Das Produkt der cosinus  $m_s = \cos \lambda \cdot \cos \kappa$  wird als Schmid-Faktor bezeichnet und gibt an, welches Gleitsystem die höchste resultierende Schubspannung erfährt. In Einkristallen lässt sich so anhand der Schmid-Faktoren das jeweils

## 6.2 Heterogene Nukleation an Versetzungen

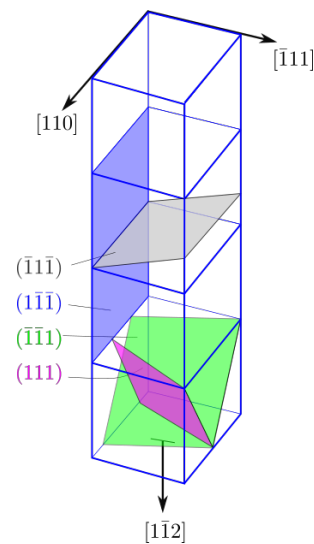
aktive Gleitsystem bestimmen; in polykristallinen Materialien wird anstelle des Schmid-Faktors der Taylor-Faktor verwendet.

In der in Abbildung 6.15 enthaltenen Tabelle sind die Schmid-Faktoren der verschiedenen fcc-Gleitsysteme bei einer Zugverformung in  $[1\bar{1}2]$ -Richtung aufgelistet. Die Zeichnung zeigt die Lage der  $\{111\}$ -Gleitebenen im Kristall.

Liegt die Zugrichtung wie im durchgeführten Experiment auf den Symmetralen der stereographischen Projektion (vgl. Abbildung 6.28), gibt es jeweils zwei Gleitsysteme mit maximalem Schmid-Faktor. Es kommt zur Doppelgleitung. Die Bestimmung der resultierenden Schubspannung anhand der Schmid-Faktoren ist bei Polykristallen allerdings nicht ohne Einschränkung möglich:

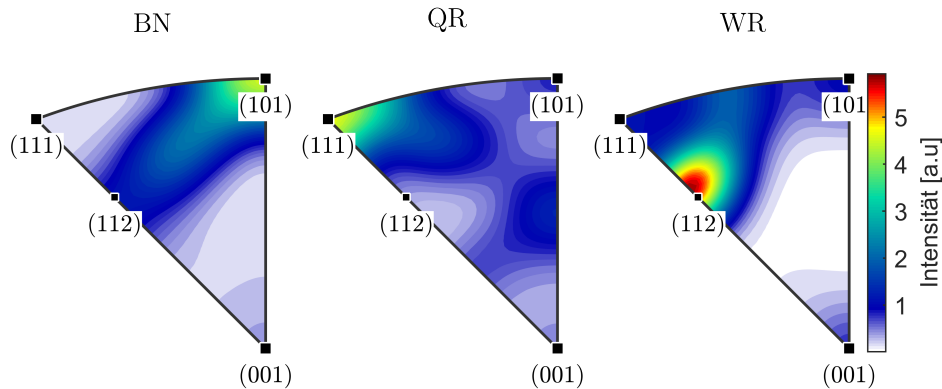
Die Körner eines Gefüges lassen sich nicht unabhängig voneinander verformen, da durch die Orientierungsunterschiede unterschiedliche kritische Schubspannungen in den einzelnen Körnern notwendig sind. Die Haftung der verschiedenen Körner bleibt dabei häufig nur durch die Einbringung zusätzlicher Versetzungen erhalten [17]. Des Weiteren wirken Korngrenzen als Hindernisse für die Versetzungsbewegung, wodurch es zur Aufstauung von Versetzungen und daraus resultierenden zusätzlichen Spannungen in den Nachbarkörnern kommen kann. Wegen der scharfen Textur des vorliegenden Materials ist der Vergleich der verschiedenen Gleitsysteme jedoch möglich (siehe Abschnitt 6.2.2).

Gleit-ebene	Gleit-richtung	$m_S$
(111)	$[10\bar{1}]$	0,14
	$[0\bar{1}1]$	0,41
	$[1\bar{1}0]$	0,27
$(1\bar{1}\bar{1})$	$[\bar{1}0\bar{1}]$	0
	$[110]$	0
	$[01\bar{1}]$	0
$(\bar{1}\bar{1}1)$	$[\bar{1}01]$	0,27
	$[011]$	0,27
	$[110]$	0
$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$[101]$	0,41
	$[0\bar{1}\bar{1}]$	0,14
	$[1\bar{1}0]$	0,27



**Abbildung 6.15:** Schmid-Faktoren  $m_S$  für jedes der 12 fcc Gleitsysteme bei einer Zugspannung in  $[1\bar{1}2]$ -Richtung. Rechts: Lage der  $\{111\}$ -Ebenen im Kristall.

## 6.2.2 Textur des Probenmaterials



**Abbildung 6.16:** Inverse Polfiguren aus EBSD-Messungen des verwendeten Probenmaterials [138]. Probenorientierungen in Blechnormale (BN), Querrichtung (QN) und Walzrichtung (WR). Hieraus wird die für Aluminiumbleche typische Messing-Walztextur ersichtlich: In Blechnormale ist eine  $[110]$ -Probenorientierung vorherrschend, in Querrichtung eine  $[\bar{1}11]$ -Probenorientierung, während in Walzrichtung eine  $[1\bar{1}2]$ -Probenorientierung vorliegt.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Zugproben handelt es sich um Bleche der Legierung AA2195 mit scharfer Walztextur.

Man spricht von einer Textur, wenn in polykristallinen Materialien die einzelnen Kristallite nicht regellos orientiert sind, sondern bestimmte Orientierungen gehäuft auftreten. Sie entsteht beispielsweise durch Rekristallisation oder durch Umformprozesse. Liegt eine Textur vor, sind Eigenschaften wie Festigkeit, Korrosionsbeständigkeit oder Leitfähigkeit nicht mehr wie im polykristallinen Material isotrop. Je schärfer die Textur eines Werkstücks ist, d.h. je mehr Kristallite die Vorzugsorientierung zeigen, desto eher gleichen die Eigenschaften denen eines Einkristalls.

Abbildung 6.16 zeigt die inversen Polfiguren aus EBSD-Messungen (*Electron Backscatter Diffraction*, dt. Elektronenrückstreubeugung) des verwendeten Materials [138]. Die Anteile des Elektronenstrahls, die an den Metallebenen elastisch gestreut werden, erzeugen zusammen ein charakteristisches Beugungsbild, das so genannte Kikuchi-Pattern. Darin sind die Orientierungsbeziehungen der Kristallite zueinander enthalten. Mittels geeigneter Software lässt sich aus vielen solcher Beugungsbilder eine Orientierungsverteilung für den Polykristall erstellen. Eine gebräuchliche Darstellungsform der Orientierungsverteilung sind

die in Abb. 6.16 gezeigten inversen Polfiguren. Die Intensitätsskala gibt die relative Häufigkeit der Kristallite an, die die jeweilige Orientierung aufweisen.

Aus Abbildung 6.16 wird die typische fcc-Walztextur des Probenmaterials ersichtlich: In Blechnormale ist eine  $[110]$ -Probenorientierung vorherrschend, während in Walzrichtung eine  $[1\bar{1}2]$ -Probenorientierung vorliegt. In Querrichtung ergibt sich eine  $[\bar{1}11]$ -Probenorientierung.

Diese Vorzugsorientierung wird auch als Messing-Lage bezeichnet. Die übliche Indizierung dieser Orientierung lautet  $\{110\} \langle 112 \rangle$ , dabei gibt die geschweifte Klammer jene Ebenenschar an, die bei Vorzugsorientierung senkrecht zur Blechnormale steht, die zweite Klammer gibt die Kristallrichtung an, welche bei Vorzugsorientierung entlang der Walzrichtung liegt. [139]

Die in Abb. 6.16 dargestellte Messung gibt außerdem Aufschluss über eine zweite, weniger häufig auftretende Orientierung im verwendeten Material: Die Kupfer-Lage hat die Orientierung  $\{112\} \langle 111 \rangle$  und ist ebenfalls eine typische Komponente der Walztextur von fcc-Metallen. [139]

Da die Messing-Lage im Material jedoch weitaus stärker ausgeprägt ist, bezieht sich die Probenorientierung in den folgenden Abschnitten auf die Orientierung  $\{110\} \langle 112 \rangle$  der gewalzten Bleche.

Durch die starke Textur können für die Auswertung Körner mit identischer Orientierung verwendet werden. Da in diesem Fall der Winkel  $\lambda$  und der Winkel  $\kappa$  für alle untersuchten Körnern gleich ist, kann auch die resultierende Schubspannung desselben Gleitsystems (siehe Abschnitt 6.2.1) in den verschiedenen Körnern als gleich angenommen werden.

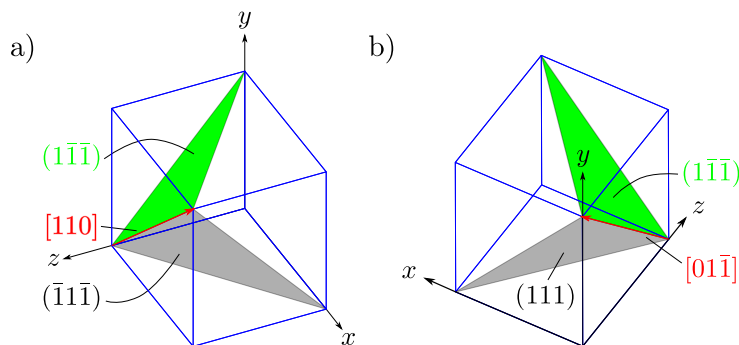
### 6.2.3 Probenorientierung

Zur statistischen Auswertung von Ausscheidungsdichten auf verschiedenen Ebenen wurden zwei unterschiedliche Probenorientierungen gewählt. Ausschlaggebend für die Wahl der Orientierungen ist dabei der Schmid-Faktor jener  $\{111\}$ -Ebenen, deren  $T_1$ -Ausscheidungen im Transmissionselektronenmikroskop in der Seitenansicht dargestellt werden. Auf diese Weise lassen sich jeweils zwei  $\text{Al}_2\text{CuLi}$ -Varianten mit unterschiedlichem Schmid-Faktor anhand einer TEM-Probenorientierung vergleichen. Die Ebenennormale der ersten Orientierung entspricht der  $[110]$ -Kristallrichtung, die der zweiten einer  $[01\bar{1}]$ -Rich-

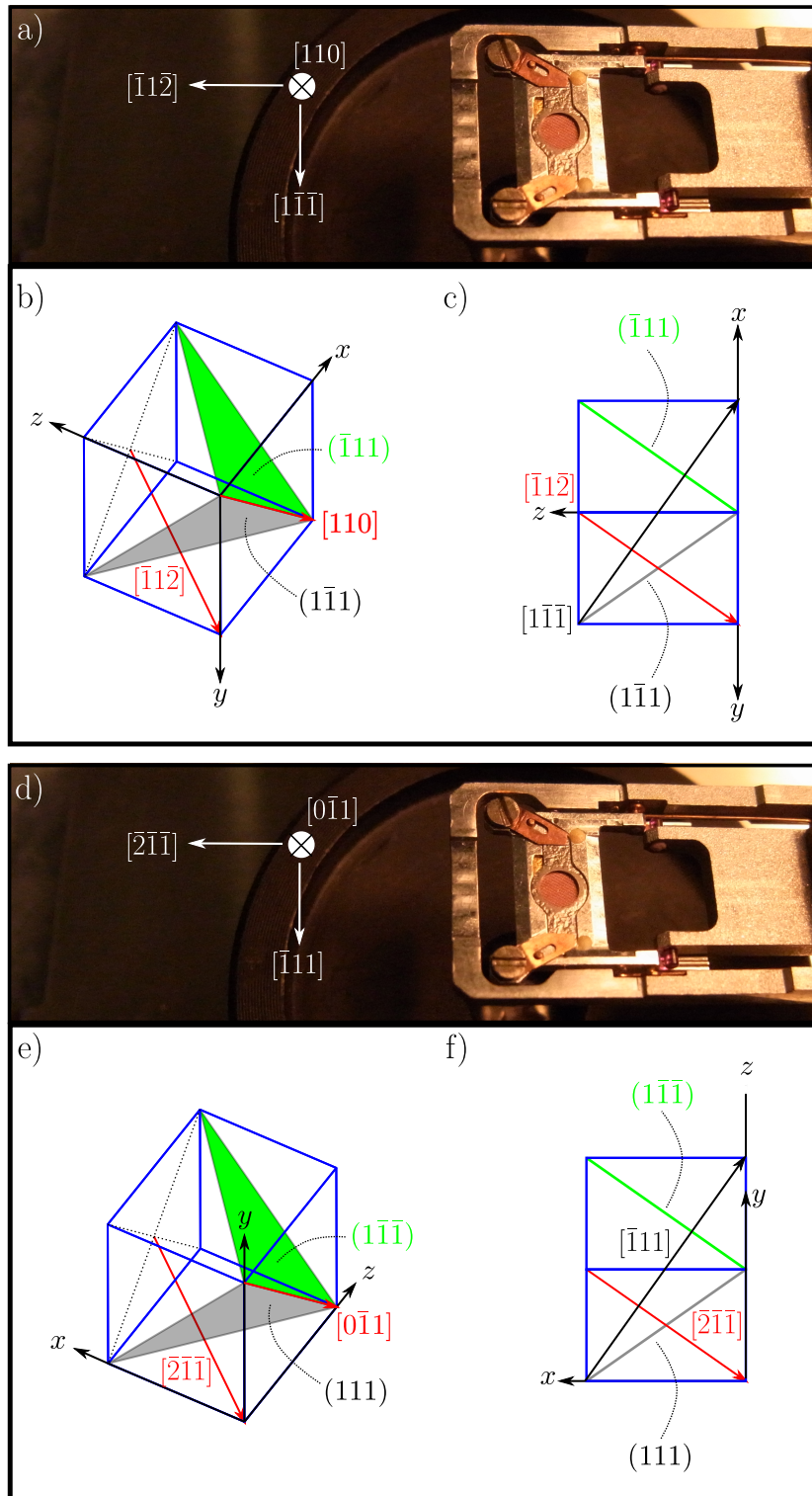
tung. In Abbildung 6.17 sind beide Probenorientierungen mit den in der jeweiligen TEM-Abbildung sichtbaren Gleitebenen dargestellt. TEM-Aufnahmen der  $[110]$ -Probenorientierung zeigen  $T_1$ -Varianten auf der  $(1\bar{1}\bar{1})$ - sowie der  $(\bar{1}1\bar{1})$ -Ebene. Erstere  $T_1$ -Varianten sind auch mit TEM-Aufnahmen der  $[01\bar{1}]$ -Probenorientierung darstellbar. Die zweite sichtbare  $T_1$ -Variante der  $[01\bar{1}]$ -Probenorientierung liegt auf  $(111)$ -Ebenen.

Wie anhand der Werte aus Tabelle 6.15 ersichtlich, ergibt sich für die gewählte  $[01\bar{1}]$ -Probenorientierung ein maximaler Schmid-Faktor von 0,41 auf den  $(111)$ -Ebenen. Für die zweite  $\{111\}$ -Ebenenschar in dieser Orientierung, die  $(1\bar{1}\bar{1})$ -Ebene, ist der Schmid-Faktor Null. In der zweiten Probenorientierung erhält man einen Schmid-Faktor von 0,27 für die  $(\bar{1}1\bar{1})$ -Ebene und erneut Schmid-Faktor 0 für die  $(1\bar{1}\bar{1})$ -Ebene. Demnach zeigt Orientierung b) aus Abbildung 6.17 den maximal möglichen Unterschied in den Schmid-Faktoren beider Ebenen. Für Orientierung a) ist dieser Unterschied geringer. Die Bildauswertung der  $(1\bar{1}\bar{1})$ -Ebene in beiden Probenorientierungen dient dabei außerdem der Kontrolle. Die Ausscheidungsichte auf dieser Ebenenschar sollte bei Verformung übereinstimmen.

Abbildung 6.18 zeigt die Orientierung der eingebauten TEM-Probe sowie die Lage der ausgewerteten  $\{111\}$ -Ebenen im Bild.



**Abbildung 6.17:** Probenorientierung mit  $\{111\}$ -Ebenen. Abb. a)  $[110]$ -Probenorientierung.  $T_1$ -Ausscheidungen auf den Ebenen  $(1\bar{1}\bar{1})$  und  $(\bar{1}1\bar{1})$  werden in den TEM-Abbildungen dargestellt. Abb. b)  $[01\bar{1}]$ -Probenorientierung. Hier liegen die in den TEM-Aufnahmen sichtbaren  $T_1$ -Varianten auf  $(111)$ - und  $(1\bar{1}\bar{1})$ -Ebenen.



**Abbildung 6.18:** Probeneinbau bei  $[110]$ - und  $[01\bar{1}]$ -Orientierung und Lage der  $\{111\}$ -Ebenen. Abbildung a) und d) stellen den orientierten Einbau der Probe in den Halter dar. Abbildung b) und e) zeigen die Einheitszelle; die im TEM-Bild sichtbaren Gleitebenen sind markiert (grau bzw. grün). Abbildung c) und f) zeigen die Gleitebenen in ihrer Darstellung im TEM-Bild.

### 6.2.4 Probenpräparation und Temperaturbehandlung

Für die Probenpräparation ist zunächst eine genaue Kenntnis der Blechtextur notwendig. Um Verwechslungen auszuschließen, wurde die Orientierung der Zugproben zusätzlich zu den in Abb. 6.16 gezeigten Polfiguren mittels Röntgenmessungen überprüft. Die Zugproben wurden in Walzrichtung aus dem Blech gefräst. Die Orientierung der Zugproben und der Bleche für die TEM-Probenpräparation sind in den Abbildungen 6.19 und 6.20 dargestellt.

Eine Zielpräparation, wie unter vorherigem Abschnitt beschrieben, macht zunächst die Bestimmung der Winkel zwischen den Ebenennormalen beider Orientierungen erforderlich.

$$\cos \gamma = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \bar{1} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \Rightarrow \gamma = 60^\circ \quad (6.2)$$

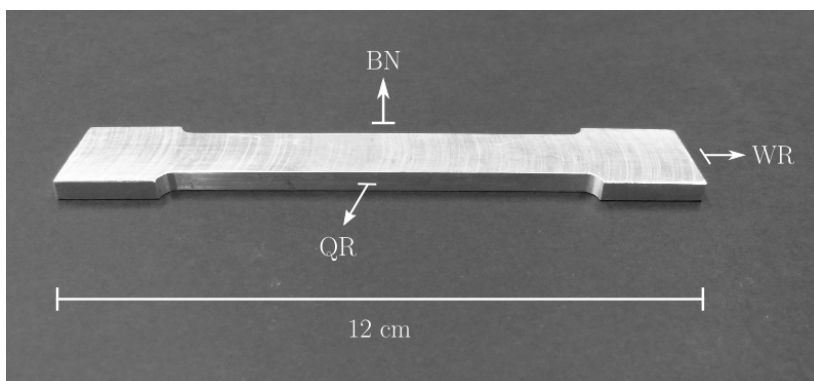


Abbildung 6.19: Orientierung der verwendeten Zugproben.

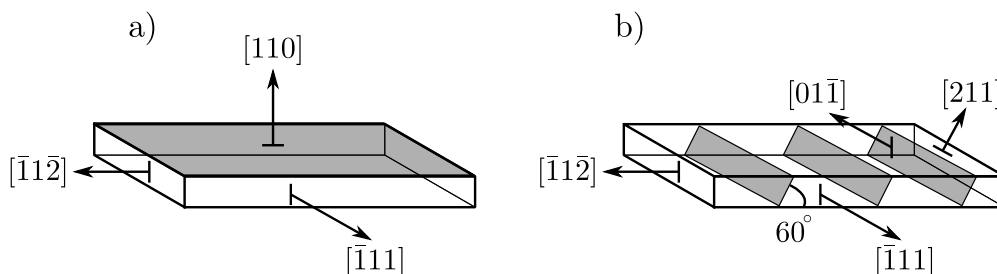


Abbildung 6.20: TEM-Probenpräparation in zwei unterschiedlichen Orientierungen: In a) [110]- und in b) [011]- Orientierung.

	<b>T6</b>		<b>T83</b>		<b>T88</b>	
$\epsilon$	0 %		3 %		8 %	
$T_{\text{Aus}}$	240 °C		240 °C	143 °C *	240 °C	
$t_{\text{Aus}}$	90 s	300 s	90 s	300 s	16 h *	90 s   300 s

**Tabelle 6.3:** Übersicht der thermomechanischen Probenpräparation. Enthalten sind Zugverformung  $\epsilon$ , Auslagerungstemperatur  $T_{\text{Aus}}$  und Auslagerungsdauer  $t_{\text{Aus}}$ . Die Homogenisierung wurde für alle Proben bei  $T_{\text{Hom}}=510\text{ °C}$ ,  $t_{\text{Hom}}=1\text{ h}$  durchgeführt. Im mit \* gekennzeichneten Zustand ( $T_{\text{Aus}}=143\text{ °C}$ ,  $t_{\text{Aus}}=16\text{ h}$ ) erfolgte vor der Zugverformung eine natürliche Alterung für 24 h.

Um den Einfluss der Verformung auf die  $T_1$ -Ausscheidungsbildung zu untersuchen, wurden Zugproben mit zwei unterschiedlichen Verformungsgraden, 3 % und 8 %, sowie eine unverformte Probe als Referenz hergestellt.

Der Verformung vorausgehend wurde eine Lösungsglühung der Zugproben bei  $510\text{ °C}$  für eine Stunde mit anschließendem Abschrecken auf Raumtemperatur vorgenommen. Zur Vermeidung einer Lithiumverarmung im Material während der Homogenisierung fand der Prozess unter Stickstoffatmosphäre statt. Um eine natürliche Alterung der Proben in der ca. 30-minütigen Zeitspanne zwischen Abschreckvorgang und Kaltverformung weitestgehend zu vermeiden, erfolgten Lagerung und Transport in Flüssigstickstoff. Nach der Kaltverformung wurden die Zugproben in kleinere Probenstücke zersägt und in einem Ölbad künstlich gealtert. Zu jedem Verformungsgrad wurden je ein Probenstück für 90 Sekunden, ein weiteres für 5 Minuten künstlich gealtert. Die Warmauslagerung erfolgte bei  $240\text{ °C}$  mit anschließendem Abschrecken auf Raumtemperatur.

Durch die vergleichsweise hohe Temperatur der Warmauslagerung soll eine Keimbildung bevorzugt an Versetzungen ablaufen. Frühstadien der Ausscheidungsbildung wie Guinier-Preston-Zonen werden aufgelöst und stellen so keine Konkurrenz zum Ausscheidungsbeginn an Versetzungen dar. Um den Einfluss von anderweitigen Nukleationskeimen zu untersuchen, wurde außerdem ein Probenstück erst nach einer 24-stündigen natürlichen Alterung zugverformt (3 %) und bei niedriger Temperatur ( $143\text{ °C}$ ) ausgelagert. Durch die niedrigere Temperatur soll eine Auflösung anderweitiger Nukleationskeime wie Frühsta-

dien oder GP-Zonen vermieden werden. Tabelle 6.3 zeigt eine Übersicht der thermomechanischen Präparation.

Da es sich bei den verwendeten Zugproben um texturiertes polykristallines Material handelt, weisen die verschiedenen Körner oftmals Orientierungsunterschiede zueinander auf.

Um eine Vergleichbarkeit der Messungen herzustellen, wurden lediglich Körner mit der zu erwartenden Vorzugsorientierung (innerhalb eines Toleranzbereichs von  $\pm 10^\circ$ ) ausgewertet. Hierzu war bereits während der metallurgischen Präparation eine Markierung der Walzrichtung auf den Proben notwendig. Diese Probenmarkierung mittels Diamantschreiber am Rand der TEM-Proben ist auch im Anschluss an das Elektrolytische Dünnen sichtbar, so dass ein orientierter Probeneinbau in den TEM-Halter erfolgen kann (Vgl. Abb. 6.18).

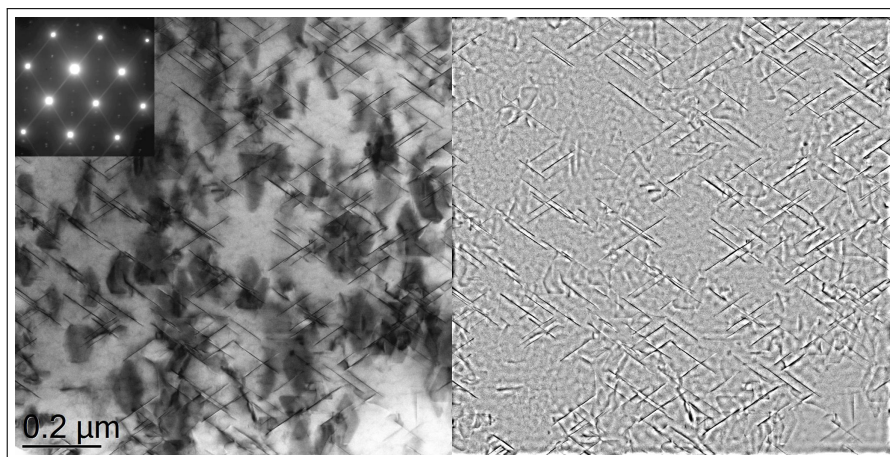
In der TEM/STEM-Bilddarstellung kommt es zu einer Rotation und Spiegelung der Probe. Diese ist zum einen abhängig von dem verwendeten TEM-Probenhalter (beim Einbau eines Doppelkipphalters erfährt die Probe im Gegensatz zum Einfachkipphalter eine Rotation um  $180^\circ$ ) zum anderen auch von den Geräteeinstellungen (durch eine Rotation um  $45^\circ$  in den STEM-Softwareeinstellungen zeigen STEM-Aufnahmen die selbe Bildrotation wie Aufnahmen im TEM-Modus). Welche Symmetrieeoperationen ein Abbild der Probe bis zum digitalen TEM-Bild erfährt, wurde zunächst in Vorversuchen überprüft.

Auf diese Weise können mit Hilfe der Elektronenbeugung Körner mit Vorzugsorientierung ermittelt und die darin enthaltenen Ausscheidungen einer Ebene zugeordnet werden.

### 6.2.5 Messverfahren und Ergebnisse

Ziel der Versuchsreihe ist die Auswertung der  $T_1$ -Ausscheidungsbildung in Abhängigkeit von den Schmid-Faktoren. Zu den Verformungsgraden 0 %, 3 % und 8 % Zugverformung wurden jeweils Proben mit zwei unterschiedlichen Orientierungen ([110]- und  $[01\bar{1}]$ -Probenorientierung) und zwei Auslagerungszeiten (90 Sekunden und 5 Minuten) hergestellt. Die Temperatur der Warmauslagerung betrug 240 °C. Um den Einfluss von anderweitigen Nukleationskeimen zu untersuchen, wurde zusätzlich eine Zugprobe vor einer dreiprozentigen Zugverformung für 24 Stunden natürlich gealtert. Die Warmauslagerung erfolgte in diesem Fall bei 143 °C für 16 Stunden. Entsprechend ihrem thermomechanischen Zustand werden im Folgenden die Proben mit 0 % Verformung auch T6-Proben genannt; die zugverformten Proben werden als T83- bzw. T88-Proben bezeichnet.

An jeder Probe wurden STEM-Messungen an drei verschiedenen Körnern unter gleichen Parametern durchgeführt und die Aufnahmen ausgewertet. Hierzu müssen Probenstellen gleicher Dicke ausgewählt werden. Die Probendicken wurden mittels EELS-Messungen (engl. *Electron Energy Loss Spectroscopy*, siehe auch Abschnitt 5.4) bestimmt. Die anhand der STEM-Aufnahmen ausgewerteten Probenstellen liegen im Bereich einer Probendicke von 0,6 bis 0,7 der inelastischen freien Weglänge  $\lambda_p$ . Bei 200 keV gilt für Aluminium  $\lambda_p = 134$  nm [124]; dies ergibt eine Probendicke von 80-94 nm.



**Abbildung 6.21:** Links: STEM-BF-Aufnahme mit entsprechendem Beugungsbild. Rechts: Aufnahme nach Fourierfilterung zur statistischen Auswertung der  $T_1$ -Ausscheidungen.

## 6 Experimente: Entmischung in AA2195

In Abbildung 6.21 sind das Originalbild einer STEM-Aufnahme mit TEM-Beugungsbild sowie das entsprechende fouriergefilterte Bild dargestellt.

Anhand des fouriergefilterten Bildes wurden die Ausscheidungen gezählt und vermessen. Das TEM-Beugungsbild der identischen Probenstelle dient der Überprüfung der Kornorientierung sowie, falls vorhanden, zur Unterscheidung von  $T_1$ - und  $\theta'$ -Ausscheidungen.

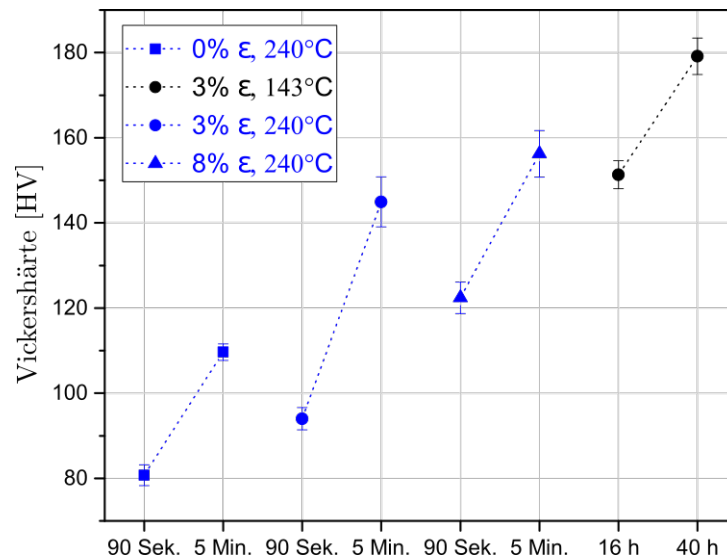
Mittels der TEM-Aufnahmen wurde die Mikrostruktur für jedes Korn  $i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) ausgewertet. Dabei wurden die Anzahl der Ausscheidungen pro vermessene Fläche  $n_{Ai}$ , die mittleren Durchmesser der Ausscheidungen  $\bar{l}_i$  und die Ausscheidungsichte  $\bar{D}_i$  bestimmt. Die Ausscheidungsichte  $\bar{D}_i$  errechnet sich aus der Gesamtlänge der Ausscheidungen pro vermessene Fläche  $A$ . Tabelle 6.4 gibt eine Übersicht der verwendeten Messgrößen.

In Abbildung 6.22 sind die Ergebnisse der Vickers-Härtemessung dargestellt. Zusätzlich zu den Proben der oben genannten TEM-Messungen wurde die Härte einer Probe nach vierzigstündiger Auslagerungszeit bei 143 °C (Verformung 3 % mit vorhergehender natürlicher Alterung) gemessen. So wird der Härteverlauf mit zunehmender Auslagerungszeit jedes Zustandes ersichtlich. Die Werte bilden einen Mittelwert aus jeweils 12 Härtemessungen. Es handelt sich dabei um ein robustes Mittel, bei welchem Maximal- und Minimalwert ausgeschlossen wurden.

$n_i$	Anzahl Ausscheidungen in Korn $i$		
$\bar{l}_i$	mittlerer Durchmesser in Korn $i$	$\bar{l}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{k=1}^{n_i} l_k$	[nm]
$\bar{l}$	mittlerer Durchmesser *	$\bar{l} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \bar{l}_i$	[nm]
$n_{Ai}$	Anzahl pro Fläche $A$ in Korn $i$	$n_{Ai} = \frac{n_i}{A_i}$	$\left[\frac{1}{\text{nm}^2}\right]$
$n_A$	Anzahl pro Fläche $A$ *	$n_A = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{n_i}{A_i}$	$\left[\frac{1}{\text{nm}^2}\right]$
$\bar{D}_i$	Ausscheidungsichte in Korn $i$	$\bar{D}_i = \frac{1}{A_i} \sum_{k=1}^{n_i} l_k$	$\left[\frac{\text{nm}}{\text{nm}^2}\right]$
$\bar{D}$	Ausscheidungsichte *	$\bar{D} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 (\bar{l}_i \cdot n_{Ai})$	$\left[\frac{\text{nm}}{\text{nm}^2}\right]$

**Tabelle 6.4:** Übersicht der verwendeten Messgrößen. Die mit \* gekennzeichneten Größen sind in Tabelle 6.5 bis 6.7 enthalten.

Tabelle 6.5 bis Tabelle 6.7 stellen die Ergebnisse der TEM-Messungen da. Alle darin gezeigten Werte bilden den Mittelwert aus den Messungen an den drei Körnern  $i$ . Zugunsten einer verbesserten Lesbarkeit der Tabellen ist die Standardabweichung darin nicht enthalten. Für eine Diskussion der Streuung der Messwerte  $\bar{l}_i$  bzw.  $n_{A_i}$  ( $i = 1, 2, 3$ ) wird auf Kapitel 6.2.7 verwiesen. Die Verteilung der Dichtewerte  $\bar{D}_i$  wird in den Abbildungen 6.23 und 6.24 gezeigt.



**Abbildung 6.22:** Ergebnisse der Härtemessungen. Jeder Datenpunkt bildet den Mittelwert aus zehn Härtemessungen; die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung. Blau: Zugverformung ohne vorhergehende natürliche Alterung. Schwarz: Zugverformung mit vorhergehender natürlicher Alterung (24 h).

6 Experimente: Entmischung in AA2195

a) Anzahl $T_1$ pro Fläche [ $\#/\mu\text{m}^2$ ], $T = 240\text{ }^\circ\text{C}$ ; $t = 90\text{ Sek.}$					
Orient.	Ebene	$m_S$ max.	$\epsilon = 0$	$\epsilon = 3\%$	$\epsilon = 8\%$
[110]	( $1\bar{1}\bar{1}$ )	0	—	189	200
[110]	( $\bar{1}1\bar{1}$ )	0,27	—	60	123
[01 $\bar{1}$ ]	( $1\bar{1}\bar{1}$ )	0	—	137	192
[01 $\bar{1}$ ]	(111)	0,41	—	168	314

b) Anzahl $T_1$ pro Fläche [ $\#/\mu\text{m}^2$ ], $T = 240\text{ }^\circ\text{C}$ ; $t = 5\text{ Min.}$					
Orient.	Ebene	$m_S$ max.	$\epsilon = 0$	$\epsilon = 3\%$	$\epsilon = 8\%$
[110]	( $1\bar{1}\bar{1}$ )	0	—	192	204
[110]	( $\bar{1}1\bar{1}$ )	0,27	—	91	113
[01 $\bar{1}$ ]	( $1\bar{1}\bar{1}$ )	0	—	121	179
[01 $\bar{1}$ ]	(111)	0,41	—	154	330

c) Anzahl $T_1$ bzw. $\theta'$ [ $\#/\mu\text{m}^2$ ], $T = 143\text{ }^\circ\text{C}$ ; $t = 16\text{ h}$					
Orient.	Ebene	$T_1$		$\theta'$	
		$\epsilon = 3\%$		Ebene	$\epsilon = 3\%$
[110]	( $1\bar{1}\bar{1}$ )	110		(001)	530
[110]	( $\bar{1}1\bar{1}$ )	212			
[01 $\bar{1}$ ]	( $1\bar{1}\bar{1}$ )	156		(010)	568
[01 $\bar{1}$ ]	(111)	143			

**Tabelle 6.5:** Anzahl der  $T_1$ - und  $\theta'$ - Ausscheidungen pro Fläche [ $\#/\mu\text{m}^2$ ] auf verschiedenen  $\{111\}$ -Ebenen. Proben in [110]- oder [01 $\bar{1}$ ]-Orientierung mit Verformungsgrad  $\epsilon=0\%$ ,  $3\%$  oder  $8\%$ . Zu jeder  $\{111\}$ -Ebene ist der maximale Schmid-Faktor  $m_S$  aufgeführt. a) T6-, T83- und T88-Zustand mit  $T = 240\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 90\text{ Sek.}$  b) T6-, T83- und T88-Zustand mit  $T = 240\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 5\text{ Min.}$  c) T83-Zustand (nat. Alterung für 24 h) mit  $T = 143\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 16\text{ h.}$

## 6.2 Heterogene Nukleation an Versetzungen

a) Dichte  $T_1$  [ $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ ],  $T = 240\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 90\text{ Sek.}$

Orient.	Ebene	$m_S$ max.	$\epsilon = 0$	$\epsilon = 3\%$	$\epsilon = 8\%$
[110]	( $1\bar{1}\bar{1}$ )	0	—	4,8	6,5
[110]	( $\bar{1}1\bar{1}$ )	0,27	—	1,2	3,8
[01 $\bar{1}$ ]	( $1\bar{1}\bar{1}$ )	0	—	4,2	7,0
[01 $\bar{1}$ ]	(111)	0,41	—	4,9	12,4

b) Dichte  $T_1$  [ $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ ],  $T = 240\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 5\text{ Min.}$

Orient.	Ebene	$m_S$ max.	$\epsilon = 0$	$\epsilon = 3\%$	$\epsilon = 8\%$
[110]	( $1\bar{1}\bar{1}$ )	0	—	12,7	10,5
[110]	( $\bar{1}1\bar{1}$ )	0,27	—	6,2	5,1
[01 $\bar{1}$ ]	( $1\bar{1}\bar{1}$ )	0	—	9,3	11,1
[01 $\bar{1}$ ]	(111)	0,41	—	12,3	21,7

c) Dichte  $T_1$  bzw.  $\theta'$  [ $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ ],  $T = 143\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 16\text{ h}$

Orient.	$T_1$		$\theta'$	
	Ebene	$\epsilon = 3\%$	Ebene	$\epsilon = 3\%$
[110]	( $1\bar{1}\bar{1}$ )	4,8	(001)	17
[110]	( $\bar{1}1\bar{1}$ )	8,1		
[01 $\bar{1}$ ]	( $1\bar{1}\bar{1}$ )	6,3	(010)	14,5
[01 $\bar{1}$ ]	(111)	5,9		

**Tabelle 6.6:** Dichte der  $T_1$ - und  $\theta'$ - Ausscheidungen in [ $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ ] auf verschiedenen  $\{111\}$ -Ebenen. Proben in [110]- oder [01 $\bar{1}$ ]-Orientierung mit Verformungsgrad  $\epsilon=0\%$ ,  $3\%$  oder  $8\%$ . Zu jeder  $\{111\}$ -Ebene ist der maximale Schmid-Faktor  $m_S$  aufgeführt. a) T6-, T83- und T88-Zustand mit  $T = 240\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 90\text{ Sek.}$  b) T6-, T83- und T88-Zustand mit  $T = 240\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 5\text{ Min.}$  c) T83-Zustand (nat. Alterung für 24h) mit  $T = 143\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 16\text{ h}$ .

6 Experimente: Entmischung in AA2195

a) Mittlerer Durchmesser  $T_1$  [nm],  $T = 240^\circ\text{C}$ ;  $t = 90$  Sek.

Orient.	Ebene	$m_S$	$\epsilon = 0$	$\epsilon = 3\%$	$\epsilon = 8\%$
[110]	(1 $\bar{1}\bar{1}$ )	0	—	26	32
[110]	( $\bar{1}1\bar{1}$ )	0,27	—	21	31
[01 $\bar{1}$ ]	(1 $\bar{1}\bar{1}$ )	0	—	30	37
[01 $\bar{1}$ ]	(111)	0,41	—	29	40

b) Mittlerer Durchmesser  $T_1$  [nm],  $T = 240^\circ\text{C}$ ;  $t = 5$  Min.

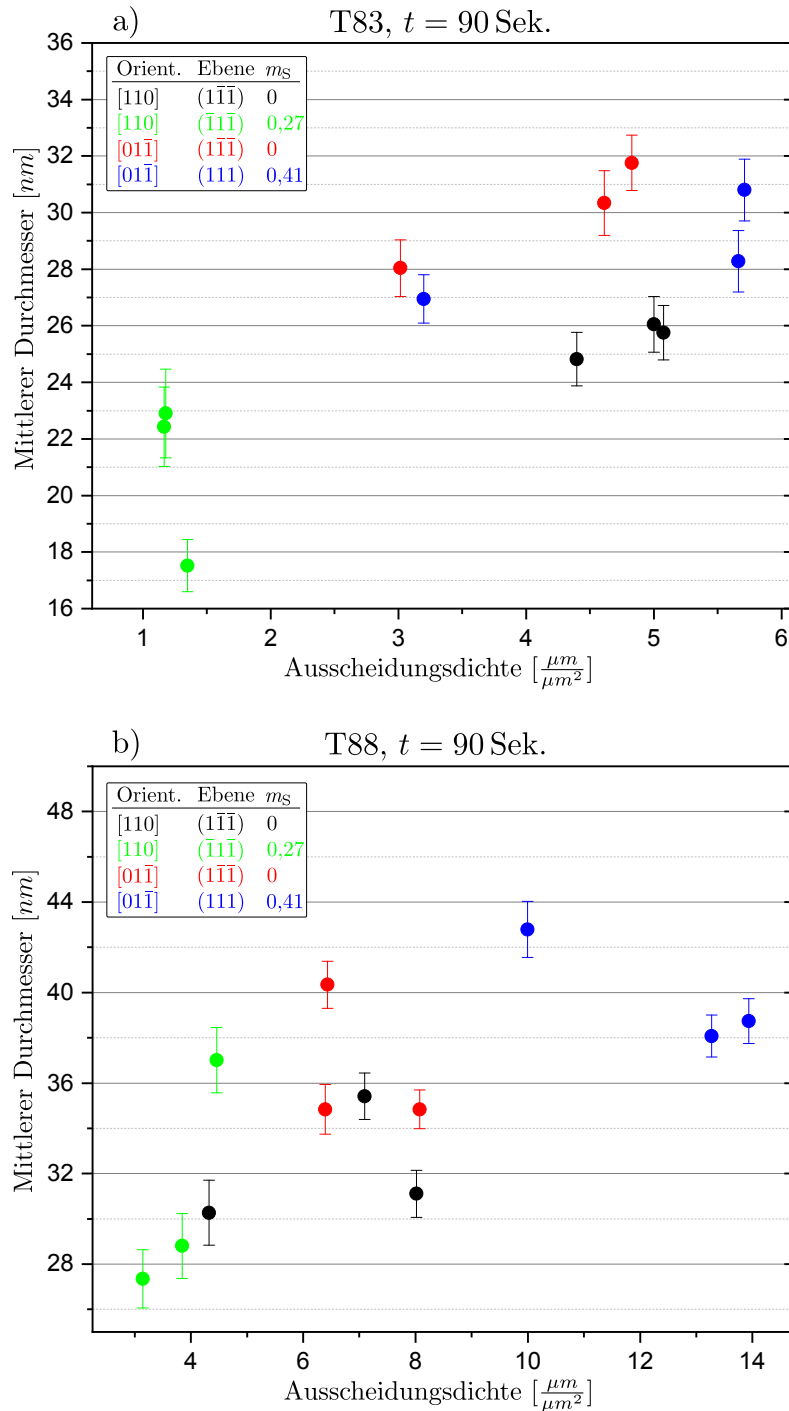
Orient.	Ebene	$m_S$	$\epsilon = 0$	$\epsilon = 3\%$	$\epsilon = 8\%$
[110]	(1 $\bar{1}\bar{1}$ )	0	—	67	51
[110]	( $\bar{1}1\bar{1}$ )	0,27	—	69	45
[01 $\bar{1}$ ]	(1 $\bar{1}\bar{1}$ )	0	—	79	59
[01 $\bar{1}$ ]	(111)	0,41	—	81	61

c) Mittlerer Durchmesser  $T_1$  bzw.  $\theta'$  [nm],  $T = 143^\circ\text{C}$ ;  $t = 16$  h

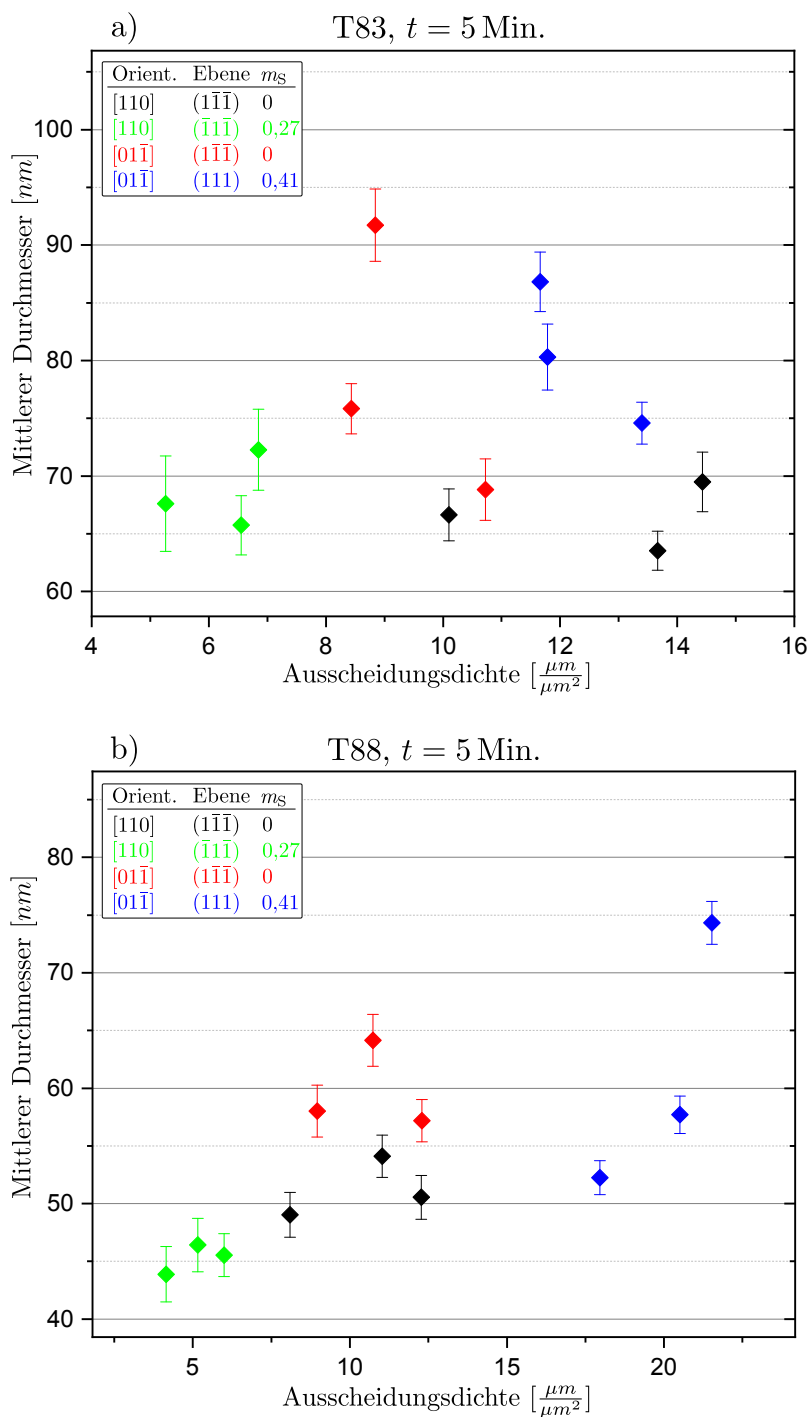
Orient.	$T_1$		$\theta'$	
	Ebene	$\epsilon = 3\%$	Ebene	$\epsilon = 3\%$
[110]	(1 $\bar{1}\bar{1}$ )	43	(001)	32
[110]	( $\bar{1}1\bar{1}$ )	39		
[01 $\bar{1}$ ]	(1 $\bar{1}\bar{1}$ )	41	(010)	26
[01 $\bar{1}$ ]	(111)	42		

**Tabelle 6.7:** Mittlerer Durchmesser der  $T_1$ - und  $\theta'$ - Ausscheidungen in [nm] auf verschiedenen  $\{111\}$ -Ebenen. Proben in [110]- oder [01 $\bar{1}$ ]-Orientierung mit Verformungsgrad  $\epsilon=0\%$ ,  $3\%$  oder  $8\%$ . Zu jeder  $\{111\}$ -Ebene ist der maximale Schmid-Faktor  $m_S$  aufgeführt. a) T6-, T83- und T88-Zustand mit  $T = 240^\circ\text{C}$ ,  $t = 90$  Sek. b) T6-, T83- und T88-Zustand mit  $T = 240^\circ\text{C}$ ,  $t = 5$  Min. c) T83-Zustand (nat. Alterung für 24 h) mit  $T = 143^\circ\text{C}$ ,  $t = 16$  h.

## 6.2 Heterogene Nukleation an Versetzungen



**Abbildung 6.23:** Dichte der  $T_1$ -Ausscheidungen in allen Körnern gegen den mittleren Durchmesser der Ausscheidungen. Die Fehlerbalken zeigen den Standardfehler des Mittelwertes. Die Auslagerungsdauer beträgt 90 Sekunden bei einem Verformungsgrad von a)  $\epsilon = 3\%$  und b)  $\epsilon = 8\%$ .



**Abbildung 6.24:** Dichte der  $T_1$ -Ausscheidungen in allen Körnern gegen den mittleren Durchmesser der Ausscheidungen. Die Fehlerbalken zeigen den Standardfehler des Mittelwertes. Die Auslagerungsdauer beträgt 5 Minuten bei einem Verformungsgrad von a)  $\epsilon = 3\%$  und b)  $\epsilon = 8\%$ .

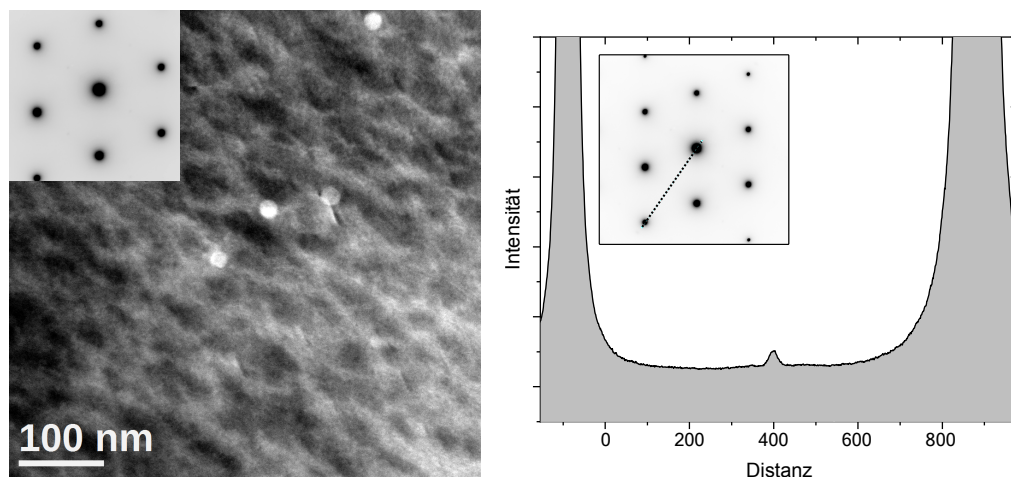
### 6.2.6 Interpretation und Diskussion

Die Ergebnisse zeigen eine Ausscheidungsbildung, die in direktem Zusammenhang mit der Versetzungsdichte steht. Abbildung 6.22 zeigt den zeitlichen Verlauf der Vickershärte. Insgesamt ist ein Anstieg der Vickershärte sowohl mit zunehmendem Verformungsgrad, als auch mit der Auslagerungsdauer sichtbar. Im Fall der unverformten T6-Probe zeigt sich ebenfalls ein Härteanstieg. Ursache ist hier die Ausscheidungsbildung an den Korngrenzen.

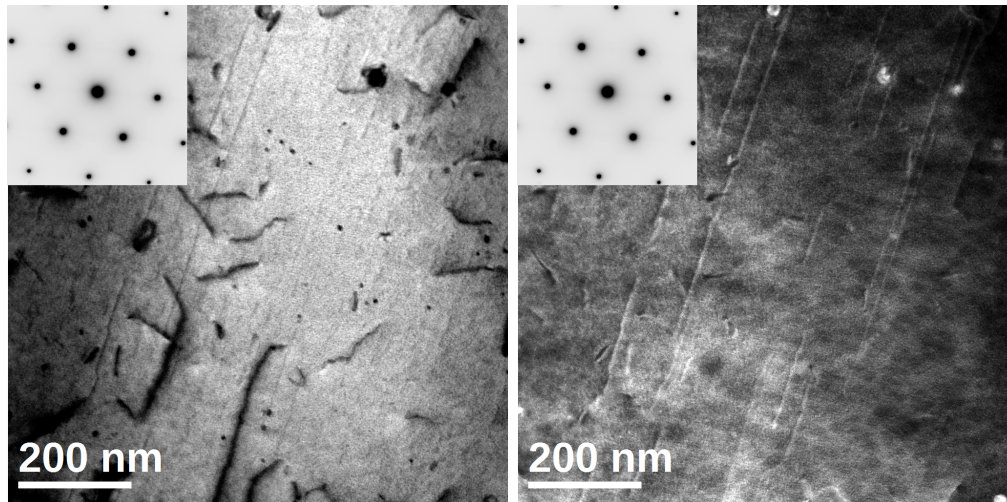
#### T6-Proben

Die ohne Zugverformung hergestellten Proben weisen keine homogene Ausscheidungsbildung auf. Darin vorhandene  $T_1$ -Ausscheidungen bilden sich hauptsächlich an den Korngrenzen und sind nur vereinzelt innerhalb der Körner zu finden. Die Abbildungen 6.25, 6.26 und 6.27 zeigen Aufnahmen der Proben im T6-Zustand, d.h. mit künstlicher Alterung ohne vorhergehende Zugverformung.

Abbildung 6.25 zeigt eine STEM-Aufnahme der für 90 Sekunden bei 240 °C ausgelagerten T6-Probe.



**Abbildung 6.25:**  $\epsilon=0\%$ ,  $T=240\text{ °C}$ ,  $t=90\text{ Sek}$ . Links: STEM-DF-Aufnahme mit Beugungsbild des Probenbereichs. Rechts: Intensitätsprofil des Beugungsbildes. Der  $L_{12}$ -Überstrukturefflex der  $Al_3Zr$ -Partikel ist schwach zu sehen. Die  $1/3$  Reflexe der  $T_1$ -Ausscheidungen fehlen vollständig.

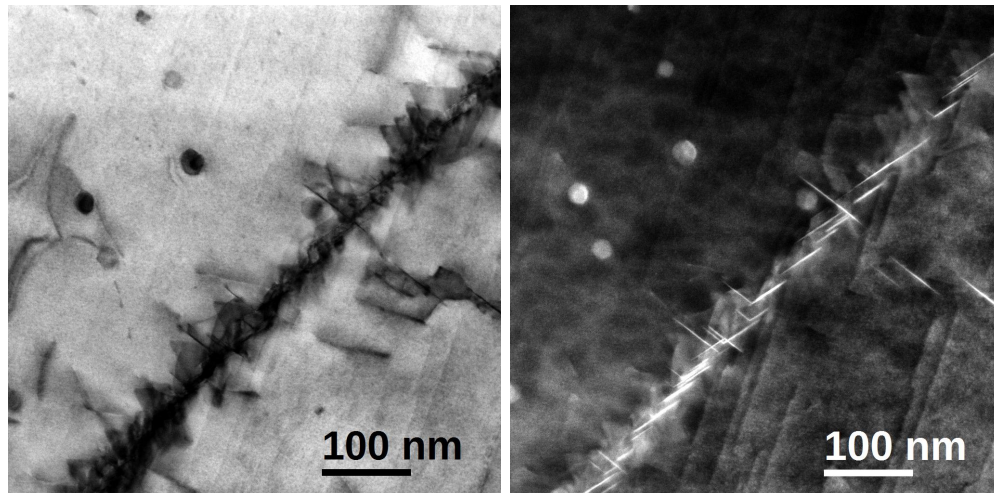


**Abbildung 6.26:** Probe:  $\epsilon = 0\%$ ,  $T=240\text{ °C}$ ,  $t=5\text{ Min.}$  STEM-Aufnahmen mit Beugungsbild des Probenbereichs. Links Hellfeld-, rechts Dunkelfeld-Aufnahme. Die Mikrostruktur in beiden Aufnahmen zeigt vereinzelte  $\text{Al}_3\text{Zr}$ -Ausscheidungen. In der Brightfield-Aufnahme sind deutlich Versetzungen zu erkennen.

Die abgebildete Mikrostruktur weist lediglich vereinzelte  $\text{Al}_3\text{Zr}$ -Ausscheidungen auf. In der Dunkelfeldaufnahme sind diese als helle, sphärische Teilchen zu sehen. Im Intensitätsprofil des Beugungsbildes ist der  $L_{12}$ -Überstrukturreflex der  $\text{Al}_3\text{Zr}$ -Teilchen ebenfalls schwach zu erkennen. Im Falle einer  $T_1$ -Ausscheidungsbildung würden sich im abgebildeten Intensitätsprofil Reflexe der  $T_1$ -Ausscheidungen zeigen. Diese fehlen ebenso wie die bei stärkerer  $T_1$ -Bildung auftretenden Streaks. Diese Beobachtung deckt sich auch mit der weiteren Analyse des T6-Zustandes: Auch bei längerer Auslagerungszeit zeigt sich keine homogene  $T_1$ -Ausscheidungsbildung (siehe Abbildung 6.26). Diese finden sich allerdings in großer Zahl an den Korngrenzen.

In Abbildung 6.27 sind STEM-Aufnahmen einer Kleinwinkelkorngrenze des in Abbildung 6.26 gezeigten Kornes dargestellt. Deutlich zu erkennen sind die  $T_1$ -Ausscheidungen, mit welchen die Korngrenze besetzt ist. Die Bildung der  $T_1$ -Phase an den Korngrenzen stellt klar, dass keine wesentliche Lithiumverarmung während der Homogenisierung stattgefunden hat.

Die Untersuchungen des T6-Zustandes lassen Rückschlüsse über die Nukleation in den verformten Proben zu: Die Ergebnisse liefern den Nachweis, dass die bei den T8-Proben durch die Verformung eingebrachten Versetzungen für die Ausscheidungsbildung innerhalb der Körner verantwortlich sind.



**Abbildung 6.27:** Probe:  $\epsilon = 0\%$ ,  $T = 240\text{ °C}$ ,  $t = 5\text{ Min.}$  STEM-Aufnahmen der Korngrenze zu Abbildung 6.26. Links Hellfeld-, rechts Dunkelfeld-Aufnahme. Deutlich zu erkennen sind die  $T_1$ -Ausscheidungen, mit welchen die Korngrenze besetzt ist.

### T8-Proben

Im Gegensatz zur Probe im T6-Zustand zeigen die um 3% und 8% verformten T8-Proben (Probenbezeichnung T83 und T88) ohne vorhergehende natürliche Alterung eine mit dem Verformungsgrad steigende Anzahl an  $T_1$ -Ausscheidungen innerhalb der Körner, siehe Tabelle 6.5 a) und b).

Wie zu erwarten zeigt sich bei einem höheren Verformungsgrad von 8% ein deutlicherer Unterschied in der Ausscheidungsbildung auf den verschiedenen Ebenen. In den T88-Proben wurden durch die Verformung mehr Nukleationskeime in Form von Versetzungen eingebracht. Die maximalen Schmid-Faktoren kommen dabei stärker zum Tragen als bei dem geringeren Verformungsgrad der T83-Proben: Die (111)-Ebene mit maximalem Schmid-Faktor hebt sich im T88-Zustand stärker ab als im T83-Zustand, siehe Tabelle 6.5 a) und b). Auch die Ausscheidungsichte der (111)-Ebene ist somit bei 8% Verformung deutlich höher als die der anderen Ebenen desselben Verformungsgrades (siehe Tab. 6.6 a) und b), und Abb. 6.23 und 6.24). Die eingebrachten Versetzungen stellen also wie gewünscht den wesentlichen Anteil an Nukleationskeimen.

Betrachtet man die Entwicklung der mittleren Durchmesser desselben Verformungsgrades aus Tabelle 6.7 a) und b), sind diese wie zu erwarten bei längerer Auslagerungszeit größer (siehe auch Abb. 6.23 und 6.24).

## 6 Experimente: Entmischung in AA2195

Ein Vergleich der beiden Verformungsgrade zeigt, dass nach einer Auslagerungszeit von 90 Sekunden die Proben im T88-Zustand etwas größere  $T_1$ -Ausscheidungen aufweisen als die des T83-Zustandes (siehe Tab. 6.7 a) und Abb. 6.23). Ursache hierfür ist eine höhere Leerstellenkonzentration bei stärkerer Verformung: Im T88-Zustand ist die Sprungrate und damit die Diffusionsgeschwindigkeit der Kupfer- und Lithiumatome höher.

Bei fünfminütiger Auslagerung zeigen sich im T88-Zustand allerdings kleinere Ausscheidungen als im T83-Zustand (siehe Tab. 6.7 b) und Abb. 6.24). Ein solches Verhalten wurde für eine vergleichbare Legierungszusammensetzung auch von Gable et al. [140] beobachtet.

Ein möglicher Grund ist eine Überlappung der Diffusionshöfe um die Ausscheidungen [17]: Nach längerer Auslagerungszeit, d.h. mit fortschreitendem Wachstum der Ausscheidungen, erfolgt der Diffusionsstrom aus einem größeren Umkreis. Dieses Gebiet wird auch als Diffusionshof bezeichnet. Mit der Zeit kann es zu einer Überschneidung der Diffusionshöfe benachbarter Ausscheidungen kommen und damit zu einer Konkurrenz um benötigte Legierungselemente. Bei einer größeren Anzahl an Nukleationskeimen oder höherer Diffusionsgeschwindigkeit, beispielsweise verursacht durch stärkere Verformung, kommt es eher zur Konkurrenz.

Der folgende Abschnitt soll klären, ob eine Überschneidung der Diffusionshöfe auch im vorliegenden Fall plausibel ist.

Die Diffusionslänge, d.h. die Wegstrecke  $x_i$ , die Atomsorte  $i$  in der Zeit  $t$  zurücklegt, lässt sich anhand der Diffusionskoeffizienten bestimmen.  $D_{Li}$  bzw.  $D_{Cu}$  ergeben sich aus der Arrhenius-Gleichung:

$$D_i = D_i^0 \times \exp\left(\frac{-Q_i}{RT}\right) \quad (6.3)$$

Mit:

$D_i$ : Diffusionskoeffizient Atomsorte  $i$

$D_i^0$ : Selbstdiffusionskoeffizient Atomsorte  $i$

$Q_i$ : Aktivierungsenergie Atomsorte  $i$

$R$ : Allg. Gaskonstante

$T$ : Temperatur

## 6.2 Heterogene Nukleation an Versetzungen

Unter Verwendung der Einstein-Relation erhält man einen Ausdruck für die Diffusionslänge  $x_i$  [141]:

$$x_i = \sqrt{2 D_i t} \quad (6.4)$$

Tabelle 6.8 zeigt die Ergebnisse aus Gleichung 6.3 und 6.4 für die Diffusion von Lithium und Kupfer sowie die verwendeten Parameter. Der mittlere Abstand zwischen den Nukleationskeimen lässt sich anhand der Anzahl an Ausscheidungen pro  $\mu\text{m}^2$  (siehe Tabelle 6.5) abschätzen. Für die (111)-Gleitebene im T88-Zustand ergibt sich so ein Abstand von 55 nm. Die Diffusionslänge für Lithium  $x_{\text{Li}}$  aus Tabelle 6.8 ist mit 42,2 nm deutlich größer als der halbe Abstand; eine Überschneidung der Diffusionshöfe ist daher wahrscheinlich.

Im T83-Zustand ergibt die Schätzung einen Abstand von 81 nm; der halbe Abstand entspricht damit ungefähr der Diffusionslänge  $x_{\text{Li}}$  und es wird vermutlich zu keiner nennenswerten Überschneidung der Einzugsgebiete kommen.

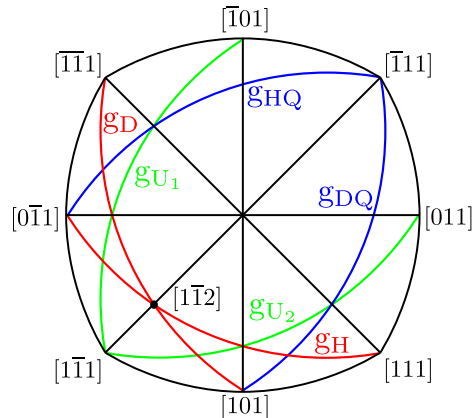
Im Fall von Kupfer mit einer Diffusionslänge von 24,8 nm ergeben sich weder für den T88- noch für den T83-Zustand Überschneidungen der Diffusionshöfe.

Die Ausscheidungsbildung auf den verschiedenen Ebenen desselben Verformungsgrades ist zunächst überraschend: Während die in der [110]-Orientierung sichtbare ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )-Ebene aufgrund des höheren Schmid-Faktors eine höhere Ausscheidungsichte erwarten lässt als die (111)-Ebene, trifft dies bei keiner der Proben aus Tabelle 6.6 a) und b) zu. Ursachen für dieses Verhalten werden in den folgenden Abschnitten erörtert.

Die als Referenz in beiden Probenorientierungen sichtbare (111)-Ebene zeigt innerhalb der zu erwartenden Schwankungen eine Übereinstimmung in den Ergebnissen. Dies spricht für eine Reproduzierbarkeit der Messergebnisse. Eine Ausnahme ist dabei eine größere Abweichung der Probe mit 3 % Verformung nach einer fünfminütigen Auslagerungszeit (siehe Abb. 6.23 und 6.24).

	$D_i^0$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	$Q_i$ [ $\text{kJ}/\text{mol}$ ]	Quelle	$D_i$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	$x_i$ [nm]
Li	$1.49 \times 10^{-8}$	95.3	[142]	$2.969 \times 10^{-18}$	42.2
Cu	$1 \times 10^{-5}$	127.6	[143]	$1.027 \times 10^{-18}$	24.8

**Tabelle 6.8:** Lithium- bzw. Kupferdiffusion in Aluminium ( $T = 240^\circ\text{C}$ ,  $t = 5$  min). Daten aus [142] wurden an einer Al-Li-Legierung mit 2 Gew. % Lithiumgehalt bestimmt. Quelle [143] bezieht sich auf reines Aluminium.



**Abbildung 6.28:** Stereographische Projektion mit verschiedenen Gleitsystemen bei Verformung in  $[1\bar{1}2]$ -Richtung. Rot: Hauptgleitsystem  $g_H = (111)[0\bar{1}1]$  mit Doppelgleitsystem  $g_D = (\bar{1}\bar{1}1)[101]$ . Blau: Quergleitsysteme  $g_{HQ} = (\bar{1}\bar{1}1)[0\bar{1}1]$  und  $g_{DQ} = (\bar{1}\bar{1}1)[101]$ . Das Quergleitsystem  $g_{HQ}$  besitzt dieselbe Gleitrichtung wie das Hauptgleitsystem  $g_H$ :  $\vec{b}_H = \vec{b}_{HQ} = [0\bar{1}1]$ .

### Analyse der Gleitsysteme

Eine Erklärung für die unerwartet hohe Ausscheidungsichte auf der  $(1\bar{1}\bar{1})$ -Ebene findet sich bei Betrachtung der verschiedenen Gleitsysteme. Abbildung 6.28 zeigt eine stereographische Projektion in  $[001]$ -Orientierung. Tabelle 6.9 gibt eine Übersicht über die in Abbildung 6.28 gezeigten Gleitsysteme und zugehörigen Schmid-Faktoren. Das Hauptgleitsystem  $g_H$  besitzt ein konjugiertes Gleitsystem, das Doppelgleitsystem  $g_D$ . Bei einer Verformung in  $[1\bar{1}2]$ -Richtung weisen diese beiden Gleitsysteme einen maximalen Schmid-Faktor von 0,41 auf und erreichen somit als erste die für eine Versetzungsbewegung nötige kritische Schubspannung. Das Quergleitsystem  $g_{HQ}$  mit der  $(\bar{1}\bar{1}1)$ -Gleitebene besitzt dieselbe Gleitrichtung wie das Hauptgleitsystem  $g_H$ , es gilt:  $\vec{b}_H = \vec{b}_{HQ} = [0\bar{1}1]$ . Schraubenversetzungen können somit von  $g_H$  nach  $g_{HQ}$  quergleiten. Auf diese Weise erhöht sich die Versetzungsdichte auf der Gleitebene  $\vec{n}_{HQ} = (\bar{1}\bar{1}1)$  aus Gleitsystem  $g_{HQ}$ . Dies führt zu einer erhöhten Anzahl an Nukleationskeimen und somit zu einer höheren Ausscheidungsichte auf  $g_{HQ}$  als erwartet. Ebenso verhält es sich mit dem Doppelgleitsystem  $g_D$ : Aufgrund des maximalen Schmid-Faktors erreicht dieses zeitgleich mit Gleitsystem  $g_H$  die kritische Zugspannung und ist noch vor den anderen Ebenen Träger der Verformung. Über Quergleitung können Versetzungen  $g_D$  verlassen und zu dessen Quergleitsystem  $g_{DQ}$  überwechseln. Die Ebene  $(\bar{1}\bar{1}1)$  ist sowohl in  $g_{HQ}$  als auch in  $g_{DQ}$

	$g_H$	$g_D$	$g_{HQ}$	$g_{DQ}$	$g_{U_1}$	$g_{U_2}$
$\vec{n}$	$\vec{n}_H=(111)$	$\vec{n}_D=(\bar{1}\bar{1}1)$	$\vec{n}_{HQ}=(\bar{1}11)$	$\vec{n}_{DQ}=(\bar{1}11)$	$\vec{n}_{U_1}=(1\bar{1}1)$	$\vec{n}_{U_2}=(1\bar{1}1)$
$\vec{b}$	$\vec{b}_H=[0\bar{1}1]$	$\vec{b}_D=[101]$	$\vec{b}_{HQ}=[0\bar{1}1]$	$\vec{b}_{DQ}=[101]$	$\vec{b}_{U_1}=[\bar{1}01]$	$\vec{b}_{U_2}=[011]$
$m_S$	0,41	0,41	0	0	0,27	0,27

**Tabelle 6.9:** Übersicht der relevanten Gleitsysteme  $g_i$  mit Ebenennormalen  $\vec{n}$ , Burgersvektoren  $\vec{b}$  und Schmid-Faktoren  $m_S$ .

Gleitebene, es gilt:  $\vec{n}_{HQ} = \vec{n}_{DQ} = (\bar{1}11)$ . Somit erfährt die Ebene  $(\bar{1}11)$  sowohl über Quergleitung aus  $g_H$  als auch aus  $g_D$  eine Erhöhung der Versetzungsdichte. Durch diese Analyse der Gleitsysteme lässt sich die unerwartet hohe Ausscheidungsdichte auf der  $(1\bar{1}\bar{1})$ -Ebene ( $m_S = 0$ ) über eine Quergleitung von Versetzungen aus den beiden Hauptgleitsystemen erklären.

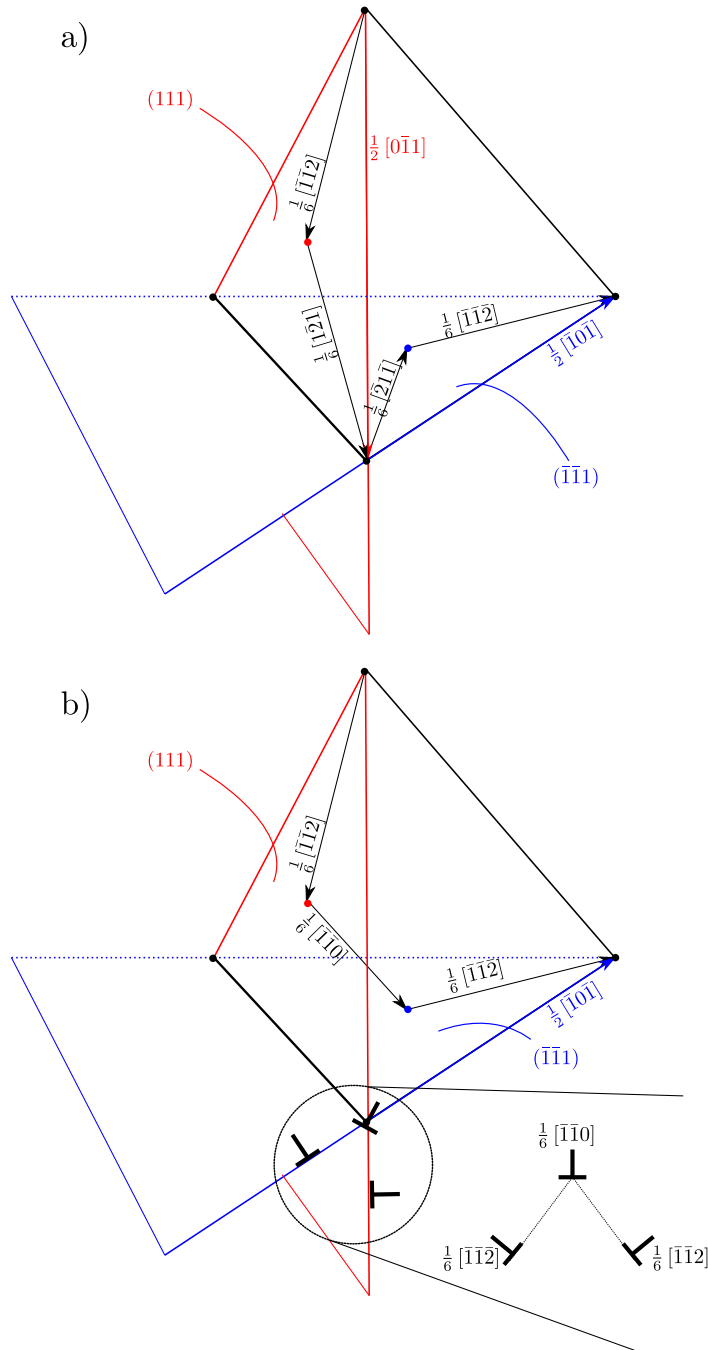
### Analyse relevanter Versetzungsreaktionen

Abbildung 6.29 zeigt ein Thompson-Tetraeder mit dem Hauptgleitsystem  $g_H$  in Rot und dem Doppelgleitsystem  $g_D$  in Blau. Die Vektoren zwischen den Scheitelpunkten des Tetraeders und den Flächenmittelpunkten bilden die Shockley-Partialversetzungen zu den Burgersvektoren entlang der Seitenkanten des Tetraeders. Die beiden eingezeichneten Gleitsysteme weisen für eine Verformung in  $[1\bar{1}2]$ -Richtung einen maximalen Schmid-Faktor auf (vgl. Tab. 6.9) und stellen daher bevorzugte Gleitsysteme für die Versetzungsbewegung dar. Dies legt die Vermutung nahe, dass Hindernisse auf Haupt- und Doppelgleitebene von Versetzungsreaktionen stammen. Eine mögliche Versetzungsreaktion, die zu einer unbeweglichen, sesshaften Versetzungsanordnung führt, ist die Lomer-Cottrell-Reaktion: Hierbei muss es zunächst zu einer Aufspaltung zweier Versetzungen kommen, welche einen  $60^\circ$ -Winkel miteinander einschließen. [144]

Dies ist im fcc-Kristall zum Beispiel bei der Dissoziation einer Versetzung in deren Partialversetzungen der Fall. In Abb. 6.29 a) ist die Aufspaltung der Burgersvektoren  $\frac{1}{2}[\bar{1}0\bar{1}]$  und  $\frac{1}{2}[0\bar{1}1]$  in ihre Shockley-Partialversetzungen dargestellt.

$$\frac{1}{2} [0\bar{1}1] = \frac{1}{6} [\bar{1}\bar{1}2] + \frac{1}{6} [1\bar{2}1] \quad (6.5)$$

$$\frac{1}{2} [\bar{1}0\bar{1}] = \frac{1}{6} [\bar{2}1\bar{1}] + \frac{1}{6} [\bar{1}\bar{1}2] \quad (6.6)$$



**Abbildung 6.29:** Thompson-Tetraeder mit Hauptgleitsystem  $g_H = (111) [0\bar{1}1]$  und Doppelgleitsystem  $g_D = (\bar{1}\bar{1}1) [101]$ . a) Aufspaltung der Burgersvektoren  $\frac{1}{2} [\bar{1}0\bar{1}]$  und  $\frac{1}{2} [0\bar{1}1]$  in ihre Shockley-PV. b) Durch die Reaktion der beiden Leading-Partials  $\frac{1}{6} [\bar{2}1\bar{1}]$  und  $\frac{1}{6} [1\bar{2}1]$  bildet sich eine Lomer-Cottrell-Versetzung. Die Gesamtanordnung wird als Stair-Rod-Versetzung bezeichnet. Nach [145].

Jede der beiden Gleichungen zieht dabei einen Stapelfehler auf. Die darin enthaltenen Partialversetzungen, die im Falle einer Versetzungsbewegung voranschreiten, werden als *Leading-Partials* bezeichnet. Liegen diese auf der Seite der Schnittgeraden beider Ebenen, kommt es zu einer weiteren Reaktion: Durch die Annäherung der beiden Leading-Partials  $\frac{1}{6} [1\bar{2}1]$  und  $\frac{1}{6} [\bar{2}1\bar{1}]$  bildet sich eine Lomer-Cottrell-Versetzung. Diese ist unbeweglich, da der resultierende Burgersvektor kein Translationsvektor ist und eine Aufspaltung Energie kosten würde:

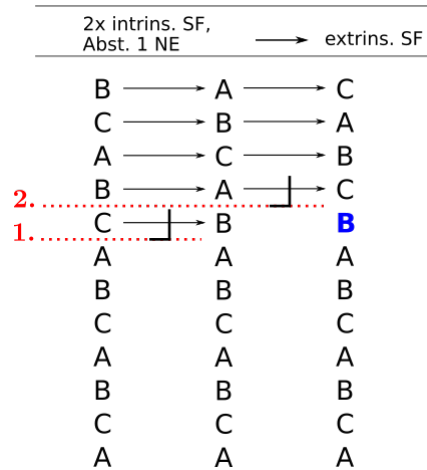
$$\frac{1}{6} [\bar{2}1\bar{1}] + \frac{1}{6} [1\bar{2}1] = \frac{1}{6} [\bar{1}\bar{1}0] \quad (6.7)$$

Die entstandene Gesamtanordnung wird als sogenannte *Stair-Rod-Versetzung*<sup>1</sup> bezeichnet. In Abbildung 6.29b) ist eine solche Stair-Rod-Anordnung dargestellt. Die durch die Gleichungen 6.5 und 6.6 entstandenen Stapelfehler haben sich durch die Reaktion 6.7 angenähert. Die verbliebenen Partialversetzungen stauen sich dahinter auf. Das Gesamtgebilde ist dreidimensional, ohne Gleitenebene und damit unbeweglich. Stair-Rod-Versetzungen bilden damit Hindernisse für die Versetzungsbewegung im Kristall.

Die beschriebene Versetzungsreaktion besitzt in verschiedener Hinsicht Relevanz für die durchgeführten Experimente. An Versetzungen ist aufgrund der Gitterstörung eine Anreicherung von Fremdatomen wahrscheinlicher als in der ungestörten Matrix (siehe Abschnitt 2.2.2). Durch die Immobilität der Stair-Rod-Anordnung können die für die Nukleation notwendigen Fremdatome ungehindert an die Versetzung diffundieren. Dies hat in Folge auch Auswirkungen auf die Bildung von Stapelfehlern: Die Anreicherung von Legierungselementen wie Mg, Li oder Ag senkt die Energie des Stapelfehlers ab (vgl. Tabelle 4.1) und macht damit eine solche Versetzungsreaktion wahrscheinlicher.

In Bezug auf die  $T_1$ -Nukleation sollte bei dieser Betrachtung zunächst zwischen extrinsischen und intrinsischen Stapelfehlern unterschieden werden. Nach den in Kapitel 4.1 beschriebenen Bedingungen zur  $T_1$ -Nukleation nach Cassada et al. [71, 94] erfolgt die Bildung einer  $T_1$ -Platte aus fünf  $\{0001\}$ -Netzebenen. Nur bei einer Ausgangsdicke von fünf Lagen kann eine  $T_1$ -Platte mit der minimalen Dicke einer Einheitszelle entstehen. Dies entspricht zwei intrinsischen Stapelfehlern, erzeugt durch Shockley-Partialversetzungen, die im Abstand zweier Netzebenen den Kristall durchlaufen.

<sup>1</sup>*Stair-Rod* (dt.: „Treppenstab“) bezeichnet jene Metallstäbe, mittels derer ein über einer Treppe verlaufender Teppich an den Stufen festgehalten wird.



**Abbildung 6.30:** Intrinsische Stapelfehler durch Verschiebung der Ebenenabfolge  $A \rightarrow C$ ,  $B \rightarrow A$  und  $C \rightarrow B$ . Durchlaufen zwei intrinsische Stapelfehler im Abstand einer Netzebene den Kristall, entspricht dies einem extrinsischen Stapelfehler, erkennbar an einer zusätzlichen B-Ebene.

In einer Veröffentlichung zur mechanischen Zwillingsbildung beschreiben Vergnol et al. [146] verschiedene Versetzungsreaktionen in fcc-Metallen. Hierin wird gezeigt, dass bei einer Zugspannung in  $[111]$ -Richtung die möglichen Versetzungsreaktionen auf sich schneidenden Gleitebenen jeweils in extrinsischen Stapelfehlern resultieren: Auch jene Versetzungen, die zunächst an Stair-Rod-Versetzungen gebunden sind, reagieren unter bestimmten Bedingungen zu extrinsischen Stapelfehlern. [146]

Ein extrinsischer Stapelfehler führt in der Stapelabfolge zu demselben Ergebnis wie zwei intrinsische Stapelfehler, die sich im Abstand einer Netzebene im Kristall gebildet haben. Dies widerspricht allerdings den von Cassada et al. gestellten Bedingungen: Durch den geringeren Abstand von einer anstatt zwei Netzebenen kann die geforderte minimale Dicke des  $T_1$ -Nukleus von fünf Lagen in hcp-Struktur nicht erreicht werden (vgl. Abb. 4.2). Abbildung 6.30 stellt dies schematisch dar: Eine Partialversetzung bewirkt eine Verschiebung der Ebenenabfolge (z.B.  $A \rightarrow C$ ,  $B \rightarrow A$  und  $C \rightarrow B$ ) im darüber liegenden Gitter und erzeugt damit einen intrinsischen Stapelfehler. Durchlaufen dieser Partialversetzungen im Abstand einer Netzebene den Kristall, entspricht dies einem extrinsischen Stapelfehler, erkennbar an einer zusätzlichen Ebene in der Stapelabfolge.

In der Veröffentlichung von Van Smaalen et al. zur Strukturanalyse der  $T_1$ -

Phase [74] konnte allerdings gezeigt werden, dass es keine strenge Stapelabfolge entlang der  $[0001]_{T_1}$ -Richtung gibt. Dies entspricht auch den Überlegungen von Donnadiou et al. und Dwyer et al. [91, 90].

Den Zusammenhang zwischen der Kristallstruktur einer  $T_1$ -Platte und dem Matrixgitter zeigt Abbildung 6.31.

Die Teilabbildungen a) bis c) zeigen eine  $T_1$ -Einheitszelle nach den Strukturmodellen von Dwyer, Donnadiou und Van Smaalen et al. [90, 91, 74] in zwei verschiedenen Orientierungen. Auf die Angabe der Besetzung gemischter Al-Cu-Positionen wurde dabei verzichtet, da sich diese in den genannten Veröffentlichungen stark unterscheiden.

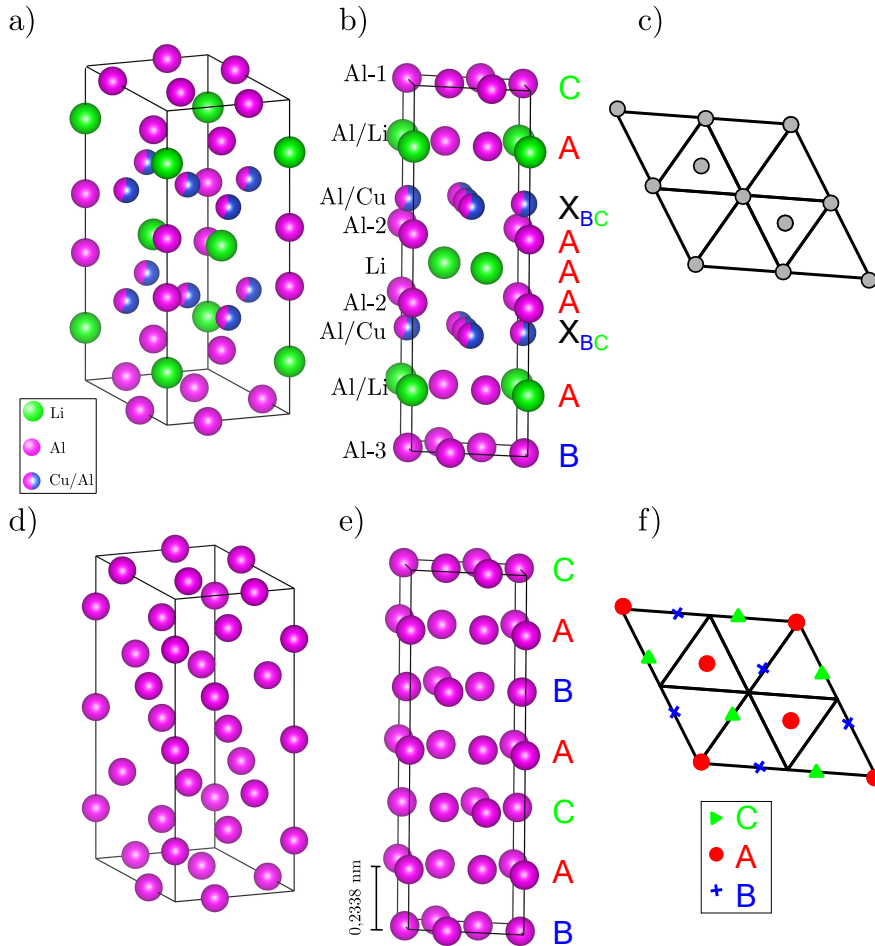
Die Teilabbildungen d) bis f) zeigen das Al-Matrixgitter. Teilabbildung 6.31 c) zeigt die Projektion der Atome der  $T_1$ -Einheitszelle auf die x-y-Ebene. In Teilabbildung f) ist die Projektion der Atome des Al-Gitters auf die x-y-Ebene dargestellt; zu jeder Position ist die entsprechende  $\{111\}_{fcc}$ -Lage aus der fcc-Stapelabfolge angegeben (vgl. auch Abb. 3.4 aus Abschnitt 3.3.2).

Rechts von Teilabbildung b) sind jene  $\{111\}_{fcc}$ -Lagen genannt, der die Projektion der Atome aus der  $T_1$ -Ebene entspricht.

Ein Vergleich von Teilabbildung c) und f) macht deutlich, dass sich die Atome der Al/Cu-Ebenen auf x-y-Positionen zwischen denen der C- und der B-Lage befinden. Diese Positionen werden daher mit  $X_{BC}$  bezeichnet.

Die Atome der Ebenen Al-1 und Al-3 sind Ebenen des Matrixgitters mit einer Besetzung von jeweils drei Al-Atomen. Die Ebenen Al/Li entsprechen ebenfalls den Gitterpositionen der Matrix (A-Lage in der  $\{111\}_{fcc}$ -Abfolge). Die c-Achse der Zelle entspricht dem sechsfachen  $d_{\{111\}}$ -Netzebenenabstand (vgl. Abschnitt 3.3.2). Es befinden sich aber zusätzliche Al-Ebenen (Al-2) bei  $\frac{1}{3}$  bzw.  $\frac{2}{3}$  des  $T_1$ -Gitterparameters entlang der c-Achse. Die Atome der Al-2 Ebenen nehmen Positionen der A-Lage ein und sind mit nur einem Atom besetzt.

Im Zentrum der Zelle liegt eine Li-Ebene. Die beiden Li-Atome befinden sich ebenfalls auf Positionen der A-Lage; die Eckpositionen sind dabei unbesetzt. Fasst man die zusätzlichen Al-2 Ebenen mit dieser basalen Li-Ebene zusammen, entspräche dies in der  $\{111\}_{fcc}$ -Abfolge einer A-Lage mit doppelt besetzten Eckatomen, d.h. einer Besetzung mit vier statt drei Atomen.



**Abbildung 6.31:** Zusammenhang zwischen fcc-Gitter und  $T_1$ -Platte. Abb. a) bis c) zeigen die  $T_1$ -Einheitszelle nach Dwyer et al. [90]. a)  $[461]$ -Blickrichtung, b)  $[010]$ -Blickrichtung. Rechts eingezeichnet sind die  $\{111\}_{fcc}$ -Lagen, denen die Projektion der Atome aus der  $T_1$ -Ebene auf die x-y-Ebene entspricht. Die Projektion der Atome der Al/Cu-Ebenen befindet sich auf Positionen zwischen denen der C- und der B-Lage (Position  $X_{BC}$ ). Abb. c): Projektion der Atome der  $T_1$ -Einheitszelle auf die x-y-Ebene. Abb. d) und e) zeigen die Kristallstruktur der Aluminium-Matrix mit einem Stapelfehler (identische Einheitszelle mit unterschiedlicher Orientierung, Blickrichtung jeweils wie oben). In Abb. e) ist der extrinsische Stapelfehler an der zusätzlichen A-Ebene zu erkennen. Abb. f): Projektion der Atome des Al-Gitters auf die x-y-Ebene mit entsprechender  $\{111\}_{fcc}$ -Lage.

## 6.2 Heterogene Nukleation an Versetzungen

Die Positionen der Atome der Al/Cu-Ebenen entsprechen keiner der drei  $\{111\}_{\text{fcc}}$ -Lagen und befinden sich auf x-y-Positionen genau zwischen der C- und der B-Lage, vgl. Teilabb. 6.31 d) und f). Dies lässt vermuten, dass die Atome aus ihrer ursprünglichen B- bzw. C-Lage verdrängt wurden, z.B. durch die Nähe der größeren Li-Atome.

Auf Grundlage dieser Überlegungen lassen sich die Ebenen wie folgt beschreiben:

<b>Ebene</b>	<b>Besetzung</b>	<b>fcc-Lage</b>
Al-1	3 Al	C
Al/Li	1 Li, 2 Al	A
Al/Cu	3 Al/Cu	B
Al-2+Li+Al-2	2 Li, 2 Al	A
Al/Cu	3 Al/Cu	C
Al/Li	1 Li, 2 Al	A
Al-3	3 Al	B

Ein geeigneter  $T_1$ -Nukleationskeim könnte in diesem Fall ein extrinsischer Stapelfehler sein: In der Stapelabfolge C-A-B-**A**-C-A-B (Unterstreichungen für Matrixebenen) ist die mittlere A-Ebene in der  $\{111\}_{\text{fcc}}$ -Abfolge eine zusätzliche Ebene, die einen extrinsischen Stapelfehler kennzeichnet. Abbildung d) und e) zeigen die Kristallstruktur der Aluminium-Matrix mit einem solchen Stapelfehler. Die Orientierung ist jeweils identisch zu den Abbildungen der  $T_1$ -Einheitszelle darüber. Anhand der Al-Zelle mit Stapelfehler aus Abbildung e) lässt sich die Raumerfüllung von Matrix und  $T_1$ -Einheitszelle vergleichen: Die  $T_1$ -Einheitszelle (mit Al-1 bzw. Al-3 Ebenen der Matrix) enthält mit 22 Atomen demnach ein Atom zuviel.

Es wird vermutet, dass dieses zusätzliche Atom durch einige unbesetzte Positionen in der Einheitszelle bzw. durch eine Leerstelle ausgeglichen wird. Dafür spricht auch, dass sich aus den von Dwyer und Donnadiou et al. postulierten Einheitszellen kein stöchiometrisches Verhältnis der  $\text{Al}_2\text{CuLi}$ -Phase ergibt [90, 91] (vgl. Abb. 3.7). Beide Modelle enthalten einen Überschuss an Aluminium; dies könnte durch Leerstellen auf Al-Positionen ausgeglichen werden. Außerdem spricht ein Nukleationsmechanismus unter Beteiligung von Stapelfehlern für das Auftreten struktureller Leerstellen: Stapelfehler werden durch

Partialversetzungen aufgezogen; klettern diese Versetzungen, erzeugt dies Leerstellen im Kristall (vgl. Abschnitt 4.1).

Die bisherigen Ausführungen anhand von Abbildung 6.31 machen deutlich, dass sich die Struktur der  $T_1$ -Phase aus dem Al-Gitter durch einen extrinsischem Stapelfehler erzeugen lässt. Dies zeigt weiter, dass eine Beteiligung von durch Partialversetzungen aufgezogenen Stapelfehlern an der  $T_1$ -Nukleation sehr wahrscheinlich ist. Versetzungsreaktionen, die zu Stapelfehlern sowie immobilen Anordnungen führen, und eine damit einhergehende Anreicherung von Fremdatomen bestimmen somit die  $T_1$ -Bildung.

## **Einfluss einer natürlichen Alterung**

Die Tabellen 6.5 c), 6.6 c) und 6.7 c) stellen eine Übersicht der Ergebnisse der Versuche mit natürlicher Alterung dar.

Durch die niedrigere Auslagerungstemperatur von  $143^\circ\text{C}$  im Fall der natürlich gealterten Proben bilden sich neben  $T_1$ -Ausscheidungen verstärkt  $\theta'$ -Ausscheidungen. Eine  $T_1$ -Ausscheidungsichte in Abhängigkeit des Schmid-Faktors auf den verschiedenen Ebenen kann hier nicht mehr beobachtet werden; auch in der  $\theta'$ -Ausscheidungsbildung kann kein wesentlicher Unterschied auf beiden Ebenen festgestellt werden, siehe 6.6 c). Es findet hier eine Konkurrenz der  $T_1$ - und  $\theta'$ -Ausscheidungen um die zur Verfügung stehenden Nukleationsstellen statt. Außerdem konkurrieren beide Phasen um den zur Verfügung stehenden gelösten Anteil an Kupferatomen in der Matrix. Die im Vergleich zu den vorherigen Versuchen niedriger gewählte Auslagerungstemperatur erhöht dabei den Einfluss der GP-Zonen auf die Ausscheidungsbildung: Die vollständige Lösung der Monolagen in der Matrix benötigt mehr Zeit, so dass darin über eine längere Phase Kupfercluster vorhanden sind. Diese Clusterbildung nimmt sehr wahrscheinlich ebenfalls Einfluss auf die darauffolgenden Ausscheidungsvorgänge.

### 6.2.7 Streuung der Messwerte

Die in Tabelle 6.5, 6.6 und 6.7 gezeigten Werte stellen jeweils einen Mittelwert aus den Messwerten dreier Körner dar. In jedem Korn wurden zwei Varianten der  $T_1$ -Ausscheidungen gezählt und deren Durchmesser gemessen. Durch dieses Verfahren stammen die Messwerte zweier Varianten von jeweils einer Probe. Die Betrachtung der Gesamtverteilung der Messwerte kann so Korrelationen zwischen den Messwerten aufdecken oder einen Hinweis auf Textureffekte geben. Die folgenden Abschnitte behandeln die Verteilung der Messwerte des T83 und T88-Zustandes bei  $T = 240^\circ\text{C}$  und geben einen Vergleich der verschiedenen Körner.

#### Anzahl der $T_1$ -Ausscheidungen

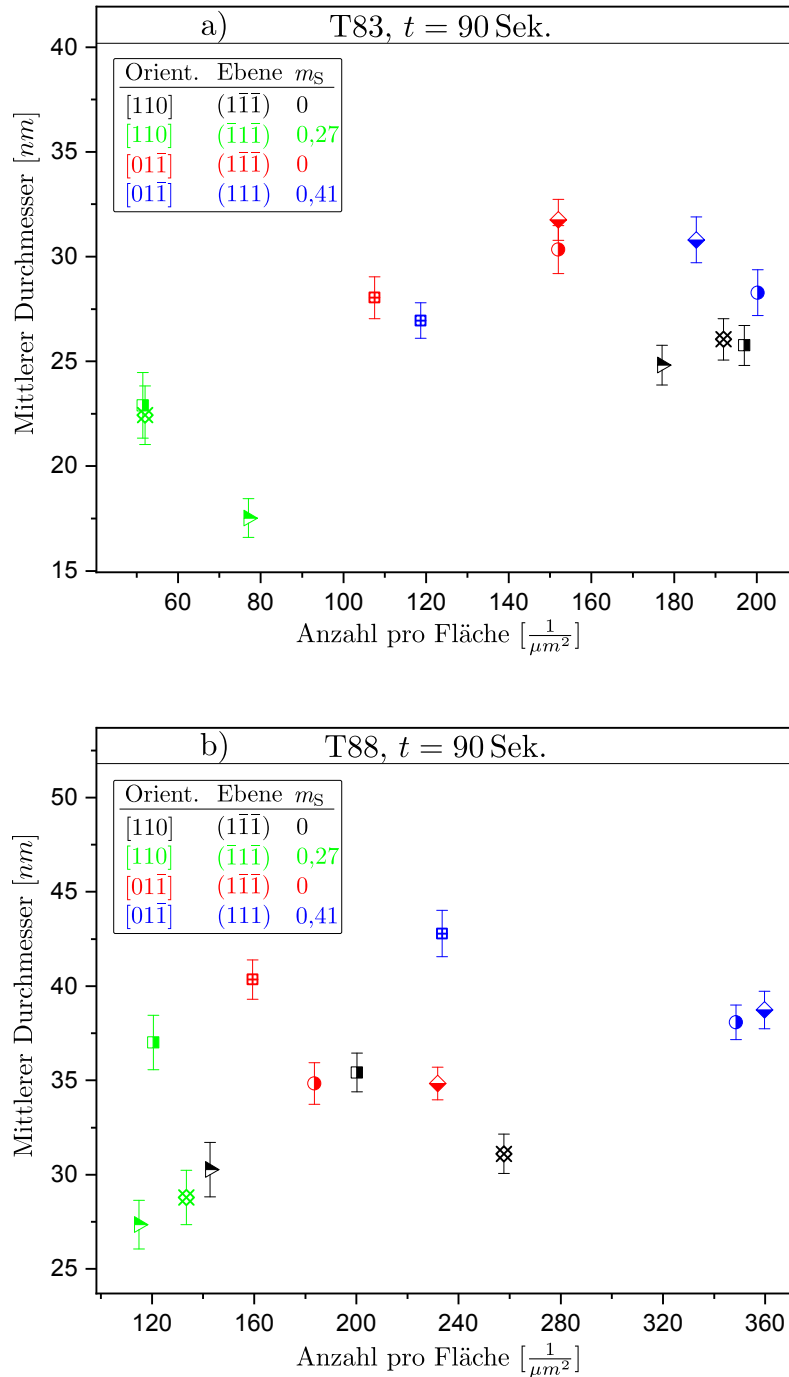
Die Anzahl an  $T_1$ -Ausscheidungen ist ein Maß für die der Ausscheidungsbildung zugrunde liegende Anzahl an Nukleationskeimen. In Abschnitt 6.2.6 wurde bereits dargelegt, dass Versetzungen hierbei den wesentlichen Anteil stellen und in welchem Zusammenhang die Ausscheidungsichte mit den beteiligten Gleitsystemen bzw. Schmid-Faktoren steht.

In Abbildung 6.32 und 6.33 wurde die Anzahl der  $T_1$ -Platten jedes Kornes gegen den mittleren Durchmesser aufgetragen. Messwerte, die von derselben Probenstelle stammen, d.h. im selben Korn gemessen wurden, sind in den Graphen mit einem identischen Symbol eingetragen.

Bei identischer Auslagerungszeit zeigt sich eine Ausscheidungsbildung nach dem unter Abschnitt 6.2.6 beschriebenen Prinzip: Die Ebene mit maximalem Schmid-Faktor  $m_S = 0,41$  weist die höchste Ausscheidungsichte auf, während  $m_S = 0,27$  den niedrigsten Wert zeigt. Dieser Verlauf findet sich auch in Abb. 6.32 und 6.33. Die Proben mit niedrigerem Verformungsgrad im T83-Zustand weisen dabei eine stärkere Streuung der Werte auf, siehe Abb. 6.32 a) und 6.33 a). Im T88-Zustand mit höherem Verformungsgrad zeigt sich eine stärkere Separierung der  $T_1$ -Ebenen, siehe Abb. 6.32 b) und 6.33 b). Die Werte der beiden T83-Zustände lassen in der gewählten Auftragung außerdem einen Einfluss der Textur vermuten: Körner in  $[110]$ -Orientierung zeigen einen stärkeren Unterschied in der Flächenanzahl als jene mit  $[01\bar{1}]$ -Orientierung.

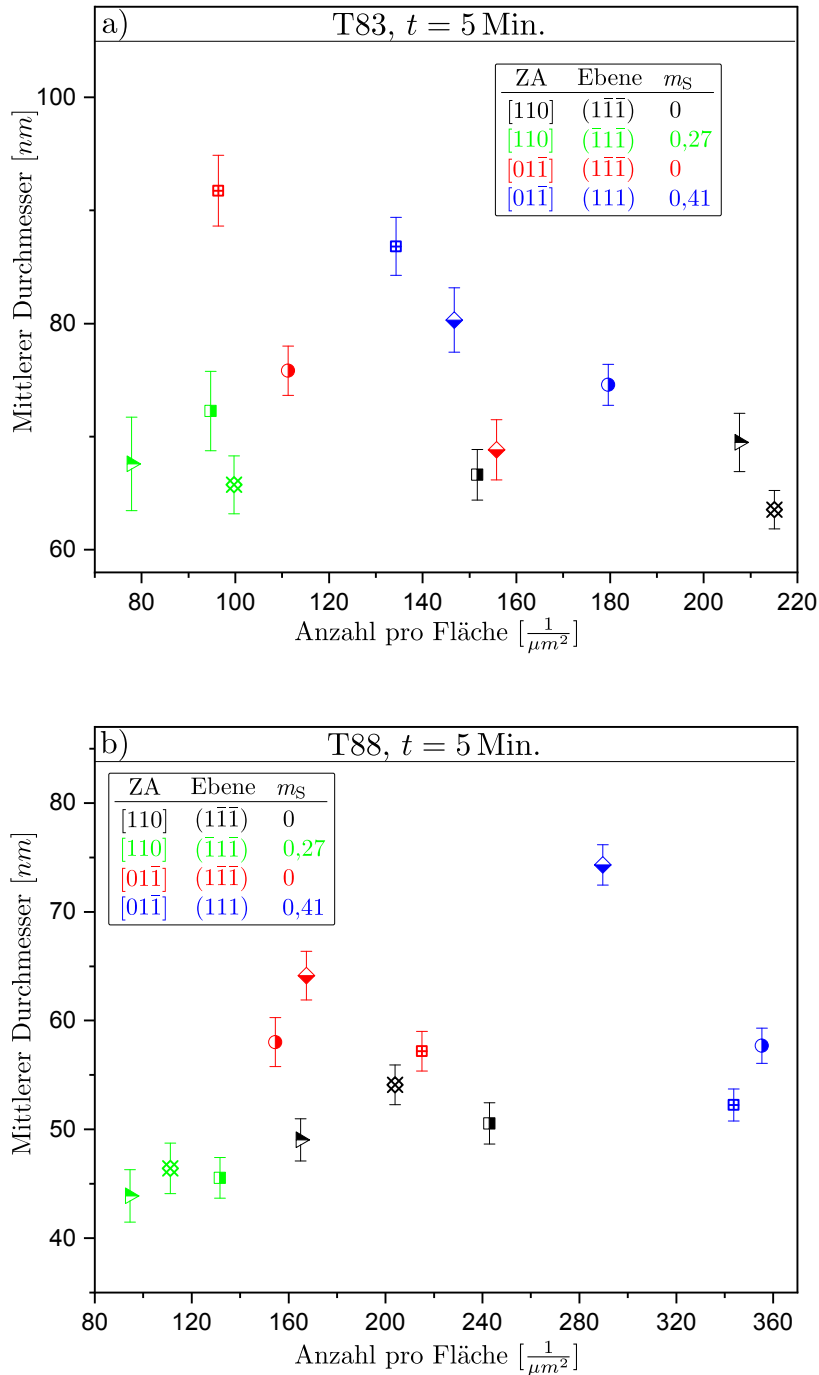
## 6 Experimente: Entmischung in AA2195

Durch den starken Einfluss der Versetzungen verschwindet dieser Textureffekt in den Graphen des stärker verformten T88-Zustandes.



**Abbildung 6.32:** Anzahl der  $T_1$ -Ausscheidungen der verschiedenen Körner gegen den mittleren Durchmesser der Ausscheidungen. Die Auslagerungsdauer beträgt 90 Sekunden bei einem Verformungsgrad von a)  $\epsilon = 3\%$  und b)  $\epsilon = 8\%$ . Messwerte desselben Kornes sind in den Graphen mit einem identischen Symbol eingetragen.

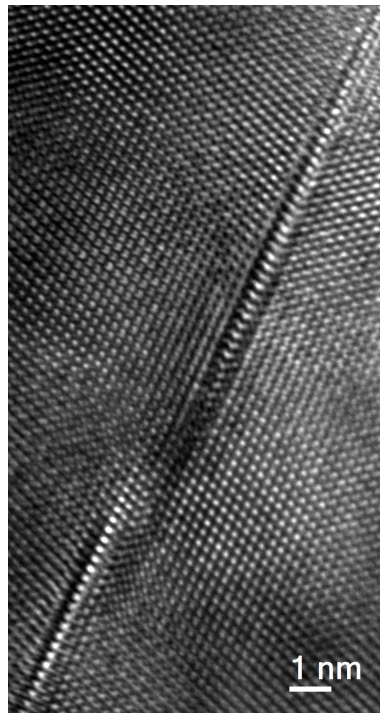
6 Experimente: Entmischung in AA2195



**Abbildung 6.33:** Anzahl der  $T_1$ -Ausscheidungen der verschiedenen Körner gegen den mittleren Durchmesser der Ausscheidungen. Die Auslagerungsdauer beträgt 5 Minuten bei einem Verformungsgrad von a)  $\epsilon = 3\%$  und b)  $\epsilon = 8\%$ . Messwerte desselben Kornes sind in den Graphen mit einem identischen Symbol eingetragen.

### Mittlerer $T_1$ -Durchmesser

Der Standardfehler der mittleren  $T_1$ -Durchmesser für die einzelnen Körner wird in Abbildung 6.32 und 6.33 gezeigt. Darin enthalten sind auch Messfehler: Bei hohen Ausscheidungsichten kann oftmals nicht zwischen zwei Platten unterschieden werden, so dass diese als eine Platte mit doppelter Länge gewertet werden. Abbildung 6.34 zeigt ein solches Beispiel. Die  $T_1$ -Platten in der Aufnahme berühren sich und zeigen nur einen geringen Versatz zueinander. Während die HRTEM-Aufnahme eine Unterscheidung der beiden Platten zulässt, wäre dies bei den niedrigeren Vergrößerungen der ausgewerteten STEM-Aufnahmen nicht mehr möglich. Auf die unter Abschnitt 6.2.6 diskutierte Ausscheidungsichte hat dieser Fehler allerdings keinen Einfluss.



**Abbildung 6.34:** TEM-Aufnahme zweier sich berührender  $T_1$ -Platten

Sämtliche Instabilitäten und Störungen während einer Messung machen sich in der Bildqualität der TEM-Aufnahmen bemerkbar und beeinflussen so die Bildauswertung. Die Werte, die in Abb. 6.32 und 6.33 aus der gleichen Messung stammen, sind mit demselben Symbol gekennzeichnet. Zeigt sich bei dem Messwert zu einer Ebene ein abweichender Trend eines Kornes, gilt dies daher meist auch für die zweite Ebene aus derselben Messung. So zeigt sich bei-

spielsweise im T88-Zustand nach fünfminütiger Auslagerung, dass der höchste mittlere Durchmesser aus der Gruppe der  $[01\bar{1}](1\bar{1}\bar{1})$ -Werte (Raute, rot) aus der gleichen Messung stammt wie der höchste Wert der  $[01\bar{1}](111)$ -Gruppe (Raute, blau). Eine solche Korrelation lässt sich bei mehreren Messpunkten feststellen.

Zur Bewertung der Ähnlichkeit der Körner wurde an den Messwerten der Zweistichproben- $t$ -Test durchgeführt. Dabei wurden die drei Körner jedes Zustandes paarweise miteinander verglichen. Die zugrundeliegende Teststatistik ergibt sich aus den Mittelwerten der  $T_1$ -Durchmesser  $\bar{l}_i$  der jeweiligen Probenstelle  $i$  und deren Standardabweichung  $s_i$  zu:

$$t = \frac{\bar{l}_1 - \bar{l}_2 - \omega_0}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n} + \frac{s_2^2}{m}}}$$

Zur Berechnung wird der Welch- $t$ -Test in der Statistiksprache R verwendet. Als Nullhypothese wird ein gleicher Erwartungswert der Messwerte angenommen. Ein Wert  $p$  gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit – unter der Nullhypothese, d.h. bei identischen Stichproben – der Wert  $t$  betragsmäßig den gemessenen Wert oder größer annehmen würde. Ein Wert  $p$  kleiner als das zuvor festgelegte Signifikanzniveau  $\alpha$  dient hier als Hinweis auf unterschiedliche Erwartungswerte und damit größere Unterschiede im Wachstumsverhalten der  $T_1$ -Ausscheidungen. Als Signifikanzniveau wurde zuvor  $\alpha = 5\%$  gewählt.

Tabelle 6.10 stellt die Ergebnisse des  $t$ -Tests graphisch dar. Im Fall der dunkelgrau hinterlegten Mittelwerte wird bei mindestens zwei der drei Zweistichproben- $t$ -Tests das Signifikanzniveau  $\alpha$  unterschritten, so dass  $p < \alpha$  gilt. Bei den hellgrau hinterlegten Werten unterschreitet  $p$  in einem der Tests das Signifikanzniveau  $\alpha$ .

Ein Vergleich der Werte aus Tabelle 6.10 zeigt, dass die Unterschiede zwischen den Messwerten der einzelnen Körner bei kürzerer Auslagerungsdauer kleiner sind (vgl. auch Abb. 6.32 und 6.33). Besonders im T88-Zustand zeigt sich eine stärkere Varianz nach längerer Auslagerung. Das Wachstumsverhalten der Ausscheidungen ist zu Beginn der Auslagerung – bei höherer Übersättigung – ähnlicher; In der späteren Wachstumsphase beeinflussen andere Faktoren, wie die unter Abschnitt 6.2.6 beschriebene Überlappung der Einzugsbereiche, die Wachstumskinetik.

## 6.2 Heterogene Nukleation an Versetzungen

a) Mittlerer Durchmesser  $T_1$  [nm],  $T_{\text{Aus}} = 240^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{Aus}} = 90$  Sek

Orientierung	Ebene	$m_S$	$\epsilon = 3\%$	$\epsilon = 8\%$
[110]	(1 $\bar{1}\bar{1}$ )	0	26	32
[110]	( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )	0,27	21	31
[01 $\bar{1}$ ]	(1 $\bar{1}\bar{1}$ )	0	30	37
[01 $\bar{1}$ ]	(111)	0,41	29	40

b) Mittlerer Durchmesser  $T_1$  [nm],  $T_{\text{Aus}} = 240^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{Aus}} = 5$  Min

Orientierung	Ebene	$m_S$	$\epsilon = 3\%$	$\epsilon = 8\%$
[110]	(1 $\bar{1}\bar{1}$ )	0	67	51
[110]	( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )	0,27	69	45
[01 $\bar{1}$ ]	(1 $\bar{1}\bar{1}$ )	0	79	59
[01 $\bar{1}$ ]	(111)	0,41	81	61

**Tabelle 6.10:** Mittlerer Durchmesser der  $T_1$ -Ausscheidungen mit Ergebnissen des Zweistichproben- $t$ -Tests.  $T_{\text{Aus}} = 240^\circ\text{C}$ ; a)  $t_{\text{Aus}} = 90$  Sek., b)  $t_{\text{Aus}} = 5$  Min. Dunkelgrau hinterlegte Werte: Mindestens zwei der durchgeführten  $t$ -Tests ergaben einen Wert  $p < \alpha$ . Hellgrau hinterlegte Werte: Einer der durchgeführten  $t$ -Tests ergab einen Wert  $p < \alpha$ . Als Signifikanzniveau wurde  $\alpha = 5\%$  gewählt.



# 7 Zusammenfassung und Ausblick

## 7.1 Ergebnisse der vorliegenden Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit konnten einige Erkenntnisse zur Nukleation der härtenden  $T_1$ -Phase gewonnen werden.

In einer detaillierten Analyse der Nukleation an Versetzungen konnte eine inhomogene  $T_1$ -Bildung auf den unterschiedlichen  $\{111\}$ -Gleitebenen nachgewiesen werden. Hierbei wurde gezeigt, dass diese Anisotropie nicht proportional zu den durch die Kaltumformung erzeugten Scherspannungen in den Gleitebenen erfolgt: Quergleitprozesse beeinflussen die Versetzungsdichte und damit die für die  $T_1$ -Bildung zur Verfügung stehende Anzahl an Nukleationsstellen.

Insgesamt wurde der starke Einfluss von Versetzungen bei allen Varianten der  $T_1$ -Nukleation festgestellt. Eine Analyse aller relevanten Keimbildungsorte erbrachte keinen Nachweis von Precursor-Phasen. Es zeigte sich allerdings eine Beeinflussung späterer Ausscheidungsvorgänge durch GP-Zonen. Außerdem wurde eine Segregation von Fremdatomen in Form von Clustern beobachtet, deren Ursprung in einer Auflösung der GP-Zonen gesehen wird.

Aufgrund des Beitrags, den Van Smaalen et al. zur Entschlüsselung der  $T_1$ -Kristallstruktur lieferten [74], sind einige der von Cassada et al. geforderten Bedingungen zum Nukleationsmechanismus obsolet. Die Struktur der  $T_1$ -Phase lässt aber dennoch auf einen Mechanismus schließen, bei dem Stapelfehler eine wesentliche Rolle spielen. Insbesondere die Möglichkeit der Beteiligung extrinsischer Stapelfehler wurde in dieser Arbeit aufgezeigt. Insgesamt beeinflussen somit Partialversetzungen, die Stapelfehler aufziehen und sonstige Ver-

setzungsreaktionen, die zu Stapelfehlern oder immobilen Anordnungen führen, die  $T_1$ -Bildung.

Versetzungen wirken als Senken für gelöste Legierungselemente. Durch eine damit verbundene Reduzierung der Stapelfehlerenergie wird die dortige  $T_1$ -Nukleation zusätzlich begünstigt.

In einigen Veröffentlichungen wurde die Existenz von Mg/Cu-Precursor-Phasen detailliert diskutiert [103, 104]. Im Rahmen dieser Arbeit konnten keine Hinweise auf einen Keimbildungsmechanismus unter Beteiligung von Precursor-Phasen gefunden werden. Die Existenz entsprechender Phasen kann nicht widerlegt werden, es wird jedoch vermutet, dass der in der Literatur beschriebene starke Einfluss der Legierungselemente Silber und Magnesium von einer Reduzierung der Stapelfehlerenergie durch diese Elemente herrührt.

## 7.2 Weiterführende Experimente

Im Rahmen der in Kapitel 6.2 beschriebenen Experimente war die genaue Orientierung der Körner während der TEM-Messungen zeitaufwendig, daher wurden nur drei Körner pro thermischen Zustand analysiert. Eine leichte Abweichung der Kornorientierung von der Zonenachse ließe aber dennoch eine Bestimmung der Ausscheidungsanzahl zu. Durch eine größere Anzahl an Messwerten könnte so die Streuung der Ausscheidungen pro Fläche  $n_A$  bestimmt werden.

Ergänzend zu den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten lassen sich durch verschiedene Messvorhaben noch tiefergehende Erkenntnisse zur Nukleation in AA2195 gewinnen. Von vorrangigem Interesse sind hier die frühen Stadien der  $T_1$ -Bildung.

Mittels STEM-Hochauflösungsaufnahmen zum Zeitpunkt der GP-Zonen-Auflösung kann deren Einfluss auf die Nukleation der härtenden Phasen genauer analysiert werden. Von besonderem Interesse ist dabei eine Erhaltung des Phasenkontrastes im DF-STEM, beispielsweise durch die Verwendung eines in annulare Segmente unterteilten HAADF-Detektors. Auf diese Weise wird eine Darstellung der atomaren Segregation unter gleichzeitiger Abbildung der

Versetzungen möglich. Aufschluss über beteiligte Atomsorten geben EELS-Messungen, die parallel zur DF-Messung durchgeführt werden können.

Als weiteren Ansatz zur Analyse der Versetzungen wird eine Identifizierung der Burgers-Vektoren vorgeschlagen. Mittels weak-beam DF-TEM lassen sich diese anhand des Beugungskontrastes der Versetzung (unter Kenntnis des reziproken Gittervektors) bestimmen. Experimentell muss hierbei eine exakte Positionierung der Objektivblende des Instruments möglich sein. Durch die weak-beam Methode lassen sich auch die an der Nukleation beteiligten Stapelfehler darstellen. Dies ist mit den beiden am Institut für Physik vorhandenen Jeol TEMs nur mit Einschränkungen möglich.



# Literaturverzeichnis

- [1] HORNBOGEN, Erhard: Hundred Years of Precipitation Hardening. In: *Journal of Light Metals* 1 (2001), Nr. 2, S. 127–132
- [2] POLMEAR, I. J.: Aluminium Alloys - A Century of Age Hardening. In: *Materials Forum* 28 (2004), 1–14
- [3] WILM, Alfred: Physikalisch-Metallurgische Untersuchungen über magnesiumhaltige Aluminiumlegierungen. In: *Metallurgie* 8 (1911), S. 225–227
- [4] WILM, Alfred: *Verfahren zum Veredeln von magnesiumhaltigen Aluminiumlegierungen. Patentschrift.* 1909
- [5] URBAN, Klaus: Die Entwicklung des Duralumins durch Alfred Wilm vor 100 Jahren. In: *Gesellschaft Deutscher Chemiker/ Fachgruppe der Chemie* 21 (2010), S. 115–132
- [6] DUPARC, Olivier H.: Alfred Wilm and the beginnings of Duralumin. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 96 (2005), Nr. 4, S. 398–404
- [7] HAAS, Max H.: Alfred Wilm, der Erfinder des Duralumins. In: *Aluminium* 17 (1935), S. 502–507
- [8] MERICA, P. D. ; WALTENBERG, R. G. ; SCOTT, H.: The Heat Treatment Of Duralumin. In: *Journal of the Franklin Institute* 188 (1919), Nr. 4, S. 549–550
- [9] LIDE, David R. (Hrsg.): *A Century of Excellence in Measurements, Standards and Technology. A Chronicle of Selected NBS/NIST Publications, 1901-2000.* National Bureau of Standards, 2001. – 386 S.
- [10] REULEAUX, Otto: Scleron alloys. In: *J. Inst. Metall.* 33 (1924), S. 346

- [11] PRASAD, N. E. ; GOKHALE, Amol A. ; WANHILL, R. J. H.: Historical Development and Present Status of Al-Li Alloys. In: *Aluminum-Lithium Alloys: Processing, Properties and Applications*. Elsevier, 2014, Kapitel 1, S. 3–26
- [12] LE BARON, Arnold: *LeBaron. Patentschrift*. 1945
- [13] STARKE JR., E. A. ; STALEY, J. T.: Application of modern Aluminum Alloys to Aircraft. In: *Progress in Aerospace Sciences* 32 (1996), Nr. 95, S. 131–172
- [14] PRASAD, N. E. ; GOKHALE, Amol A. ; WANHILL, R. J. H. ; MERKEN, S. (Hrsg.) ; FREELAND, J. (Hrsg.): *Aluminum-Lithium Alloys: Processing, Properties and Applications*. Elsevier, 2014. – 571 S. – ISBN 978–0–12–401698–9
- [15] STARKE, E. A. ; PALMER, T. H. ; SANDERS, I. G.: New Approaches to Alloy Development in the Al-Li System. In: *JOM: The Journal of The Minerals, Metals and Materials Society* 33 (1981), Nr. 8, S. 24–33
- [16] Super Lightweight External Tank. In: *NASA Facts* (2005)
- [17] HAASEN, Peter: *Physikalische Metallkunde*. 3. Auflage. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1994. – 374 S. – ISBN 978–3–642–87849–7
- [18] KITTEL, Charles: *Einführung in die Festkörperphysik*. 14. Aufl. München, Wien : Oldenbourg Verlag, 2006. – 754 S. – ISBN 3–486–57723–9
- [19] NABARRO, F.R.N.: The strains produced by precipitation in alloys. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 175 (1940), Nr. 963, S. 519–538
- [20] KRÖNER, Ekkehart: Die Versetzung als elementare Eigenspannungsquelle. In: *Zeitschrift für Naturforschung - Section A Journal of Physical Sciences* 11 (1956), Nr. 12, S. 969–985
- [21] HORNBOGEN, Erhard ; WARLIMONT, Hans: *Metalle - Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen*. 5. Auflage. Berlin, Heidelberg, New York : Springer, 2006. – 383 S. – ISBN 978–3–540–34010–2

- [22] COTTRELL, A.H. ; BILBY, B.A.: Dislocation Theory of Yielding and Strain Ageing of Iron. In: *Proceedings of the Physical Society. Section A* 62 (1949), Nr. 1, S. 49–62
- [23] GOTTSTEIN, Günther: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. 3. Auflage. Springer-Verlag, 2007. – 489 S. – ISBN 978-3-540-71104-9
- [24] SUZUKI, Hideji: Chemical Interaction of Solute Atoms with Dislocations. In: *Science Reports of the Research Institutes Tohoku University, Series A* (1952), Nr. 4, S. 455–463
- [25] SUZUKI, Hideji: Segregation of Solute Atoms to Stacking Faults. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 17 (1962), Nr. 2, S. 322–325
- [26] KUHLMANN-WILSDORF, Doris: The Relative Energies of Intrinsic and Extrinsic Stacking Faults and the Influence of the Suzuki Effect Thereon. In: *Philosophical Magazine* 11 (1965), Nr. 111, S. 633–636
- [27] RIOJA, Roberto J.: Fabrication methods to manufacture isotropic Al-Li alloys and products for space and aerospace applications. In: *Materials Science and Engineering: A* 257 (1998), Nr. 1, S. 100–107
- [28] RODGERS, B. I. ; PRANGNELL, P. B.: Quantification of the influence of increased pre-stretching on microstructure-strength relationships in the Al-Cu-Li alloy AA2195. In: *Acta Materialia* 108 (2016), S. 55–67
- [29] GANGLOFF, Richard P. ; STONER, Glenn E. ; SWANSON, Robert E.: Environment Assisted Degradation Mechanism In Aluminum-Lithium Alloys / NASA Langley Research Center; NASA National Aeronautics and Space Administration. Charlottesville, 1988. – Forschungsbericht. – 227 S.
- [30] PRASAD, N. E. ; KAMAT, S. V. ; MALAKONDAIAH, G. ; KUTUMBARAO, V. V.: Fracture toughness of quaternary Al-Li-Cu-Mg alloy under mode I, mode II, and mode III loading conditions. In: *Metallurgical Transactions A* 25 (1994), Nr. 11
- [31] PRASAD, N. E. ; GOKHALE, A. A. ; RAO, P. R.: Mechanical behaviour of aluminium-lithium alloys. 28 (2003), Nr. April, S. 209–246

- [32] RIOJA, Roberto J. ; LIU, John: The evolution of Al-Li base products for aerospace and space applications. In: *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* 43 (2012), Nr. 9, S. 3325–3337
- [33] MIZERA, Jarosław ; DRIVER, Julian H. ; JEZIEŃSKA, Elzbieta ; KURZYDŁOWSKI, Krzysztof J.: Studies of the relationship between the microstructure and anisotropy of the plastic properties of industrial aluminum-lithium alloys. In: *Materials Science and Engineering A* 212 (1996), Nr. 1, S. 94–101
- [34] STARINK, Marco J. ; GREGSON, Peter J.: Thermodynamics and Precipitation in 8090 (Al-Li-Cu-Mg-Zr) Alloys Studied by DSC and TEM. In: *Materials Science Forum* 217-222 (1996), S. 673–678
- [35] GREGSON, P. J. ; FLOWER, H. M.: delta' precipitation in Al-Li-Mg-Cu-Zr alloys. In: *Journal of materials science letters* 3 (1984), Nr. 9, S. 829–834
- [36] GREGSON, P. J. ; FLOWER, H. M.: Microstructural control of toughness in aluminium-lithium alloys. In: *Acta Metallurgica* 33 (1985), Nr. 3, S. 527–537
- [37] RIOJA, Roberto J.: Development of 8090 Sheet for Fuselage Applications / Alcoa Technical Center Internal Reports, Alcoa Center. 1991. – Forschungsbericht
- [38] PRASAD, N. E. ; GOKHALE, A. A. ; RAO, P. R.: Mechanical Behaviour of Aluminium Alloys Containing Lithium. In: *Sadhana* 28 (2003), Nr. 1-2, S. 209–246
- [39] *MatWeb - Material Property Data*. <http://www.matweb.com/>
- [40] CHEN, P. S. ; STANTON, W. P.: Cryogenic Fracture Toughness Improvement for the Super Lightweight Tank's Main Structural Alloy / Marshall Space Flight Center; NASA National Aeronautics and Space Administration. 2002. – Forschungsbericht. – 20 S.
- [41] CHEN, P. S. ; STANTON, W. P.: A New Aging Treatment for Improving Cryogenic Toughness of the Main Structural Alloy of the Super Light-

- weight Tank / Marshall Space Flight Center; NASA National Aeronautics and Space Administration. Alabama, 1996. – Forschungsbericht. – 20 S.
- [42] CHEN, P. S. ; KURUVILLA, A. K. ; MALONE, T. W. ; STANTON, W. P.: The Effects of Artificial Aging on the Microstructure and Fracture Toughness of Al-Cu-Li Alloy 2195. In: *Journal of Materials Engineering and Performance* 7 (1998), Nr. 5, S. 682–690
- [43] NAYAN, Niraj ; MURTY, S. V. S. N. ; JHA, Abhay K. ; PANT, Bhanu ; SHARMA, S. C. ; GEORGE, Koshy M. ; SASTRY, G. V. S.: Mechanical properties of aluminium-copper-lithium alloy AA2195 at cryogenic temperatures. In: *Materials and Design* 58 (2014), S. 445–450
- [44] ZHENG, Ziqiao ; HUANG, Biping: Effect of heat treatments on tensile properties and microstructure of 2195 alloy. In: *Journal of Central South University of Technology* 5 (1998), Nr. 1, S. 14–17
- [45] WANG, Z. M. ; SHENOY, R. N.: Microstructural Characterization of Aluminium-Lithium Alloys 1460 and 2195 / Langley Research Center; NASA National Aeronautics and Space Administration. Hampton, 1998. – Forschungsbericht. – 46 S.
- [46] KIM, Jae-Hee ; JEUN, Jeong-Hoon ; CHUN, Hyun-Jin ; LEE, Ye R. ; YOO, Joon-Tae ; YOON, Jong-Hoon ; LEE, Ho-Sung: Effect of precipitates on mechanical properties of AA2195. In: *Journal of Alloys and Compounds* 669 (2016), S. 187–198
- [47] GDA-GESAMTVERBAND DER ALUMINIUMINDUSTRIE E.V.: *Wärmebehandlung von Aluminiumlegierungen*. 2007 (Merkblatt W7). – 28 S. – ISBN 978-3-937171-19-7
- [48] CHEN, Jianqiang ; MADI, Jazid ; MORGENEYER, Thilo F. ; BESSON, Jacques: Plastic flow and ductile rupture of a 2198 Al-Cu-Li aluminum alloy. In: *Computational Materials Science* 50 (2011), Nr. 4, S. 1355–1371
- [49] KUMAR, K. S. ; BROWN, S. A. ; PICKENS, J. R.: Microstructural evolution during aging of an Al-Cu-Li-Ag-Mg-Zr alloy. In: *Acta Materialia* 44 (1996), Nr. 5, S. 1899–1915

- [50] HUANG, B. P. ; ZHENG, Z. Q. ; YIN, D. F. ; MO, Z. M.: Effect of Trace Ag and Mg Additions on Mechanical Properties and Microstructures of 2195 Alloy. In: *Materials Science Forum* 217-222 (1996), S. 1239–1244
- [51] OHMORI, Yasuya ; ITO, Sadayoshi ; NAKAI, Kiyomichi: Aging Behavior of an Al-Li-Cu-Mg-Zr Alloy. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 30A (1999), Nr. 3, S. 741–749
- [52] GHOSH, K. S. ; DAS, K. ; CHATTERJEE, U. K.: Calorimetric studies of 8090 and 1441 Al-Li-Cu-Mg-Zr alloys of conventional and retrogressed and reaged tempers. In: *Journal of Materials Science* 42 (2007), Nr. 12, S. 4276–4290
- [53] BENJAMIN, J. S.: Advanced Aluminum Aerospace Alloys in the USA - An Overview. In: *Key Engineering Materials* 77-78 (1992), S. 81–90
- [54] AHMADI, S. ; ARABI, H. ; SHOKUH FAR, A.: Formation mechanisms of precipitates in an Al-Cu-Li-Zr alloy and their effects on strength and electrical resistance of the alloy. In: *Journal of Alloys and Compounds* 484 (2009), Nr. 1-2, S. 90–94
- [55] SILCOCK, J. M.: The Structural Ageing Characteristics of Aluminium-Copper-Lithium Alloys. In: *J. Inst. Metals* 88 (1960), S. 357–364
- [56] KULKARNI, G. J. ; BANERJEE, D. ; RAMACHANDRAN, T. R.: Physical metallurgy of aluminium-lithium alloys. In: *Bulletin of Materials Science* 12 (1989), Nr. 3, 4, S. 325–340
- [57] NOBLE, B. ; THOMPSON, G. E.: Precipitation Characteristics of Aluminium-Lithium Alloys. In: *Metal Science Journal* 5 (1971), Nr. 1, S. 114–120
- [58] FRIAUF, James B.: The crystal structures of two intermetallic compounds. In: *Journal of the American Chemical Society* 49 (1927), Nr. 12, S. 3107–3114
- [59] MEETSMA, A. ; DE BOER, J. L. ; VAN SMAALEN, S.: Refinement of the Crystal Structure of Tetragonal Al<sub>2</sub>Cu. In: *Journal of Solid State Chemistry* 83 (1989), Nr. 2, S. 370–372

- [60] WANG, S. C. ; STARINK, M. J.: Precipitates and intermetallic phases in precipitation hardening Al-Cu-Mg-(Li) based alloys. 50 (2005), Nr. 4, 193–215
- [61] SILCOCK, J. M. ; HEAL, T. J. ; HARDY, H. K.: Structural aging characteristics of binary aluminium-copper-alloys. In: *J. Inst. Metals* 82 (1954)
- [62] SILCOCK, J. M. ; HEAL, T. J.: The  $\theta'$  structure in aluminium-copper alloys. In: *Acta Crystallographica* 9 (1956), Nr. 8, S. 680–680
- [63] ZHANG, L.C. ; HE, A.Q. ; YE, H.Q.: Defect structures and structural relationships of the Z and T phases in an Al-Li-Cu-Mg alloy. In: *Scripta Metallurgica et Materialia* 30 (1994), Nr. 1, S. 63–66
- [64] PERLITZ, Harald ; WESTGREN, Arne: The Crystal Structure of  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ . In: *Ark. Kemi, Mineral. Geol.* 16 (1943), Nr. B, S. 1–5
- [65] BAGARYATSKY, Yu. A.: Structural changes on aging Al-Cu-Mg alloys. In: *Doklady Akad. Nauk SSSR* 87 (1952), S. 559
- [66] RATCHEV, P. ; VERLINDEN, B. ; DE SMET, P. ; VAN HOUTTE, P.: Precipitation Hardening of an Al-4.2wt%Mg-0.6wt%Cu Alloy. In: *Acta Metallurgica* 46 (1998), Nr. 10, S. 3523–3533
- [67] GUINIER, A.: Un nouveau type de diagrammes de rayons X. In: *Comptes Rendus Hebdomadaires Seances l'Academie Sciences* 206 (1938), S. 1641–1643
- [68] PRESTON, G. D.: Structure of Age-Hardened Aluminium-Copper Alloys. In: *Nature* 142 (1938), S. 570
- [69] CALVET, J. ; JACQUET, P. ; GUINIER, A.: sur le durcissement par vieillissement d'un alliage aluminium-cuivre. In: *Comptes Rendus Hebdomadaires Seances l'Academie Sciences* 206 (1938), S. 1972–74
- [70] HUANG, J. C. ; ARDELL, A. J.: Crystal structure and stability of  $T_1$  precipitates in Aged Al-Li-Cu Alloys. In: *Materials Science and Technology* 3 (1987), S. 176–188

- [71] CASSADA, W. A. ; SHIFLET, G. J. ; STARKE JR., E. A.: The Effect of Plastic Deformation on  $T_1$  Precipitation. In: *Journal de Physique Colloques* 48 (1987), Nr. 9, S. 397–406
- [72] HERRING, R. a. ; GAYLE, F. W. ; PICKENS, J. R.: High-resolution electron microscopy study of a high-copper variant of weldalite 049 and a high-strength Al-Cu-Ag-Mg-Zr alloy. In: *Journal of Materials Science* 28 (1993), Nr. 1, S. 69–73
- [73] HOWE, J. M. ; LEE, J. ; VASUDEVAN, A. K.: Structure and Deformation Behavior of  $T_1$  Precipitate Plates in an Al-2Li-1Cu Alloy. In: *Metallurgical Transactions A* 19 (1988), Nr. 12, S. 2911–2920
- [74] VAN SMAALEN, S. ; MEETSMA, A. ; DE BOER, J. L. ; BRONSVELD, P. M.: Refinement of the Crystal Structure of Hexagonal  $Al_2CuLi$ . In: *Journal of Solid State Chemistry* 85 (1990), Nr. 2, S. 293–298
- [75] CHEN, P. S. ; BHAT, B. N.: Time-Temperature-Precipitation Behavior in Al-Li Alloy 2195 / Marshall Space Flight Center; NASA National Aeronautics and Space Administration. Alabama, 2002. – Forschungsbericht. – 20 S.
- [76] BELOV, Nikolay A. ; ESKIN, Dmitry G. ; AKSENOV, Andrey A.: Alloys with Lithium. In: *Multicomponent Phase Diagrams: Applications for Commercial Aluminum Alloys*. Elsevier Ltd, 2005. – ISBN 0–080–44537–3, Kapitel Kapitel 8, S. 257–286
- [77] RAGHAVAN, Vinojitha: Al-Li-Zr (Aluminum-Lithium-Zirconium). In: *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 30 (2009), Nr. 6, S. 624–625
- [78] FRIDLANDER, I. N. ; ROKHLIN, L. L. ; DOBATKINA, T. V. ; NIKITINA, N. I.: Investigation of the Phase Equilibria in Aluminum Alloys Containing Lithium. In: *Nonferrous Metals And Alloys* 35 (1993), Nr. 10, S. 567–571
- [79] ARAULLO-PETERS, Vicente ; GAULT, Baptiste ; GEUSER, Frederic D. ; DESCHAMPS, Alexis ; CAIRNEY, Julie M.: Microstructural evolution during ageing of Al-Cu-Li-x alloys. In: *Acta Materialia* 66 (2014), 199–208

- [80] WANG, S. C. ; STARINK, M. J. ; GAO, N.: Precipitation hardening in Al-Cu-Mg alloys revisited. In: *Scripta Materialia* 54 (2006), Nr. 2, S. 287–291
- [81] STAAB, Torsten E. ; KLOBES, Benedikt ; KOHLBACH, Iris ; KORFF, Björn ; HAAKS, Matz ; DUDZIK, Esther ; MAIER, Karl: Atomic structure of pre-Guinier-Preston and Guinier-Preston-Bagaryatsky zones in Al-alloys. In: *Journal of Physics: Conference Series* 265 (2011), Nr. 1
- [82] YOSHIMURA, R. ; KONNO, T. J. ; ABE, E. ; HIRAGA, K.: Transmission electron microscopy study of the early stage of precipitates in aged Al-Li-Cu alloys. In: *Acta Materialia* 51 (2003), Nr. 10, S. 2891–2903
- [83] TOSTEN, M. H. ; VASUDÉVAN, A. K. ; HOWELL, P. R.: The Aging Characteristics of an Al-2PctLi-3PctCu-0.12PctZr Alloy at 190°C. In: *Metallurgical Transactions A* 19 (1988), Nr. 1, S. 51–66
- [84] FLOWER, H. M. ; GREGSON, P. J.: Solid state phase transformations in aluminium alloys containing lithium. In: *Materials Science and Technology* 3 (1987), Nr. 2, S. 81–90
- [85] PRASAD, N. E. ; GOKHALE, Amol A. ; WANHILL, R. J. H.: Quaternary Al-Li-Cu-Mg System. In: *Aluminum-Lithium Alloys: Processing, Properties, and Applications*. Elsevier, 2014, Kapitel 3, S. 79–85
- [86] RADMILOVIC, V. ; THOMAS, G. ; SHIFLET, G. J. ; STARKE, E. A. J.: On the Nucleation and Growth of Al<sub>2</sub>CuMg (S') in Al-Li-Cu-Mg and Al-Cu-Mg Alloys. In: *Scripta Metallurgica* 23 (1989), Nr. 4, S. 1141–1146
- [87] CHARAI, A. ; WALTHER, T. ; ALFONSO, C. ; ZAHRA, A.-M. ; ZAHRA, C ..: Coexistence of Clusters, GPB-Zones, S''-, S'- and S-Phases in an Al-0.9%Cu-1.4%Mg Alloy. In: *Acta Metallurgica* 48 (2000), Nr. 10, S. 2751–2764
- [88] STARKE JR., E. A. ; QUIST, W. E.: The Microstructure of Aluminum-Lithium Alloys. In: *New Light Alloys, AGARD Lecture Series* Bd. 174, 1990. – ISBN 9788578110796, S. 1–21
- [89] HARDY, H. K. ; SILCOCK, J. M.: The phase sections at 500°C and 350°C of the aluminium-rich aluminium-copper-lithium alloys. In: *J. Inst. Metall.* 84 (1956), S. 423–428

- [90] DWYER, C. ; WEYLAND, M. ; CHANG, L. Y. ; MUDDLE, B. C.: Combined electron beam imaging and ab initio modeling of T<sub>1</sub> precipitates in Al-Li-Cu alloys. In: *Applied Physics Letters* 98 (2011), Nr. 20
- [91] DONNADIEU, P. ; SHAO, Y. ; DE GEUSER, F. ; BOTTON, G. A. ; LAZAR, S. ; CHEYNET, M. ; DE BOISSIEU, M. ; DESCHAMPS, A.: Atomic structure of T<sub>1</sub> precipitates in Al-Li-Cu alloys revisited with HAADF-STEM imaging and small-angle X-ray scattering. In: *Acta Materialia* 59 (2011), Nr. 2, 462–472
- [92] HÄUSLER, Ines ; KAMACHALI, Reza D. ; HETABA, Walid ; SKROTZKI, Birgit: Thickening of T<sub>1</sub> Precipitates during Aging of a High Purity Al-4Cu-1Li-0.25Mn Alloy. In: *Materials* 12 (2018), Nr. 1
- [93] KIM, Kyoungdoc ; ZHOU, Bi C. ; WOLVERTON, C.: First-principles study of crystal structure and stability of T<sub>1</sub> precipitates in Al-Li-Cu alloys. In: *Acta Materialia* 145 (2018), 337–346
- [94] CASSADA, W. A. ; SHIFLET, G. J. ; STARKE JR., E. A.: Mechanism of Al<sub>2</sub>CuLi (T<sub>1</sub>) Nucleation and Growth. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 22 (1991), Nr. 2, 287–297
- [95] ITOH, G. ; CUI, Q. ; KANNO, M.: Effects of a small addition of magnesium and silver on the precipitation of T<sub>1</sub> phase in an Al-4%Cu-1.1%Li-0.2%Zr alloy. In: *Materials Science and Engineering: A* 211 (1996), Nr. 1-2, S. 128–137
- [96] HUANG, B. P. ; ZHENG, Z. Q.: Independent and combined roles of trace Mg and Ag additions in properties precipitation process and precipitation kinetics of Al-Cu-Li-(Mg)-(Ag)-Zr-Ti alloys. In: *Acta Materialia* 46 (1998), Nr. 12, S. 4381–4393
- [97] CASSADA, W. A. ; SHIFLET, G. J. ; STARKE JR., E. A.: The Effect of Plastic Deformation on Al<sub>2</sub>CuLi (T<sub>1</sub>) Precipitation. In: *Metallurgical Transactions A* 22A (1991), Nr. 2, S. 299–306
- [98] MUZYK, M. ; PAKIEŁA, Z. ; KURZYDŁOWSKI, K. J.: Generalized Stacking Fault Energies of Aluminum Alloys-Density Functional Theory Calculations. In: *Metals* 8 (2018), Nr. 823, S. 1–9

- [99] WANG, Xiao-Ming ; LI, Guo-Ai ; JIANG, Jian-Tang ; SHAO, Wen-Zhu ; ZHEN, Liang: Influence of Mg content on ageing precipitation behavior of Al-Cu-Li-x alloys. In: *Materials Science and Engineering A* 742 (2019), Nr. 10, S. 138–149
- [100] MURAYAMA, M. ; HONO, K.: Role of Ag and Mg on precipitation of T<sub>1</sub> phase in an Al-Cu-Li-Mg-Ag alloy. In: *Scripta Materialia* 44 (2001), Nr. 4, S. 701–706
- [101] DECREUS, B. ; DESCHAMPS, A. ; DE GEUSER, F. ; DONNADIEU, P. ; SIGLI, C. ; WEYLAND, M.: The influence of Cu/Li ratio on precipitation in Al-Cu-Li-x alloys. In: *Acta Materialia* 61 (2013), Nr. 6, 2207–2218
- [102] GUMBMAN, Eva ; LEFEBVRE, Williams ; DE GEUSER, Frederic ; SIGLI, Christophe ; DESCHAMPS, Alexis: The effect of minor solute additions on the precipitation path of an Al-Cu-Li-alloy. In: *Acta Materialia* 115 (2016), S. 104–114
- [103] GUMBMAN, Eva ; DE GEUSER, Frederic ; SIGLI, Christophe ; DESCHAMPS, Alexis: Influence of Mg, Ag and Zn minor solute additions on the precipitation kinetics and strengthening of an Al-Cu-Li alloy. In: *Acta Materialia* 133 (2017), S. 172–185
- [104] GAO, Z. ; LIU, J. Z. ; CHEN, J. H. ; DUAN, S. Y. ; LIU, Z. R. ; MING, W. Q. ; WU, C. L.: Formation mechanism of precipitate T<sub>1</sub> in AlCuLi alloys. In: *Journal of Alloys and Compounds* 624 (2015), S. 22–26
- [105] TSIVOULAS, Dimitrios: Heterogeneous Nucleation of the T<sub>1</sub> Phase on Dispersoids in Al-Cu-Li Alloys. In: *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* 46 (2015), Nr. 6, 2342–2346
- [106] HAIDER, Ferdinand: *unveröffentlichte Messung*
- [107] GAYLE, F. W. ; PICKENS, J. R. ; HEUBAUM, F. H.: Structure and Properties during Aging of an Al-Cu-Li-Ag-Mg Alloy Weldalite 049. (1990), S. 40
- [108] GAULT, B. ; DE GEUSER, F. ; BOURGEOIS, L. ; GABBLE, B. M. ; RINGER, S. P. ; MUDDLE, B. C.: Atom probe tomography and transmission

- electron microscopy characterisation of precipitation in an Al-Cu-Li-Mg-Ag alloy. In: *Ultramicroscopy* 111 (2011), Nr. 6, S. 683–689
- [109] RAMAN, K. S. ; DAS, E. S. D. ; VASU, K. I.: values of solute-vacancy binding energy in aluminum matrix. In: *Scripta Metallurgica* 4 (1970), S. 291–294
- [110] WEI, B. C. ; CHEN, C. Q. ; HUANG, Z. ; ZHANG, Y. G.: Aging behavior of Li containing Al-Zn-Mg-Cu alloys. In: *Materials Science and Engineering A* 280 (2000), S. 161–167
- [111] VAN DER VEN, A. ; CEDER, G.: Vacancies in ordered and disordered binary alloys treated with the cluster expansion. In: *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 71 (2005), Nr. 5, S. 1–7
- [112] LEE, K. H. ; LEE, Y. J. ; HIRAGA, K.: Precipitation behavior in the early stage of aging in an Al-Li-Cu-Mg-Zr-Ag (Weldalite 049) alloy. In: *Journal of Material Research* 14 (1999), Nr. 2, S. 384–389
- [113] KIM, J.-D. ; PARK, J. K.: Effect of Stretching on the Precipitation Kinetics of an Al-2.0Li-2.8Cu-0.5Mg(-0.13Zr) Alloy. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 24 (1993), Nr. 12, 2613–2621
- [114] DESCHAMPS, A. ; DECREUS, B. ; DE GEUSER, F. ; DORIN, T. ; WEYLAND, M.: The influence of precipitation on plastic deformation of Al-Cu-Li alloys. In: *Acta Materialia* 61 (2013), Nr. 11, 4010–4021
- [115] NOBLE, B. ; THOMPSON, G. E.:  $T_1$  ( $Al_2CuLi$ ) Precipitation in Aluminium-Copper-Lithium Alloys. In: *Metal Science Journal* 6 (1972), Nr. 1, S. 167–176
- [116] WILLIAMS, David B. ; CARTER, C. B.: Part 1: Basics. In: *Transmission Electron Microscopy*. 2. Auflage. New York : Springer-Verlag, 2009. – ISBN 978-0-387-76502-0, S. 1–194
- [117] WILLIAMS, David B. ; CARTER, C. B.: Part 2: Diffraction. In: *Transmission Electron Microscopy*. 2. Auflage. New York : Springer-Verlag, 2009. – ISBN 978-0-387-76502-0, Kapitel 2, S. 195–368

- [118] WILLIAMS, David B. ; CARTER, C. B.: Part 3: Imaging. In: *Transmission Electron Microscopy*. 2. Auflage. New York : Springer-Verlag, 2009. – ISBN 978-0-387-76502-0, Kapitel 3, S. 369–578
- [119] WILLIAMS, David B. ; CARTER, C. B.: Part 4: Spectrometry. In: SPRINGER-VERLAG (Hrsg.): *Transmission Electron Microscopy*. 2. Auflage. New York, 2009. – ISBN 978-0-387-76502-0, Kapitel 4, S. 579–760
- [120] ALEXANDER, Helmut ; SCHLACHETZKI, Andreas (Hrsg.) ; SCHULZ, Max (Hrsg.): *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*. Stuttgart : Teubner Verlag, 1997. – 320 S. – ISBN 978-3-519-03221-2
- [121] REIMER, Ludwig ; HAWKES, Peter W. (Hrsg.): *Transmission Electron Microscopy*. 3. Auflage. New York, Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1993. – ISBN 0-387-56849-2
- [122] BUSECK, Peter R. ; COWLEY, John M. ; EYRING, Leroy: *High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques*. 1988. – 645 S. – ISBN 0-19-504275-1
- [123] CREWE, Albert V.: Scanning Transmission Electron Microscopy. In: *Journal of Microscopy* 100 (1974), Nr. 4, S. 247–259
- [124] SHINOTSUKA, H. ; TANUMA, S. ; POWELL, C. J. ; PENN, D. R.: Calculations of electron inelastic mean free paths. X. Data for 41 elemental solids over the 50eV to 200keV range with the relativistic full Penn algorithm. In: *Surface and Interface Analysis* 47 (2015), Nr. 9, S. 871–888
- [125] HIRSCH, P. B. ; SILCOX, J. ; SMALLMAN, R. E. ; WESTMACOTT, K. H.: Dislocation loops in quenched aluminium. In: *Philosophical Magazine* 3 (1958), Nr. 32, S. 897–908
- [126] WESTMACOTT, K. H. ; BARNES, R. S. ; HULL, D. ; SMALLMAN, R. E.: Vacancy trapping in quenched aluminium alloys. In: *Philosophical Magazine* 6 (1961), Nr. 67, S. 929–935
- [127] THOMAS, G.: Quenching defects in binary aluminium alloys. In: *Philosophical Magazine* 4 (1959), Nr. 47, S. 1213–1228

- [128] GAVINI, Vikram ; BHATTACHARYA, Kaushik ; ORTIZ, Michael: Vacancy clustering and prismatic dislocation loop formation in aluminum. In: *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 76 (2007), Nr. 18, S. 1–4
- [129] VANDERWALKER, D. M.: Precipitation on dislocation in Al-Li-Cu-Mg-Zr / U.S. Army Materials Technology Laboratory. Massachusetts, 1990. – Forschungsbericht. – 8 S.
- [130] GUYOT, P.: Frank loops and helical dislocations in quenched aluminium. In: *Physica Status Solidi (a)* 5 (1971), Nr. 1, S. 95–108
- [131] RODNEY, David: Molecular dynamics simulation of screw dislocations interacting with interstitial frank loops in a model FCC crystal. In: *Acta Materialia* 52 (2004), Nr. 3, S. 607–614
- [132] VASUDÉVAN, A. K. ; FRICKE, W. G. ; MALCOLM, R. C. ; BUCCI, R. J. ; PRZYSTUPA, M. A. ; BARLAT, F.: On through thickness crystallographic texture gradient in Al-Li-Cu-Zr alloy. In: *Metallurgical Transactions A* 19 (1988), Nr. 3, S. 731–732
- [133] JATA, K. V. ; HOPKINS, A. K. ; RIOJA, R. J.: The anisotropy and texture of Al-Li alloys. In: *Materials Science Forum* 217-222 (1996), S. 647–652
- [134] ES-SAID, O. S. ; PARRISH, C. J. ; BRADBERRY, C. A. ; HASSOUN, J. Y. ; PARISH, R. A. ; NASH, A. ; SMYTHE, N. C. ; TRAN, K. N. ; RUPERTO, T. ; LEE, E. W. ; MITCHELL, D. ; VINQUIST, C.: Effect of Stretch Orientation and Rolling Orientation on the Mechanical Properties of 2195 Al-Cu-Li Alloy. In: *Journal of Materials Engineering and Performance* 20 (2011), Nr. 7, S. 1171–1179
- [135] JOHNSTON, W. M. ; DAWICKE, D. S. ; POLLOCK, W. D.: Biaxial Testing of 2195 Aluminum Lithium Alloy Using Cruciform Specimens / NASA, National Aeronautics and Space Administration. 2002. – Forschungsbericht. – 32 S.
- [136] TIAN-ZHANG, Zhao ; LONG, Jin ; YONG, Xu ; SHI-HONG, Zhang: Anisotropic yielding stress of 2198 Al-Li alloy sheet and mechanisms. In: *Materials Science and Engineering A* 771 (2020), Nr. 10, 1–7

- [137] KIM, Nack J. ; LEE, Eui W.: Effect of T<sub>1</sub> Precipitate on the Anisotropy of Al-Li Alloy 2090. In: *Acta Metallurgica Materialia* 41 (1993), Nr. 3, S. 941–948
- [138] KREISSLE, Michael: *unveröffentlichte Messung*
- [139] SPIESS, Lothar ; TEICHERT, Gerd ; SCHWARZER, Robert ; BEHNKEN, Herfried ; GENZEL, Christoph: Röntgenographische Texturanalyse. In: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Wiesbaden : Vieweg Teubner, 2009. – ISBN 978-3-8349-9434-9, S. 383–442
- [140] GABLE, B. M. ; ZHU, A. W. ; CSONTOS, A. A. ; STARKE, E. A.: The role of plastic deformation on the competitive microstructural evolution and mechanical properties of a novel Al-Li-Cu-X alloy. In: *Journal of Light Metals* 1 (2001), Nr. 1, S. 1–14
- [141] HAIDER, Ferdinand: *Materialwissenschaften II, Vorlesungsskript*. Universität Augsburg, 2017
- [142] RAHO, Azzeddine ; KADI-HANIFI, Mouhyddine: Determination du Coefficient de Diffusion du Lithium dans un Alliage Al-7,4%at.Li. In: *Annales de chimie - science des matériaux* 29 (2004), Nr. 5, S. 45–54
- [143] DU, Yong ; CHANG, Y. a. ; HUANG, Baiyun ; GONG, Weiping ; JIN, Zhanpeng ; XU, Honghui ; YUAN, Zhaohui ; LIU, Yong ; HE, Yuehui ; XIE, F. Y.: Diffusion coefficients of some solutes in fcc and liquid Al: Critical evaluation and correlation. In: *Materials Science and Engineering A* 363 (2003), Nr. 1-2, S. 140–151
- [144] STROH, A. N.: The Strength of Lomer-Cottrell Sessile Dislocations. In: *Philosophical Magazine* 1 (1956), Nr. 6, S. 489–502
- [145] NIX, W. D.: *Partial Dislocation Tutorial for FCC metals*. Stanford University, Department of Materials Science and Engineering, 2010
- [146] VERGNOL, J. F. M. ; GRILHE, J. R.: Relationship between extrinsic stacking faults and mechanical twinning in F.C.C. solid solutions with low stacking fault energy. In: *Journal de Physique* 45 (1984), Nr. 9, S. 1479–1490



**VIELE MISSVERSTÄNDNISSE ENTSTEHEN  
DADURCH, DASS EIN DANK NICHT  
AUSGESPROCHEN, SONDERN NUR  
EMPFUNDEN WIRD.**

**ERNST R. HAUSCHKA**

Ich bedanke mich herzlich bei Herrn Professor Ferdinand Haider für die engagierte Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Manfred Albrecht danke ich für seine Bereitschaft als Zweitgutachter tätig zu sein und Herrn Prof. Talaat Al-Kassab dafür, dass er mir ermöglicht hat, Messvorhaben an der KAUST Universität in Saudi Arabien durchzuführen.

Des Weiteren möchte ich mich bei jenen TEM-Nutzern bedanken, die während meiner aktiven Zeit an der Universität mit viel Engagement auch für die Instandhaltung des Jeol 2100F gesorgt haben, unter ihnen Johannes Luderschmid, Dr. Oliver Klein, Dr. Aladin Ullrich, Roland Marstatt und Dr. Christina Kunzmann. In diesem Zusammenhang gilt mein Dank auch Andreas Spörhase, Sidonie Lieber und Alexander Hupfer für ihre Tatkraft und Hilfsbereitschaft.

Zurückblickend bin ich dankbar für die vielen bereichernden Gespräche, spannenden Einblicke und schönen Begegnungen. Ich bin sehr froh, ein Teil des Teams gewesen zu sein.